

Thermoelektrische Eigenschaften dünner Schichten und Übergitterstrukturen von IV-VI- und V-VI-Verbundhalbleitern

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Angefertigt an der Hochschule-RheinMain, Rüsselsheim

Mathias Blumers
geb. in Mainz

Mainz, September 2011

Tag der mündlichen Prüfung: 29.02.2012
an der Universität Mainz

Abstract

The basic material property governing the efficiency of thermoelectric applications is the thermoelectric figure of merit $Z = S^2 \cdot \sigma / \kappa$, where S is the Seebeck-coefficient, σ is the electrical conductivity and κ the thermal conductivity. A promising concept of increasing Z by one and two dimensional quantum well superlattices (QW-SL) was introduced in the early 1990s in terms of theoretical predictions. The realization of such low dimensional systems is done by use of semiconductor compounds with different energy gaps. The ambition of the Nitherma project was to investigate the thermoelectric properties of superlattices and **Multi-Quantum-Well-structures** (MQW) made of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ and $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$, respectively. Therefore SL- and MQW-structures of this materials were grown and Z was determined by measuring of S , σ and κ parallel to the layer planes.

Aim of this thesis is the interpretation of the transport measurements (S , σ , κ) of low dimensional structures and the improvement of preparation and measurement techniques. The influence of low dimensionality on the thermal conductivity in SL- and MQW-structures was investigated by measurements on structures with different layer thicknesses. In addition, measurements of the Seebeck-coefficient were performed, also to verify the results of the participating groups.

Kurzfassung

Als ein vielversprechendes Konzept zur Erhöhung der thermoelektrischen Effizienz Z wird seit Anfang der 90er Jahre die Nutzung niederdimensionaler Systeme angesehen. Aus theoretischen Arbeiten von Hicks und Dresselhaus folgt, dass in ein und zweidimensionalen Systemen eine Erhöhung der thermoelektrischen Effizienz möglich ist, die einen Durchbruch für die Anwendung thermoelektrischer Wandler zur Folge haben könnte. Die Realisierung solcher niederdimensionaler Systeme ist in geeigneten Mehrlagenstrukturen und durch Verwendung von Halbleiterverbindungen mit unterschiedlicher Energiebandlücke möglich.

Ziel des Verbundprojektes Nitherma war es Mehrschichtsysteme mit 2-dimensionalem Transportverhalten aus thermoelektrischen Materialien ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$, $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$) herzustellen und auf die erwartete hohe thermoelektrische Effizienz zu untersuchen. Diese wurde messtechnisch durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit parallel zu den Schichtebenen (in-plane-Transporteigenschaft) ermittelt, $Z = S^2 \cdot \sigma / \kappa$.

Ziel dieser Arbeit war einerseits die Interpretation der an niederdimensionalen Strukturen ermittelten Transportmessungen, andererseits die Verbesserung der Präparations- und Messtechnik bei der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Schichten und Schichtsystemen sowie die Demonstration der Reproduzierbarkeit.

Um den Einfluß der Niederdimensionalität auf die Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln, wurden umfangreiche Messungen an unterschiedlich dimensionierten Übergitter- und **Multi-Quantum-Well**-Strukturen (MQW-Strukturen) durchgeführt. Die Verifizierung der von den Projektpartnern durchgeführten Transportmessungen wurde durch die Messung des Seebeck-Koeffizienten unterstützt. Neben der Charakterisierung durch Transportmessungen erfolgte die Bestimmung der thermoelektrischen Effizienz.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1	Theorie	9
1.1	Beschreibung der Transportgrößen in Halbleitern mittels der Boltzmann-Transporttheorie	9
1.1.1	Relaxationszeitnäherung	10
1.1.2	Darstellung der Leitungs- und Energiestromdichte sowie der kinetischen Koeffizienten für den 3-dimensionalen Fall	11
1.1.3	Berechnung der kinetischen Koeffizienten	13
1.1.4	Darstellung der Transportgrößen und der Güteziffer	15
1.1.4.1	Berechnung der Güteziffer als Funktion des Material- und des Streuparameters	19
1.2	Herleitung der kinetischen Koeffizienten für den 2-dimensionalen Fall	21
1.2.1	Darstellung der Transportgrößen und der 2D-Güteziffer	23
1.2.2.1	Berechnung der 2D-Güteziffer als Funktion des Material- und des Streuparameters	24
1.2.2	Berechnung der 2D-Güteziffer für n-Bi ₂ Te ₃ -QW-Strukturen	27
1.3	Modell von Sofo und Mahan	31
1.4	Berücksichtigung der Lage der Energieellipsoide und mehrerer Energiebänder	38
1.4.1	Berechnung der 2D-Güteziffer für eine Si-QW-Struktur	38
1.4.2	Modellberechnung für eine n-PbTe / Pb _{1-x} Eu _x Te-QW-Struktur	44
1.4.2.1	Berechnung der Transportgrößen und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ...	47
1.4.3	Einfluss verschiedener Modellbetrachtungen auf den Wert der 2D-Güteziffer	51
1.5	Thermoelektrische Güteziffer für Stapelschichten	52
1.5.1	Stapelmodell	52
2	Messung der Wärmeleitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten ..	54
2.1	Messung der Wärmeleitfähigkeit	54
2.1.1	Das 3 ω -Messprinzip	56
2.1	Stationäre Methode zur Messung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit dünner Schichten	60
2.2.1	Analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung in einem eindimensionalen Modell	61
2.2.2	Messvorgang und Messaufbau	62
2.2.3	Probleme bei der Messung mit Direktkontaktierung	64
2.2.4	Messung mit Sensorschichtsystem	68
2.2.4.1	Charakterisierung des Sensorschichtsystems	69
2.2.4.2	Auswertung der mit Sensorschichtsystem gemessenen Wärmeleitfähigkeit	71
2.2.5	Kontrollparameter	75
2.2.6	Widerstandserhöhung bei der Messung mit Direktkontaktierung	77
2.2.7	Fehlerabschätzung	81
2.2.8	Präparation	82
2.3	Seebeck-Messanordnung	84

3	IV-VI- Verbindungshalbleiter	86
3.1	Substanzübersicht	87
3.1.1	Bandstruktur	88
3.1.2	Materialeigenschaften	88
3.2	Das Kane-Modell	89
3.2.1	Streumechanismus	90
3.2.2	Seebeck-Koeffizient und Lorenz-Zahl	90
3.3	Untersuchung der Transporteigenschaften der PbTe-Schichten	93
3.3.1	Ladungsträgerbeweglichkeit	93
3.3.2	Fermi-Energie	94
3.3.3	Seebeck-Koeffizient	97
3.3.4	Leistungsfaktor	100
3.4	Untersuchung der Transporteigenschaften der PbSe-Schichten	101
3.4.1	Ladungsträgerbeweglichkeit	101
3.4.2	Fermi-Energie	101
3.4.3	Seebeck-Koeffizient	102
3.4.4	Leistungsfaktor	103
3.5	Quasi-binäre Bleisalzverbindungen	103
3.5.1	Bandstrukturparameter	103
3.5.2	Transporteigenschaften von $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ -Schichten	105
3.6	Güteziffer	107
3.7	Übergitterstrukturen	111
3.7.1	$n\text{-PbTe} / \text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen	111
3.7.1.1	Strukturelle Eigenschaften und Bandparameter	112
3.7.1.2	Transporteigenschaften well- und barriere-dotierter MQW-Strukturen	115
3.7.1.3	Transporteigenschaften höher barriere-dotierter MQW-Strukturen	121
3.7.2	Transporteigenschaften von $n\text{-PbSe} / \text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -MQW-Strukturen	125
3.7.3	2D-Güteziffer der MQW-Strukturen	127
3.7.4	Leistungsfaktor und die Güteziffer	128
3.7.5	Transporteigenschaften von PbTe-Übergittern	129
3.7.5.1	Güteziffer	132
3.7.6	Zusammenfassung	133
4	V-VI-Verbindungshalbleiter	134
4.1	Kristallstruktur	134
4.1.1	Bandstruktur und Bandlücke	136
4.1.2	Strukturparameter und Ladungsträgerkonzentration	137
4.2	Anisotropien und thermoelektrische Eigenschaften von $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$-Massivmaterial	138
4.3	Thermoelektrische Eigenschaften von Schichten	140
4.3.1	Transporteigenschaften	143
4.3.2	Fermi-Energie	144
4.4	Transporteigenschaften von $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$-Übergitterstrukturen	148
4.4.1	Güteziffer	151

5	Modelle zur Beschreibung der Gitterwärmeleitfähigkeit	153
5.1	Wärmekapazität	153
5.1.1	Gitterwärmeleitfähigkeit	155
5.2	Streueffekte	156
5.2.1	N- und U-Prozess	157
5.2.1.1	Berücksichtigung des N-Prozesses in der Beschreibung der Gitterwärmeleitfähigkeit	159
5.2.2	Streuung an Grenzflächen	162
5.2.3	Modell zur Berechnung der Gitterwärmeleitfähigkeit von Massivmaterial	162
5.3	Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit	164
5.3.1	Massivmaterial	164
5.3.2	Schichten und Übergitterstrukturen	166
5.3.2.1	Erhöhung der Umklapp-Prozesse in Übergitterstrukturen.....	166
5.3.2.2	Änderung des Frequenzspektrums in Übergitterstrukturen.....	167
5.3.2.3	Grenzflächenstreuung	172
5.3.3	Wärmetransport nach dem Modell von Majumdar.....	175
5.3.4	Berücksichtigung der Grenzflächenstreuung nach dem Modell von Chen.....	176
5.4	In-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit	178
5.4.1	Gitterwärmeleitfähigkeit einer freitragenden QW-Schicht.....	178
5.4.1.1	Berechnungen für eine Bi_2Te_3 -QW-Schicht und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.....	182
5.4.2	Berücksichtigung der Grenzflächenstreuung nach dem Modell von Chen.....	182
5.4.2.1	Gitterwärmeleitfähigkeit einer GaAs-Schicht unter Berücksichtigung rein diffuser Grenzflächenstreuung.....	189
5.4.2.2	In-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit für symmetrische GaAs / AlAs-Übergitter	192
5.4.2.3	Temperaturgang der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit für ein symmetrisches GaAs / AlAs-Übergitter	194
5.4.3	Zusammenfassung	197
6	Wärmeleitfähigkeit	198
6.1	Massivmaterial: PbTe, PbSe und quasi-binäre Verbindungen	198
6.1.1	Überblick über den bisherigen Forschungsstand	198
6.1.1.1	Übergitterstrukturen	204
6.2	Messungen an dünnen Schichten	206
6.2.1	PbTe	206
6.2.2	n-PbSe	211
6.2.3	p-PbSe	215
6.2.4	Quasi-binäre Bleisalzverbindungen	218
6.3	Messungen an MQW- und Übergitterstrukturen	221
6.3.1	Well- und barriere-dotierte n-PbTe / $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen	222
6.3.1.1	Gitterwärmeleitfähigkeit der idealen MQW-Struktur	226
6.3.2	n-PbSe / $\text{Pb}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Te}$ - und n-PbTe / $\text{Pb}_{0,92}\text{Eu}_{0,08}\text{Te}$ -MQW-Strukturen	228
6.3.3	Übergitter	231
6.3.3.1	Gitterwärmeleitfähigkeit der MQW- und Übergitterstrukturen	234
6.3.4	Dotierübergitter	236
6.3.5	Zusammenfassung	238

6.4	n-Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃	240
6.4.1	Massivmaterial	240
6.4.2	Messungen an dünnen Schichten.....	242
6.4.3	Messungen an Übergitterstrukturen.....	245
	Zusammenfassung	249
	Literaturverzeichnis	253

Einleitung

Die Erschöpfung der fossilen Energiereserven in diesem Jahrhundert wird sich nur durch kostenintensive Förderungstechnik verzögern lassen. Klimaveränderungen aufgrund fossiler Energieemissionen nehmen zu und führen schon heute zu häufiger eintretenden und breiter wirkenden Wetterkatastrophen mit wirtschaftlichen Schäden [Ant07], [San07]. Dadurch sind die Umstellung auf erneuerbare Energien, d.h. auf kontinuierlich verfügbare Energiequellen, und die Reduzierung des Energieverbrauchs durch eine konsequente Effizienzsteigerung notwendig. Mehr als 60 Prozent der verbrauchten fossilen Primärenergie werden ungenutzt als Wärme abgegeben [Kai01]. Technologien, die diese Abwärme verwerten, würden wertvolle Effizienzsteigerungen erzielen. Die Thermoelektrik kann durch die direkte Umwandlung von Wärme in Strom einen wesentlichen Beitrag dazu leisten.

Der französische Physiker Peltier entdeckte 1834 den nach ihm benannten Peltier-Effekt: Fließt ein Strom zwischen zwei verschiedenen Leitern, verursacht dieser eine Temperaturänderung an der Verbindungsstelle der beiden Leiter. Beim Seebeck-Effekt, den der deutsch-baltische Physiker Seebeck 1821 fand, herrschen umgekehrte Verhältnisse: Ein Temperaturunterschied führt zu einer veränderten Ladungsträgerverteilung im Leiter und zur Ausbildung der sogenannten Thermospannung. Der Peltier-Effekt ermöglicht es, nur mit elektrischer Energie, ohne Verwendung mechanischer Zwischenschritte Wärme gegen einen Temperaturgradienten strömen zu lassen. Umgekehrt kann durch den Seebeck-Effekt Wärme direkt in elektrische Energie überführt werden.

Thermoelektrische Bauelemente sind Wandler, die als Thermogeneratoren thermische direkt in elektrische Energie und als wärmepumpende Peltier-Kühler elektrische direkt in thermische Energie konvertieren. Traditionell werden thermoelektrische Generatoren zur Energieversorgung im Weltraum eingesetzt [Ben06]. Sonnenferne Raumsonden werden mit den sogenannten RTGs (Radioisotope Thermoelectric Generators) bestückt, die ihre benötigte Wärme aus der beim radioaktiven Zerfall von Radioisotopen frei gesetzten Energie beziehen. In zum Teil mehr als 30 Jahren störungs- und wartungsfreiem Betrieb (z.B. Pioneer 10) haben diese Generatoren ihre Langlebigkeit und Verlässlichkeit unter Beweis gestellt. Thermoelektrische Bauelemente finden auch heute schon ihren kommerziellen Einsatz, wenn es weniger um Effizienz als vielmehr um Zuverlässigkeit, geringe Größe und geringes Gewicht geht. So werden z.B. Peltier-Elemente in der Medizintechnik zur Kühlung von Laserdioden [Med09], zur Temperaturregulierung in Thermocyclern (Geräte zur Herstellung und Analyse von DNA) und in der Detektorchip-technologie verwendet.

Die thermoelektrische Energiewandlung ist eine etablierte Technologie, deren breite Nutzung im zivilen Bereich gerade ihren Anfang nimmt. Den Vorteilen wie Langlebigkeit, Geräusch- und Wartungsfreiheit standen lange Zeit ökonomische Nachteile durch das ungünstige Verhältnis von Leistungsumsatz / Gewicht und Kosten / Leistungsumsatz gegenüber. Diese Situation ist im Wesentlichen auf eine stagnierende Materialentwicklung bzw. eine stagnierende Effizienz zurückzuführen. So werden seit mehreren Jahrzehnten in thermoelektrischen Bauelementen überwiegend die gleichen Standardmaterialien (Bi_2Te_3 , PbTe, SiGe) verwendet.

Die thermoelektrische Effizienz eines Materials wird durch die Güteziffer $Z = S^2 \cdot \sigma / \kappa$ dargestellt (S: Seebeck-Koeffizient, σ : elektrische Leitfähigkeit, κ : Wärmeleitfähigkeit,). Trotz steter Weiterentwicklung und Optimierung der Standardmaterialien stagnierte die thermoelektrische Effizienz über nahezu 50 Jahre mit Massivmaterialwerten von $Z \cdot T \leq 1$ (T: Temperatur in K). Bei Temperaturdifferenzen im Bereich von 500 K wird damit ein Materialwirkungsgrad von ca. 12% erreicht, was zu Systemwirkungsgraden von max. 5% führt [Nie07]. Dies wird für eine kommerzielle Nutzung von Abwärme bisher als unwirtschaftlich angesehen, was dazu führte, dass die Thermoelektrik weitgehend auf Sonderanwendungen begrenzt blieb. Erst innerhalb der letzten fünf Jahre konnte an einigen PbTe-Verbindungen ein reproduzierbares $Z \cdot T \sim 1.5 - 2$ für den Temperaturbereich von 700 K erreicht werden [Hsu04], [Her08].

Eine obere Schranke für die Größe $Z \cdot T$ kann wegen der allgemeinen gegenläufigen Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischer Leitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration erwogen werden, siehe Abb.1. Es lässt sich aber keine thermodynamische Begründung für eine solche Schranke angeben. Deshalb ist die Suche nach neuen thermoelektrischen Materialien bzw. Konzepten zur Erhöhung der thermoelektrischen Effizienz eine unverändert aktuelle Aufgabe.

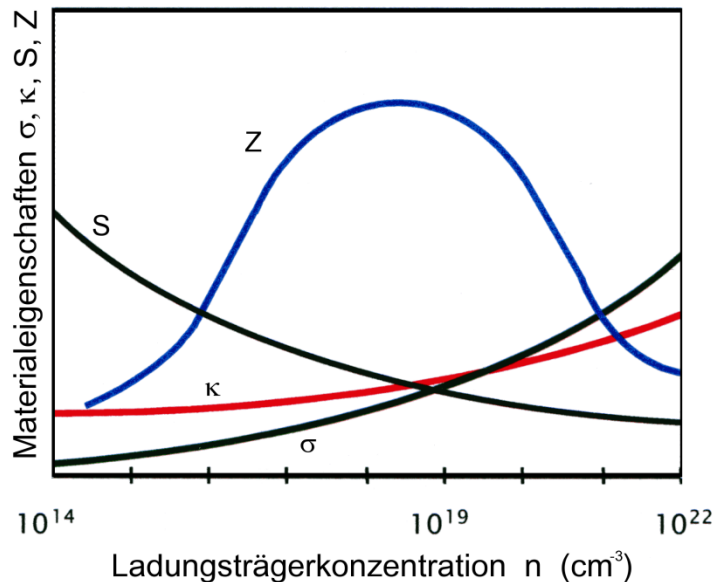


Abbildung1: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ , der Wärmeleitfähigkeit κ , des Seebeck-Koeffizienten S und der Gütezahl Z von der Ladungsträgerkonzentration n .

Ein vielversprechendes Konzept beruht auf der 1993 von Hicks und Dresselhaus vorgestellten Theorie [Hik93]. Demnach erwartet man für sehr dünne, sogenannte **Quantum-Well**-Schichten ein Ladungsträger-Confinement. In diesem Modell ergibt sich eine Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Schichtdicke. Dabei soll es prinzipiell möglich sein, zusätzlich zur Dotierung auch durch eine geeignete Wahl der Schichtdicke die thermoelektrischen Eigenschaften zu optimieren und die Effizienz zu steigern. Andere Ansätze betrachten im Gegensatz dazu periodische Anordnungen dünner kristalliner Schichten unterschiedlicher Materialkompositionen A, B. Da solche Strukturen neben der Kristallstruktur der Materialkompositionen A, B eine weitere periodische Struktur senkrecht zur Stapelrichtung aufweisen, werden sie als Übergitter bezeichnet. Im Vergleich zum äquivalenten homogenen Mischsystem erwartet man für ein Übergitter aufgrund der geringeren Störstellenstreuung eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit entlang den Schichtebenen [Yao83]. Gleichzeitig kann bei geeigneter Dimensionierung der Schichtdicke durch zusätzlich auftretende Streueffekte die Wärmeleitfähigkeit sowohl senkrecht als auch parallel zur Schichtebene reduziert werden [Lee97], [Yu95].

Eine Erhöhung der thermoelektrischen Effizienz mit Raumtemperaturwerten für $Z \cdot T$ zwischen 1.4 und 2 konnte bereits an einigen Materialkompositionen mit Übergittern festgestellt werden, z.B. an den auf Bi_2Te_3 basierenden Strukturen in [Ven96], [Ven01]. Bei diesen Ergebnissen handelt es sich überwiegend um die senkrecht zur Schichtebene gemessenen Transporteigenschaften. Allerdings sind diese Erfolge bisher auf Einzelfälle beschränkt.

Ziel des Verbundprojektes Nitherma, d.h. **niederdimensionale thermoelektrische Materialien** für Energiewandler, war es, thermoelektrische Materialien - $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$, $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ - in Form von Mehrschichten mit 2-dimensionalem Transportverhalten zu entwickeln und die für diese Strukturen erwartete hohe Effizienz der thermoelektrischen Energiewandlung nachzuweisen. Dabei ging es um Materialentwicklung und Bestimmung der thermoelektrischen Effektivität an verschiedenen Systemen - sowohl die Materialkomposition als auch die Dicke und die Gesamtanzahl der Einzelschichten betreffend - die bei unterschiedlichen Temperaturen das Optimum

ihrer thermoelektrischen Energiewandlung erreichen. Die Güteziffer musste messtechnisch bestimmt und die experimentell ermittelten Daten interpretiert werden, um die Resultate unter festkörperphysikalischen Gesichtspunkten zu verdeutlichen und eine gezielte Materialforschung zu ermöglichen. Im Mittelpunkt stand die Herstellung und Untersuchung von Schichtstrukturen, deren Wärme- und Ladungsträgertransport parallel zu den Schichtebenen (in-plane-Transporteigenschaft) erfolgt.

Während es für die Bestimmung von σ und S an niederdimensionalen Strukturen keine grundsätzlichen experimentellen Schwierigkeiten gibt, ist die Messung von κ mit erheblichen Problemen verbunden. Die verschiedenen Methoden der Wärmeleitfähigkeitsmessung beruhen i.a. auf der Bestimmung von Temperaturverteilungen beim Fluss eines definierten Wärmestromes durch die Probe. Bei dünnen Schichten auf Substraten fließt aber stets ein undefinierter, meist größerer Teil des Wärmestromes über das Substrat ab. Außerdem wird ein ebenfalls undefinierter Teil des Wärmestromes durch Strahlung an die Umgebung abgegeben. Es mussten deshalb Methoden entwickelt werden, zur möglichst exakten messtechnischen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

Ziel dieser Arbeit war einerseits die Interpretation der an niederdimensionalen Strukturen ermittelten Transportmessungen, andererseits die Verbesserung der Präparations- und Messtechnik bei der Untersuchung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit von Schichten und Schichtsystemen sowie die Demonstration der Reproduzierbarkeit. Um den Einfluß der Niederdimensionalität auf die Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln, wurden umfangreiche Messungen an unterschiedlich dimensionierten Übergitter- und **Multi-Quantum-Well**-Strukturen (MQW-Strukturen) durchgeführt. Die Verifizierung der von den Projektpartnern durchgeführten Transportmessungen wurde durch die Messung des Seebeck-Koeffizienten unterstützt. Neben der Charakterisierung durch Transportmessungen erfolgte die Bestimmung der thermoelektrischen Effizienz.

In Kapitel 1 werden ausgehend von der Boltzmann-Transportgleichung unter Verwendung der Relaxationszeitnäherung die Transportgrößen hergeleitet. Für die Güteziffer $Z_{3D} \cdot T$ ergibt sich eine Abhängigkeit von der rein materialspezifischen Größe B , in die nur charakteristische Materialparameter (Bandmasse, Ladungsträgerbeweglichkeit und Wärmeleitfähigkeit) eingehen. Die Berücksichtigung der Quantisierung einer Impulskomponente in der Beschreibung der Transportgrößen führt dann auf die von Hicks und Dresselhaus erstmalig dargestellte Formulierung der 2D-Güteziffer, hier erweitert für beliebigen Streuparameterwert. Die nach diesem Modell für eine ideale n-Bi₂Te₃-QW-Schicht berechnete Güteziffer $Z_{2D} \cdot T$ wird in ihrer Abhängigkeit zur Schichtdicke dargestellt. In weiteren Berechnungen wird der Einfluss einer endlichen Potentialtopftiefe und des Wärmebeitrags der Barrierenschicht auf die Güteziffer untersucht. Je nach Orientierung der Energieellipsoide relativ zur Stapelrichtung werden unterschiedliche Impulskomponenten quantisiert, was anhand einer Si-QW-Struktur erläutert wird. Für die in dieser Arbeit untersuchten epitaktisch auf (111)-BaF₂ gewachsenen PbTe-Übergitter führt dies zur Ausbildung von zwei Energieleitern. Abhängig von der Schichtdicke und der Ladungsträgerkonzentration prägen die unterschiedlichen Eigenschaften der longitudinalen bzw. der obigen Subbänder die Transportgrößen. Die Modellrechnungen von Casian werden mit den an n-PbTe-MQW-Strukturen experimentell ermittelten Ergebnissen verglichen. Im letzten Abschnitt wird das Stapelmodell vorgestellt, mit dem sich das Transportverhalten eines Schichtstapels beschreiben lässt. Als einfachste Näherung lässt sich damit aus den an Übergittern bzw. MQW-Strukturen bestimmten Messergebnissen das Transportverhalten einer Einzelschicht ermitteln und mit theoretischen Modellberechnungen vergleichen.

In Kapitel 2 werden die verwendeten Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten vorgestellt. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit der vom Substrat abgelösten Schichtproben erfolgt durch Einbringen einer definierten Heizleistung infolge eines Heizstromes. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit erfordert es, dass der Temperatur-

koeffizient der elektrischen Leitfähigkeit kein Vorzeichen wechselt. Diese Bedingung wird von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ nicht erfüllt, was die Entwicklung einer zusätzlichen Messmethode notwendig machte. Unter Verwendung einer $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ -Schicht, die als Heiz- und Sensorschicht dient, konnte die Wärmeleitfähigkeit auch an $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Proben ermittelt werden. Die erforderliche Probenpräparation, Reproduzierbarkeit und Fehlerabschätzung werden dargestellt.

In Kapitel 3 werden die an den $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ - und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ -Schichten durchgeführten Transportmessungen mit den von Nurnus und Beyer ermittelten Ergebnissen dargestellt und analysiert. Unter Verwendung der aus der Ladungsträgerkonzentration bestimmten Fermi-Energie wurde der Seebeck-Koeffizient für verschiedene Streuparameterwerte berechnet und mit den Messergebnissen verglichen. Mit dem daraus ermittelten Wert des Streuparameters und der Fermi-Energie lässt sich die Lorenz-Zahl bestimmen. Diese ist notwendig, um den Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit zu berechnen und damit aus der Wärmeleitfähigkeit die Gitterwärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Im zweiten Teil werden die von Beyer ermittelten Ergebnisse an MQW- und Übergitterstrukturen vorgestellt. Abhängig vom Auftreten eines Ladungsträger-Confinements werden die Transportmessungen ausgewertet und mit den Berechnungen aus Kapitel 1 bzw. mit Literaturangaben verglichen. Mit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit bestimmt sich je nach Modellbetrachtung (2- bzw. 3-dimensionales Transportverhalten) die thermoelektrische Effizienz.

In Kapitel 4 werden die Transportmessungen an $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Schichten mit den von Nurnus ermittelten Ergebnissen vorgestellt. Aus dem Temperaturgang der Ladungsträgerbeweglichkeit ergibt sich der dominante Streumechanismus. Mit bekanntem Streuparameter lässt sich aus der Analyse des Seebeck-Koeffizienten die Fermi-Energie bestimmen. Damit hat man alle zur Berechnung der Lorenz-Zahl notwendigen Größen. Nachdem die an symmetrischen Übergittern durchgeführten Transportmessungen vorgestellt wurden, wird auf die ermittelte thermoelektrische Effizienz im Vergleich zu Massivmaterial eingegangen.

Zu Beginn von **Kapitel 5** wird ausgehend von der Boltzmann-Transport-Gleichung für die Gitterwärmeleitfähigkeit eine Berechnungsformel hergeleitet. Nach der Betrachtung der in Massivmaterial wirksamen Streumechanismen wird exemplarisch die Gitterwärmeleitfähigkeit von GaAs berechnet. Die bei Reduzierung des Probenvolumens verstärkte Streuung der Phononen an den Grenzflächen wird erörtert, bevor auf die in Übergitterstrukturen zusätzlich auftretenden Effekte und die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit eingegangen wird. Für die in Kapitel 1 eingeführte ideale QW-Schicht wurde von Balandin ein Modell zur Beschreibung der Gitterwärmeleitfähigkeit vorgeschlagen [Bal98a]. Die Berechnungen für eine Bi_2Te_3 -QW-Schicht werden mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Ausgehend von der von Majumdar [Maj93] hergeleiteten Wärmeleitungsgleichung wurde von Chen unter Verwendung der Boltzmann-Gleichung eine Beschreibung der Gitterwärmeleitfähigkeit von Stapelschichten entwickelt [Che97]. Anhand der Berechnung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit eines GaAs / AlAs-Schichtstapels werden die Herleitung und die Randbedingungen dieses Modells erörtert.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse zur Wärmeleitfähigkeit an dünnen Schichten und Übergittern der untersuchten Materialkompositionen vorgestellt. Die Bestimmung der Gitterwärmeleitfähigkeit erfolgt mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz unter Verwendung der Lorenz-Zahl und der elektrischen Leitfähigkeit. Anhand der Ergebnisse wird der Einfluss charakteristischer Parameter wie Schichtdicke, Dotierprofil und Dotierstärke analysiert.

1 Theorie

1.1 Beschreibung der Transportgrößen in Halbleitern mittels der Boltzmann-Transporttheorie

Unter Transporterscheinungen oder kinetischen Erscheinungen versteht man alle physikalischen Effekte, die durch die gerichtete Bewegung von Teilchen unter Einwirkung äußerer und innerer Felder oder durch Temperaturunterschiede hervorgerufen werden. Diese Teilchen können z.B. Elektronen, Löcher, aber auch Phononen sein.

Im Weiteren werden nur stationäre Transportphänomene in Massivmaterial behandelt, d.h. es liegt ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand vor. Im Phasenraum ist ein Teilchenzustand durch die Angabe des Ortes und des Wellenzahlvektors, somit durch die Koordinaten (\vec{r}, \vec{k}) bestimmt. Die Transportphänomene sind abhängig von den besetzten Zuständen, bzw. der Verteilung der Teilchen auf die Zustände. Die kinetische Gleichung von Boltzmann stellt die Bewegungsgleichung der Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ dar und beschreibt die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion aufgrund von Kräften auf die Teilchen. Diese Kräfte lassen sich in zwei Klassen aufteilen [Kir74]:

Sogenannte 'innere Kräfte' \vec{F}_D entstehen durch Störungen der Gitterperiodizität und führen zu einer ungerichteten Teilchenbewegung. Diese Prozesse sind mit dynamischen Gesetzmäßigkeiten nicht zu erfassen und werden als Stoßprozesse behandelt. Während diese Zustandsänderungen in Zeitspannen der Größenordnung $\approx 10^{-10}$ s verursachen, bewirken die 'äußeren Kräfte' \vec{F}_A langsamere Zustandsänderungen und eine gerichtete Teilchenbewegung. Dabei sind die Ursachen makroskopische Felder, z.B. ein angelegtes elektrisches oder ein magnetisches Feld.

Unter Verwendung der Erhaltung des Phasenraumvolumens ('Liouville'scher Satz') gilt für die totale zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion:

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{\partial}{\partial t} f + (\vec{\nabla}_r f \cdot \vec{v}) + \frac{1}{\hbar} \cdot (\vec{\nabla}_k f \cdot \vec{F}) = 0 \quad (1-1)$$

Die gesamt wirkende Kraft \vec{F} lässt sich mit der Unterscheidung nach äußeren und inneren Kräften als Summe $\vec{F} = \vec{F}_A + \vec{F}_D$ darstellen. In dieser Formulierung lautet die Boltzmann-Gleichung:

$$-\frac{\partial}{\partial t} f = (\vec{\nabla}_r f \cdot \vec{v}) + \frac{1}{\hbar} \cdot (\vec{\nabla}_k f \cdot \vec{F}_A) + \frac{1}{\hbar} \cdot (\vec{\nabla}_k f \cdot \vec{F}_D) = -\left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Feld}} - \left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Stoß}} \quad (1-2)$$

Für den stationären Fall gilt $\left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Feld}} = -\left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Stoß}}$ und damit ergibt sich:

$$-\left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Feld}} \equiv (\vec{\nabla}_r f \cdot \vec{v}) + \frac{1}{\hbar} \cdot (\vec{\nabla}_k f \cdot \vec{F}_A) = -\frac{1}{\hbar} \cdot (\vec{\nabla}_k f \cdot \vec{F}_D) \equiv \left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Stoß}} \quad (1-3)$$

Mit der Übergangswahrscheinlichkeit $w(\vec{k}, \vec{k}')$ für die Streuung eines Teilchens aus dem Zustand \vec{k} in den Zustand \vec{k}' lässt sich das Stoßintegral berechnen [Kir74], [Zim92]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Stoß}} = \int_{V_k} w(\vec{k}, \vec{k}') \cdot [f(\vec{r}, \vec{k}', t) - f(\vec{r}, \vec{k}, t)] \cdot \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} \quad (1-4)$$

Damit lautet die Boltzmann-Gleichung für den stationären Fall

$$\left(\vec{\nabla}_r f \cdot \vec{v}\right)_+ + \frac{1}{\hbar} \cdot \left(\vec{\nabla}_k f \cdot \vec{F}_A\right) = \int_{V_k} w(\vec{k}, \vec{k}') \cdot \left[f(\vec{r}, \vec{k}') - f(\vec{r}, \vec{k}) \right] \cdot \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} \quad (1-5)$$

und besagt, dass im stationären Zustand die durch die Bewegung der Teilchen und die durch äußere Felder hervorgerufene Änderung der Verteilungsfunktion durch Stoßprozesse der Ladungsträger kompensiert wird.

1.1.1 Relaxationszeitnäherung

Die Berechnung der Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ vereinfacht sich, wenn das Stoßintegral mit der Methode der Relaxationszeitnäherung ausgedrückt wird [Kir74], [Zim92], [Hau97]. Die Idee dieser Näherung besteht darin, dass nach dem Ausschalten der äußeren Felder das System aus dem stationären Nichtgleichgewichtszustand durch Stoßprozesse in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt und die zeitliche Änderung dieses Prozesses proportional der Abweichung der gestörten Verteilungsfunktion von der Gleichgewichtsverteilung $f_0(\vec{r}, \vec{k})$ ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die zugehörige inverse Relaxationszeit $\tau(\vec{k})^{-1}$.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Stoß}} = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (1-6)$$

Mit dieser Näherung lässt sich das Stoßintegral durch die Relaxationszeit und die Abweichung der gestörten Verteilungsfunktion von der Gleichgewichtsverteilung beschreiben:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f\right)_{\text{Stoß}} = \int_{V_k} w(\vec{k}, \vec{k}') \cdot \left[f(\vec{r}, \vec{k}', t) - f(\vec{r}, \vec{k}, t) \right] \cdot \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (1-7)$$

Damit ergibt sich die fundamentale Gleichung zur Beschreibung der kinetischen Erscheinungen für den stationären Zustand, wenn die Stoßprozesse durch eine Relaxationszeit erfasst werden können und diese unabhängig von äußeren Feldern ist (sogenannte stationäre Boltzmann-Gleichung mit Relaxationszeitnäherung):

$$\left(\vec{\nabla}_r f \cdot \vec{v}\right)_+ + \frac{1}{\hbar} \cdot \left(\vec{\nabla}_k f \cdot \vec{F}_A\right) = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (1-8)$$

Im stationären Zustand wird die durch äußere Felder und die durch die Bewegung der Teilchen hervorgerufene Änderung der Verteilungsfunktion durch die Streuung der Ladungsträger kompensiert. Die Relaxationszeit lässt sich gemäß Gl.1-7 aus der Verteilungsfunktion ermitteln:

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} w(\vec{k}, \vec{k}') \cdot \left[\frac{f(\vec{r}, \vec{k}', t) - f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})} \right] \cdot d\vec{k}' \quad (1-9)$$

Um die stationäre Boltzmann-Gleichung zu lösen, macht man für die gesuchte Verteilungsfunktion einen Reihenansatz $f(\vec{r}, \vec{k}) = f_0(\vec{r}, \vec{k}) + f^{(1)}(\vec{r}, \vec{k}) + \text{Terme höher Ord.}$ und berücksichtigt in Gl.1-8 nur Terme bis zur ersten Ordnung.

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f_0 + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f^{(1)} + \frac{\vec{F}_A \cdot \vec{\nabla}_k f_0 + \vec{F}_A \cdot \vec{\nabla}_k f^{(1)}}{\hbar} = -\frac{f^{(1)}(\vec{r}, \vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (1-10)$$

Die Verteilungsfunktion f_0 ist hier im Weiteren die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion mit der Teilchenenergie E , der Fermi-Energie F und der Temperatur T . Die Orts- bzw. Impulsableitung der Verteilungsfunktion lässt sich durch die Ableitung der Verteilungsfunktion nach der Energie ausdrücken. Mit der Teilchengeschwindigkeit $\vec{v} = \frac{\vec{\nabla}_k E}{\hbar}$ gilt:

$$\vec{\nabla}_r f_0(\vec{r}, \vec{k}) = \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{e^{\frac{E-F}{k_B \cdot T}} + 1} \right) = -\frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \left(\vec{\nabla}_r F + (E-F) \cdot \frac{\vec{\nabla}_r T}{T} \right) \quad (1-11)$$

$$\vec{\nabla}_k f_0(\vec{r}, \vec{k}) = \vec{\nabla}_k \left(\frac{1}{e^{\frac{E-F}{k_B \cdot T}} + 1} \right) = \frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \vec{\nabla}_k E = \frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \hbar \cdot \vec{v} \quad (1-12)$$

Ein angelegtes elektrisches Feld \vec{E} wirkt auf die Elektronen mit der Kraft: $\vec{F}_A = e \cdot \vec{E} = -e \cdot \vec{\nabla} \varphi$. Unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung ($\vec{\nabla}_r f^{(1)}, \vec{\nabla}_k f^{(1)}$) ergibt sich für die Verteilungsfunktion mit den Gleichungen Gl.1-8 bis Gl.1-12:

$$\frac{f^{(1)}(\vec{r}, \vec{k})}{\tau(\vec{k})} = \frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \vec{v} \cdot \left(\vec{\nabla}_r (e \cdot \varphi + F) + (E-F) \cdot \vec{\nabla}_r \ln T \right) \quad (1-13)$$

Damit lässt sich die stationäre Verteilungsfunktion $f^{(1)}(\vec{r}, \vec{k})$ durch die einwirkende äußere Kraft F_A (hervorgerufen durch elektrisches Feld bzw. Temperaturgradienten), die Relaxationszeit und die Gleichgewichtsverteilung ausdrücken.

1.1.2 Darstellung der Leitungs- und Energiestromdichte sowie der kinetischen Koeffizienten für den 3-dimensionalen Fall

Die Erzeugung eines gerichteten Ladungsträgerstromes erfordert eine Störung der Verteilungsfunktion f_0 , d.h. das System wird aus seinem thermodynamischen Gleichgewichtszustand in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand überführt. Die Stromdichte \vec{j} und die Energiestromdichte \vec{w} ergeben sich aus der Verteilungsfunktion $f^{(1)}$ gemäß den Beziehungen [Kir74]:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v}(\vec{k}) \cdot f^{(1)}(\vec{r}, \vec{k}) \cdot d\vec{\tau}_k \quad \vec{w}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} E \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot f^{(1)}(\vec{r}, \vec{k}) \cdot d\vec{\tau}_k \quad (1-14)$$

Einsetzen von $f^{(1)}(\vec{r}, \vec{k})$ ergibt:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left(\vec{\nabla}_r (e \cdot \varphi + F) + (E-F) \cdot \vec{\nabla}_r \ln T \right) \cdot d\vec{\tau}_k \quad (1-15)$$

$$\vec{w}(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} E \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left(\vec{\nabla}_r (e \cdot \varphi + F) + (E-F) \cdot \vec{\nabla}_r \ln T \right) \cdot d\vec{\tau}_k \quad (1-16)$$

Mit der Einführung des Kinetischen Koeffizienten K_{rs} (Transportkoeffizient) und der Definition seiner richtungsabhängigen Koeffizienten K_{rs}^{ij}

$$K_{rs}^{ij} = -\frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} E^{-1} \cdot \tau(\vec{k})^s \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, \vec{k}) \cdot v_i(\vec{k}) \cdot v_j(\vec{k}) \cdot d\vec{k} \quad (1-17)$$

ergeben sich für die Stromdichte bzw. Energiestromdichte:

$$\vec{j} = e^2 \cdot K_{11} \cdot \vec{E} - e \cdot K_{11} \cdot \vec{\nabla}_r \left(\frac{F}{T} \right) \cdot T - e \cdot K_{21} \cdot \frac{\vec{\nabla}_r T}{T} \quad (1-18)$$

$$\vec{w} = e \cdot K_{21} \cdot \vec{E} - K_{21} \cdot \vec{\nabla}_r \left(\frac{F}{T} \right) \cdot T - K_{31} \cdot \frac{\vec{\nabla}_r T}{T} \quad (1-19)$$

Für den isothermen Fall und eine räumlich homogene Ladungsverteilung im Massivmaterial besteht nach Gl.1-18 die Stromdichte nur aus dem der Feldstärke \vec{E} proportionalen Anteil, dem Feld- oder Driftstrom. Die elektrische Leitfähigkeit σ ergibt sich aus dem Zusammenhang:

$$\vec{j} = e^2 \cdot K_{11} \cdot \vec{E} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (1-20)$$

Das zweite und dritte Glied in Gl.1-18 beschreibt Ströme, die durch den Gradienten der Fermi-Energie bzw. der Temperatur ausgelöst werden, d.h. sie drücken Diffusions- und thermoelektrische Ströme aus. Analog dazu bezeichnen die Terme der Energiestromdichte in Gl.1-19 den zugehörigen Energietransport. Die zur elektrischen Leitfähigkeit komplementäre Größe ist die elektronische Wärmeleitfähigkeit κ_{elek} . Im stromlosen Leiter ($\vec{j}=0$), dessen Enden sich auf unterschiedlichen Temperaturen befinden, strömen die Ladungsträger auf Grund der Thermodiffusion vom heißen zum kalten Ende. Dieser Thermodiffusionsstrom führt Wärmeenergie mit sich. Die Wärmestromdichte \vec{w} ist proportional zur elektronischen Wärmeleitfähigkeit des Leitermaterials und zum Temperaturgradienten:

$$\vec{w} = -\kappa_{elek} \cdot \vec{\nabla}_r T \quad (1-21)$$

Für den stromlosen Zustand ($\vec{j}=0$) lassen sich unter Verwendung von Gl.1-18 die Terme in Gl.1-19 umschreiben. Für die Wärmestromdichte ergibt sich:

$$\vec{w} = -\kappa_{elek} \cdot \vec{\nabla}_r T = \left(\frac{K_{21}^2}{K_{11}} - K_{31} \right) \cdot \frac{\vec{\nabla}_r T}{T} \quad (1-22)$$

Ausgehend von Gl.1-18 erhält man für den stromlosen Zustand den Zusammenhang zwischen dem Temperaturgradienten und dem hervorgerufenen elektrischen Feld, was als thermoelektrisches Feld bezeichnet wird. Ausgedrückt mit den kinetischen Koeffizienten K_{11} und K_{21} ergibt sich:

$$\vec{E} - \frac{1}{e} \cdot \vec{\nabla}_r F = \frac{1}{e \cdot T} \left(\frac{K_{21}}{K_{11}} - F \right) \cdot \vec{\nabla}_r T = S \cdot \vec{\nabla}_r T \quad (1-23)$$

Der Proportionalitätsfaktor S ist der Seebeck-Koeffizient.

Die im Weiteren behandelten physikalischen Messgrößen lassen sich in der Formulierung der kinetischen Koeffizienten folgendermaßen darstellen [Kir74]:

$$\text{Elektrische Leitfähigkeit} \quad \sigma = e^2 \cdot K_{11} \quad (1-24.a)$$

$$\text{Seebeck-Koeffizient} \quad S = \frac{1}{e \cdot T} \cdot \left(\frac{K_{21}}{K_{11}} - F \right) \quad (1-24.b)$$

$$\text{Elektronische Wärmeleitfähigkeit} \quad \kappa_{elek} = L \cdot \sigma \cdot T \quad (1-24.c)$$

$$\text{Lorenz-Zahl} \quad L = \frac{1}{(e \cdot T)^2} \left(\frac{K_{31}}{K_{11}} - \frac{K_{21}^2}{K_{11}^2} \right) \quad (1-24.d)$$

1.1.3 Berechnung der kinetischen Koeffizienten

Zur Berechnung der kinetischen Koeffizienten wird die Integration über das Phasenraumvolumen durch eine Integration über die Energiefläche ersetzt. Je nach Gestalt der Energiefläche lässt sich die effektive Masse m^* durch eine skalare Größe oder einen Tensor beschreiben. Allgemein berechnet sich der Tensor der reziproken effektiven Masse gemäß:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2}{dk^2} E \quad (1-25)$$

Für die Integration im \vec{k} -Raum kann man das Volumenelement $d\vec{\tau}_k$ durch einen Energieintervall dE und ein Energieoberflächenelement dS_E darstellen:

$$d\vec{\tau}_k = \frac{dS_E \cdot dE}{\hbar \cdot |\vec{v}(E)|} = \frac{dS_E \cdot dE}{\hbar \cdot \sqrt{\sum_{l=x}^z \frac{\hbar^2 \cdot k_l^2}{m_l^2}}} \quad (1-26)$$

Mit der Voraussetzung einer isotropen Relaxationszeit lässt sich der Integralausdruck für den kinetischen Koeffizienten K_{rs}^{ij} in Gl.1-17 umschreiben [Kir74]:

$$K_{rs}^{ij} = -\frac{1}{4 \cdot \pi^3} \int dE \cdot E^{r-1} \cdot \tau(E)^s \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0(E) \cdot \int_{S_E} \frac{v_i(E) \cdot v_j(E)}{\hbar \cdot \sqrt{\sum_{l=x}^z \frac{\hbar^2 \cdot k_l^2}{m_l^2}}} \cdot dS_E \quad (1-27)$$

Kugelförmige Energieflächen drücken sich durch gleiche Massenkomponenten $m_x = m_y = m_z$ aus und für die Dispersionsrelation ergibt sich die Darstellung:

$$E(k_x, k_y, k_z) - E_C = \hbar^2 \cdot \left(\frac{k_x^2}{2 \cdot m_x} + \frac{k_y^2}{2 \cdot m_y} + \frac{k_z^2}{2 \cdot m_z} \right) = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m^*} \cdot (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1-28)$$

Mit dem Oberflächenelement $dS_E = k^2 \cdot d\Omega$ erhält man das Oberflächenintegral zu:

$$\int_{S_E} \frac{v_i(E) \cdot v_j(E)}{\hbar \cdot |\vec{v}(E)|} dS_E = \frac{M}{m^*} \cdot k^3 \cdot \int_{S_E} \frac{k_i \cdot k_j}{k^2} d\Omega = \frac{M}{m^*} \cdot k^3 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \delta_{ij} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{M}{m^*} \cdot \left[\frac{2 \cdot m^* \cdot (E - E_c)}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \delta_{ij} \quad (1-29)$$

Der Parameter M bezeichnet die Vielfachheit der äquivalenten Energieellipsoide, v_i, v_j sind die Geschwindigkeitskomponenten in die Richtungen i sowie j und E_c ist die Energie an der Leitungsbandkante. Für kugelförmige Energieflächen ergeben sich für die kinetischen Koeffizienten skalare Größen und es gilt [Kir74]:

$$K_{rs}^{ij} = -\frac{4}{3 \cdot m^*} \cdot \delta_{ij} \cdot \int_0^\infty (E - E_c)^r \cdot \tau(E)^s \cdot N_{3D}(E) \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0(E) \cdot dE \quad (1-30)$$

Mit der effektiven Zustandsdichtemasse $m_{Dos}^* = (M^2 \cdot m_x \cdot m_y \cdot m_z)^{\frac{1}{3}}$ ergibt sich für die Zustandsdichte ohne Berücksichtigung des Spins:

$$N_{3D}(E) = \frac{1}{4 \cdot \pi^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot m_{Dos}^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \quad (1-31)$$

Für ellipsoidale Energieflächen, d.h. wenn für mindestens eine Massenkomponeute $m_i \neq m_j$ gilt, lässt sich die Energiefläche auf Kugelgestalt transformieren. Die kinetischen Koeffizienten ergeben sich dann in Abhängigkeit der Massenkomponeuten zu:

$$K_{rs}^{ij} = -\frac{4}{3 \cdot \sqrt{m_i \cdot m_j}} \cdot \delta_{ij} \cdot \int_0^\infty (E - E_c)^r \cdot \tau(E)^s \cdot N_{3D}(E) \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0(E) \cdot dE \quad (1-32)$$

Die Integrale lassen sich durch Fermi-Dirac-Integrale $F_m(\zeta_{3D})$ der Ordnung m ausdrücken. Mit den reduzierten Darstellungen der Energie $x = (E - E_c) / (k_B \cdot T)$ und der relativ zur Bandkante definierten Fermi-Energie $\zeta_{3D} = (F - E_c) / (k_B \cdot T)$ gilt:

$$F_m(\zeta_{3D}) = \int_0^\infty \frac{x^m}{e^{(x - \zeta_{3D})} + 1} dx \quad (1-33)$$

Mit dem Streuparameter p , der die Energieabhängigkeit der Relaxationszeit bezeichnet $\tau(E) = \tau_p \cdot E^p = \tau_0 (k_B \cdot T)^p \cdot x^p = \tau_{0,p} \cdot x^p$, lautet die allgemeine Darstellung des kinetischen Koeffizienten:

$$K_{r1}^{ij} = \frac{4}{3} \cdot \frac{N_c}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(r + p + \frac{1}{2} \right) \cdot (k_B \cdot T)^{r-1} \cdot \frac{\tau_{0,p}}{\sqrt{m_i \cdot m_j}} \cdot F(\zeta_{3D})_{r+p-\frac{1}{2}} \cdot \delta_{ij} \quad (1-34)$$

Dabei bezeichnet N_c die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes und ist gegeben als:

$$N_c = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (m_{Dos}^*)^{\frac{3}{2}} \quad (1-35)$$

1.1.4 Darstellung der Transportgrößen und der Gütezahl

Die Transportgrößen in x -Richtung (Komponenten $i = j = 1$) schreiben sich mit den zugehörigen kinetischen Koeffizienten als:

$$K_{11}^{11} = \left(\frac{3}{2} + p\right) \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{N_c}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\tau_{0,p}}{m_1} \cdot F_{\frac{1}{2}+p}(\zeta_{3D}) = 2 \cdot \frac{N_c}{\sqrt{\pi}} \cdot F_{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\mu_x}{e} \quad (1-36.a)$$

$$K_{21}^{11} = \left(\frac{5}{2} + p\right) \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{N_c}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\tau_{0,p}}{m_1} \cdot (k_B \cdot T) \cdot F_{\frac{3}{2}+p}(\zeta_{3D}) \quad (1-36.b)$$

$$K_{31}^{11} = \left(\frac{7}{2} + p\right) \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{N_c}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\tau_{0,p}}{m_1} \cdot (k_B \cdot T)^2 \cdot F_{\frac{5}{2}+p}(\zeta_{3D}) \quad (1-36.c)$$

Mit der vom Streuparameter abhängigen Beweglichkeit [Pau75] (hier betrachtet in x -Richtung)

$$\mu_x = \frac{2}{3} \cdot \left(p + \frac{3}{2}\right) \cdot \mu_{p,x} \cdot \frac{F_{\frac{1}{2}+p}(\zeta_{3D})}{F_{\frac{1}{2}}(\zeta_{3D})} \quad \text{mit} \quad \mu_{p,x} = \frac{\tau_{0,p} \cdot e}{m_x} \quad (1-37)$$

ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{4}{3} \cdot \left(p + \frac{3}{2}\right) \cdot e \cdot \frac{N_c}{\sqrt{\pi}} \cdot \mu_{p,x} \cdot F_{\frac{1}{2}+p} = e \cdot n \cdot \mu_x \quad (1-38.a)$$

n bezeichnet die Ladungsträgerkonzentration. Unter Berücksichtigung des Spinfreiheitsgrades gilt:

$$n = \frac{2 \cdot N_c}{\sqrt{\pi}} \cdot F_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2 \cdot \pi^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot (m_{D0}^*)^{\frac{3}{2}} \cdot F_{\frac{1}{2}} \quad (1-38.b)$$

Für den Seebeck-Koeffizienten und mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz für die Wärmeleitfähigkeit ergeben sich die Ausdrücke

$$S = -\left(\frac{k_B}{e}\right) \cdot \left(\left(\frac{\frac{5}{2} + p}{\frac{3}{2} + p}\right) \cdot \frac{F_{\frac{3}{2}+p}}{F_{\frac{1}{2}+p}} - \zeta_{3D} \right) \quad (1-38.c)$$

$$\kappa_{elek} = L \cdot \sigma \cdot T \quad (1-38.d)$$

mit der Lorenz-Zahl

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \cdot \left(\frac{\left(\frac{7}{2} + p\right) \cdot F_{\frac{5}{2}+p}}{\left(\frac{3}{2} + p\right) \cdot F_{\frac{1}{2}+p}} - \left(\frac{\left(\frac{5}{2} + p\right) \cdot F_{\frac{3}{2}+p}}{\left(\frac{3}{2} + p\right) \cdot F_{\frac{1}{2}+p}} \right)^2 \right) \quad (1-38.e)$$

Ausgehend von diesen Gleichungen lässt sich die thermoelektrische Gütezahl Z_{3D} bzw. $Z_{3D} \cdot T$

$$Z_{3D} = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa_{elek} + \kappa_{Gitter}} \quad \text{bzw.} \quad Z_{3D} \cdot T = \frac{S^2}{L + \frac{1}{T} \cdot \frac{\kappa_{Gitter}}{\sigma}} \quad (1-39)$$

als Funktion der Fermi-Integrale formulieren.

$$Z_{3D} \cdot T = \frac{\left(\frac{\left(\frac{5}{2} + p \right) \cdot F_{\frac{3}{2}+p}}{\left(\frac{3}{2} + p \right) \cdot F_{\frac{1}{2}+p}} - \zeta_{3D} \right)^2}{\frac{\left(\frac{7}{2} + p \right) \cdot F_{\frac{5}{2}+p}}{\left(\frac{3}{2} + p \right) \cdot F_{\frac{1}{2}+p}} - \frac{\left(\frac{5}{2} + p \right)^2 \cdot \left(F_{\frac{3}{2}+p} \right)^2}{\left(\frac{3}{2} + p \right)^2 \cdot \left(F_{\frac{1}{2}+p} \right)^2} + \frac{1}{\frac{3}{2} \cdot B \cdot F_{\frac{1}{2}+p}}} \quad (1-40)$$

Der Parameter B ist eine rein materialspezifische Größe, der mit der Gitterwärmeleitfähigkeit κ_{Gitter} definiert ist durch:

$$B = \frac{4}{3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot N_c \cdot \frac{k_B^2 \cdot T}{e} \cdot \frac{\mu_{p,x}}{\kappa_{Gitter}} = \frac{M}{3 \cdot \pi^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{m_x \cdot m_y \cdot m_z} \cdot \frac{k_B^2 \cdot T}{e} \cdot \frac{2}{3} \cdot (p + \frac{3}{2}) \cdot \frac{\mu_{p,x}}{\kappa_{Gitter}} \quad (1-41)$$

Für Streuparameterwert $p = 0$ ergibt sich für Gl.1-40 und Gl.1-41 der in der Literatur genannte Ausdruck [Hik93].

Der Verlauf von $Z_{3D} \cdot T$ ist als Funktion der Größe ζ_{3D} - und damit der Dotierung - für unterschiedliche Streuparameterwerte in Abb.1.1.a, Abb.1.1.b und Abb.1.1.c für verschiedene Werte des Materialparameters B gezeigt. Mit zunehmendem Materialparameter steigt der Maximalwert der Gütezahl für alle betrachteten Streuparameterwerte. Die dazu notwendige Dotierung wird geringer, was sich in den kleineren Werten von ζ_{3D} und damit kleineren Werten der Fermi-Energie ausdrückt, bei denen der Maximalwert von $Z_{3D} \cdot T$ auftritt. Für große Werte des Materialparameter ist der zum Erreichen der maximalen Gütezahl notwendige Wert ζ_{3D} für alle Streuparameterwerte nahezu gleich. Eine Erhöhung des Materialparameters bedeutet eine Zunahme der Massenkomponenten, bzw. eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit und / oder eine Erniedrigung der Gitterwärmeleitfähigkeit.

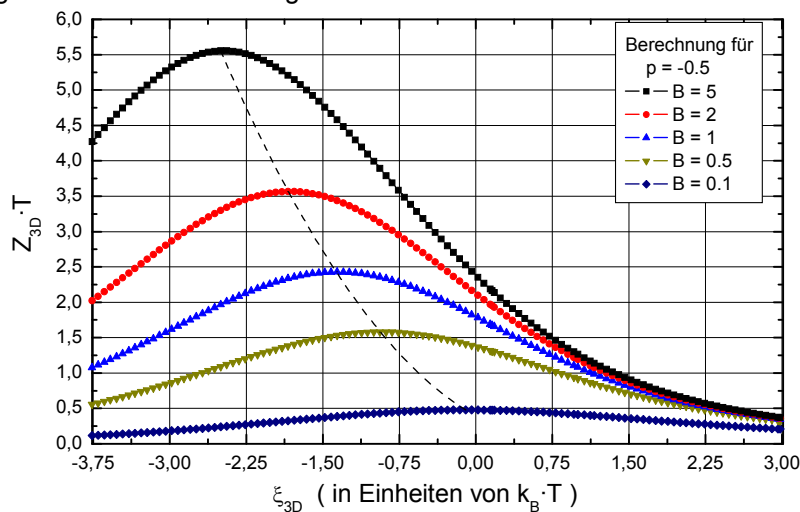


Abbildung 1.1.a: Verlauf der Größe $Z_{3D} \cdot T$ als Funktion von ζ_{3D} für Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen ($p = -0.5$). In der Legende ist der Wert des Materialparameters B angegeben. Der Verlauf der Maximalwerte der Gütezahl ist mit dargestellt.

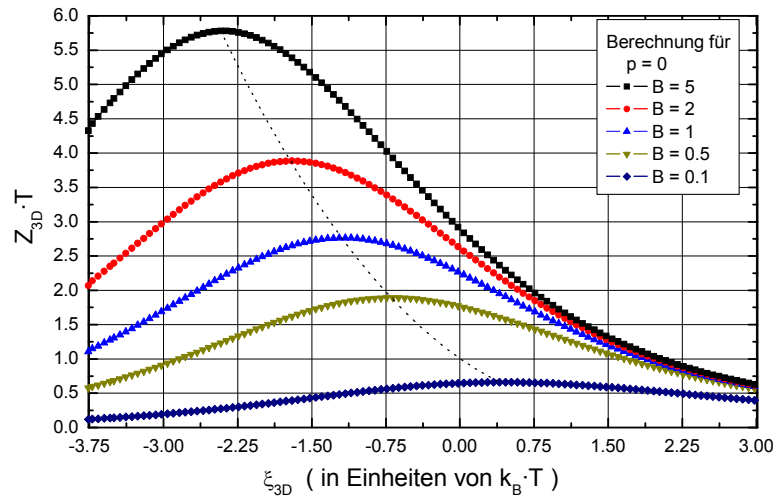


Abbildung 1.1.b: Verlauf der Größe $Z_{3D} \cdot T$ als Funktion von ζ_{3D} für Ladungsträgerstreuung an akustischen und optischen Phononen ($p = 0$). In der Legende ist der Wert des Materialparameters B angegeben. Der Verlauf der Maximalwerte der Gütefziffer ist mit dargestellt.

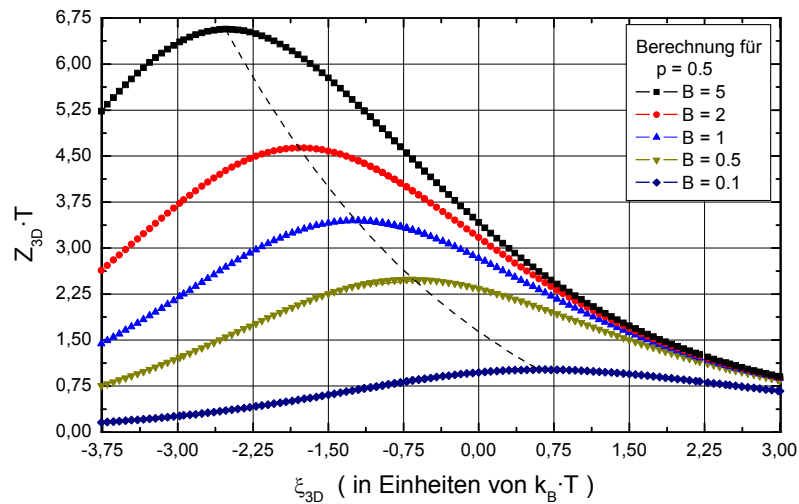


Abbildung 1.1.c: Verlauf der Größe $Z_{3D} \cdot T$ als Funktion von ζ_{3D} für Ladungsträgerstreuung an optischen Phononen ($p = 0.5$). In der Legende ist der Wert des Materialparameters B angegeben. Der Verlauf der Maximalwerte der Gütefziffer ist mit dargestellt.

Die Auswertung dieser Kurven ergibt den allgemeinen Zusammenhang zwischen ζ_{3D}^{opt} , $Z_{3D} \cdot T$ und B , siehe Abb.1.1.d und Abb.1.1.e.

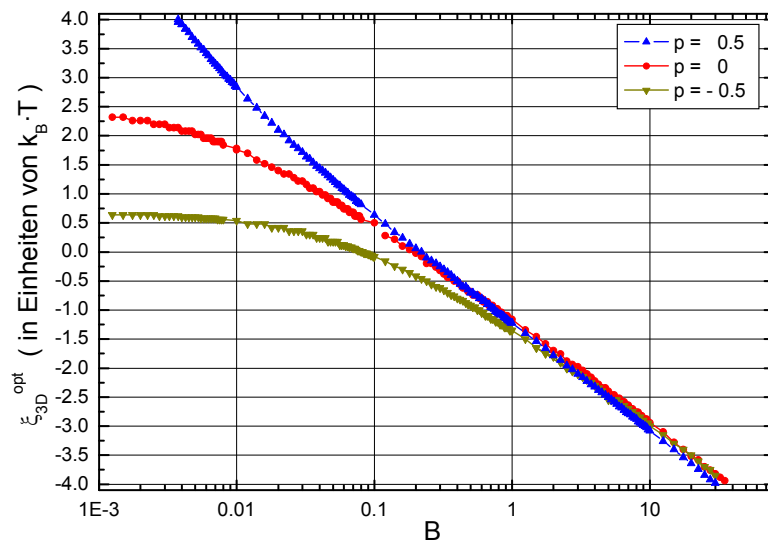


Abbildung 1.1.d: Verlauf von ζ_{3D}^{opt} als Funktion des Materialparameters für verschiedene Streuparameterwerte.

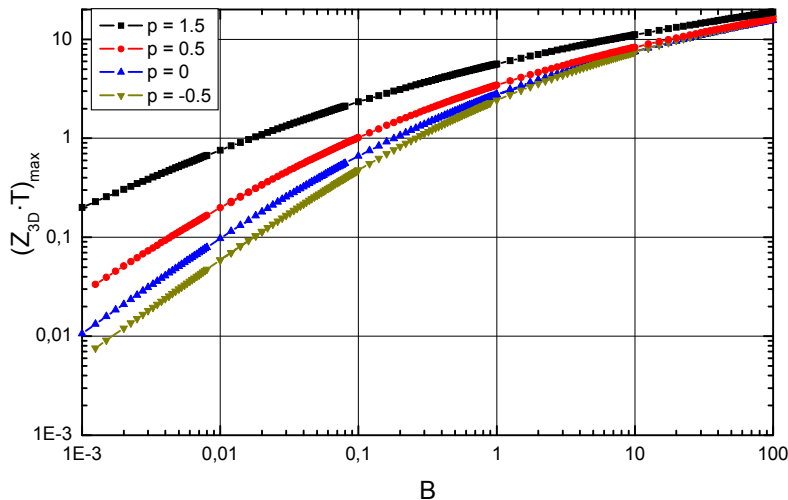


Abbildung 1.1.e: Maximalwerte der Größe $Z_{3D} \cdot T$ als Funktion des Materialparameters für verschiedene Streuparameterwerte.

Mit abnehmendem Materialparameter nimmt der zum Erreichen der maximalen Gütezahl notwendige Wert ζ_{3D}^{opt} zu und desto kleiner ist der durch Dotierung erreichbare Maximalwert der Gütezahl. Geringe Ladungsträgerbeweglichkeit und / oder eine große Gitterwärmeleitfähigkeit führt zu einem kleinen Wert des Materialparameter. Bei konstantem Materialparameter lässt sich mit steigendem Streuparameter eine größere Gütezahl feststellen.

Für n-Bi₂Te₃-Massivmaterial liegen die Raumtemperaturwerte der Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. der Gitterwärmeleitfähigkeit bei $\mu = 1200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ bzw. $1.5 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ [Hik93]. Mit den Werten der Bandmassen $m_x = 0.021 \cdot m_0$, $m_y = 0.081 \cdot m_0$ und $m_z = 0.32 \cdot m_0$ berechnet sich für Streuparameter $p = 0$ mit Gl.1-41 der Materialparameter zu $B = 0.076$. Mit diesen Werten bestimmt sich aus Abb.1.1.d für ζ_{3D}^{opt} ein Wert von 0,8 und aus Abb.1.1.e für $Z_{3D} \cdot T$ ein Wert von 0.54. Für Streuung an optischen Phononen zeigt sich mit $Z_{3D} \cdot T = 0.86$ ein höherer, für Streuung an akustischen Phononen ein kleinerer Wert von $Z_{3D} \cdot T = 0.38$. Die experimentellen Ergebnisse für $Z_{3D} \cdot T$ liegen im Bereich von 0.5 bis 0.86 [Gol86], [Row95], [Nur01].

Abb.1.2 und Abb.1.3 zeigt die nach Gl.1-38.c und Gl.1-38.e berechneten Absolutwerte des Seebeck-Koeffizienten und der Lorenz-Zahl als Funktion von ζ_{3D} .

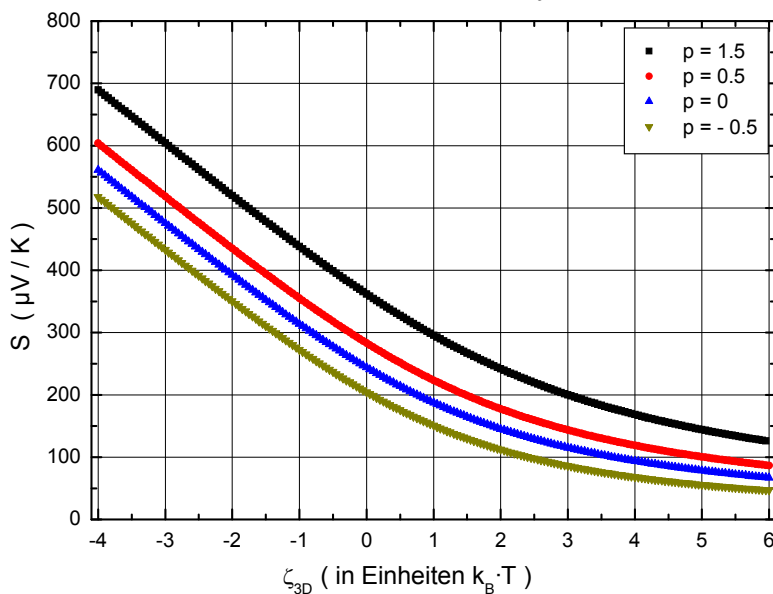


Abbildung 1.2: Absolutwerte des Seebeck-Koeffizienten als Funktion von ζ_{3D} für verschiedene Streuparameterwerte .

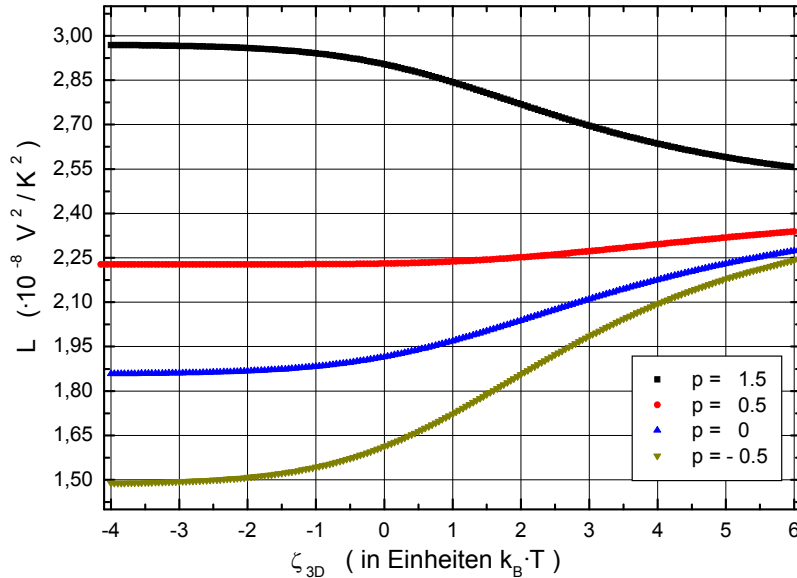


Abbildung 1.3: Lorenz-Zahl als Funktion der von ζ_{3D} für verschiedene Streuparameterwerte.

Mit zunehmendem Wert für ζ_{3D} - damit steigender Ladungsträgerkonzentration - nimmt der Seebeck-Koeffizient kontinuierlich ab, andererseits zeigt sich eine deutliche Steigerung mit zunehmendem Streuparameter. Auch für die Lorenz-Zahl lässt sich eine starke Abhängigkeit vom zugrunde liegenden Streumechanismus erkennen. Von der Ladungsträgerstreuung an akustischen Gitterschwingungen bis hin zur Streuung an optischen Gitterschwingungen steigt die Lorenz-Zahl mit zunehmendem Wert von ζ_{3D} . Demgegenüber ergibt die Streuung an Störstellen eine Abnahme der Lorenz-Zahl.

Mit zunehmender Größe der Massenkomponten nimmt nach Gl.1-35 die Zustandsdichte zu. Für zwei Materialien mit unterschiedlichen Zustandsdichten, hat das Material mit der größeren Zustandsdichte bei vorgegebener Ladungsträgerkonzentration einen kleineren Wert für ζ_{3D} und somit einen größeren Seebeck-Koeffizienten. Die Lorenz-Zahl besitzt abhängig vom Streuparameterwert nur eine geringe Abhängigkeit von ζ_{3D} . Damit lässt sich das Erreichen höherer $Z_{3D} \cdot T$ -Werte durch Materialien mit großen B-Werten erklären.

1.1.4.1 Berechnung der Gütezahl als Funktion des Material- und des Streuparameters

Zu einem gegebenen Material lässt sich mit der Kenntnis der Vielfachheit M , der effektiven Zustandsdichte, der Gitterwärmeleitfähigkeit und der Ladungsträgerbeweglichkeit der Materialparameter B berechnen. Die Gütezahl lässt sich dann durch die Größe ζ_{3D} und den Streuparameter beschreiben. Durch Variation der Fermi-Energie, welche experimentell durch Dotierung erfolgt, kann die Gütezahl optimiert werden.

Berechnungen zum Einfluss der Dotierung auf die Gütezahl wurden bereits 1959 von Chasmar und Stratton für Streuparameter $p \neq 0$ durchgeführt [Cha59]. Im Gegensatz zu dem nach Gl.1-41 definierten Materialparameter beschreibt der in [Cha59] verwendete Parameter niedrig dotiertes Material. Die Beweglichkeit wird in Abhängigkeit von μ_c , der Beweglichkeit für geringe Dotierung, dargestellt und im Materialparameter berücksichtigt. Damit lässt sich der Effekt der Dotierung auf die Beweglichkeit in der Berechnung der Gütezahl berücksichtigen. Für den Fall der Nichtentartung lässt sich das Fermi-Integral durch $F_m \approx \Gamma(m + 1) \cdot e^x$ darstellen und kann für ganzzahlige m durch die Gammafunktion $\Gamma(m + 1) = m!$ ausgedrückt werden [Pau75].

Mit $\mu_{c,x} = \frac{2}{3} \cdot \left(p + \frac{3}{2}\right) \cdot \mu_{p,x} \cdot \frac{2 \cdot (p + \frac{1}{2})!}{\sqrt{\pi}}$ schreibt sich die Beweglichkeit zu

$$\mu_x = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot (p + \frac{1}{2})!} \cdot \mu_{c,x} \cdot \frac{F_{\frac{1}{2}+p}(\zeta_{3D})}{F_{\frac{1}{2}}(\zeta_{3D})} \quad (1-42.a)$$

und mit Gl.1-38.a lässt sich die elektrische Leitfähigkeit durch die entsprechende Größe σ_0 des niedrig dotierten Materials darstellen:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{F_{\frac{1}{2}+p}}{(p + \frac{1}{2})!} \quad (1-42.b)$$

Drückt man den Materialparameter in Abhängigkeit von σ_0 aus, wird dieser unabhängig von der Größe ζ_{3D} und es gilt:

$$B = \frac{k_B^2 \cdot T}{e^2} \cdot \frac{\sigma_0}{\kappa_{Gitter}} = \frac{k_B^2 \cdot T}{e} \cdot N_c \cdot \frac{\mu_{c,x}}{\kappa_{Gitter}} \quad (1-43)$$

Für die Größe $Z_{3D} \cdot T$ ergibt sich damit die Darstellung:

$$Z_{3D} \cdot T = \frac{\left(\frac{\left(\frac{5}{2} + p \right) \cdot F_{\frac{3}{2}+p}}{\left(\frac{3}{2} + p \right) \cdot F_{\frac{1}{2}+p}} - \zeta_{3D} \right)^2}{\frac{\left(\frac{7}{2} + p \right) \cdot F_{\frac{5}{2}+p}}{\left(\frac{3}{2} + p \right) \cdot F_{\frac{1}{2}+p}} - \frac{\left(\frac{5}{2} + p \right)^2 \cdot \left(F_{\frac{3}{2}+p} \right)^2}{\left(\frac{3}{2} + p \right)^2 \cdot \left(F_{\frac{1}{2}+p} \right)^2} + \frac{(p+1/2)!}{B \cdot F_{\frac{1}{2}+p}}} \quad (1-44)$$

In dieser Formulierung erhält man die Änderung von $Z_{3D} \cdot T$ aufgrund der Dotierung gegenüber dem niedrig dotierten Ausgangsmaterial.

Die in Abb.1.4 dargestellten Berechnungen für $Z_{3D} \cdot T$ zeigen qualitativ die gleiche Abhängigkeit wie die in Abb.1.1.e, jedoch sind zu gegebenem Materialparameter die $Z_{3D} \cdot T$ -Werte kleiner.

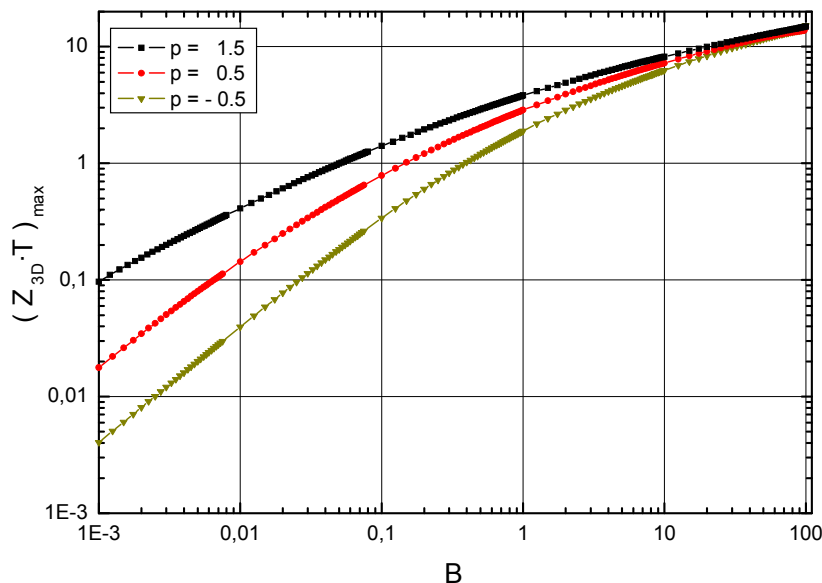


Abbildung 1.4: Maximalwerte der Größe $Z_{3D} \cdot T$ als Funktion des Materialparameters für verschiedene Werte des Streuparameters.

Für n-Bi₂Te₃ ergibt sich mit dem genannten Raumtemperaturwert der Ladungsträgerbeweglichkeit ein Materialparameter von B = 0.1. Für Streuparameter p = -0.5 bzw. 0.5 erhält man einen Z_{3D}-T-Wert von 0.36 bzw. 0.8 in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kap.1.1.4.

1.2 Herleitung der kinetischen Koeffizienten für den 2-dimensionalen Fall

Wächst man zwei kristallographisch geeignete Halbleitermaterialien A und B abwechselnd zu einem Schichtstapel auf, so entsteht eine Energiebandanordnung, die sich durch das Auftreten eines Potentialtopfes für die Ladungsträger des Materials A auszeichnet. Sind die Abmessungen der Halbleiterschichten geeignet gewählt, so werden sich die Ladungsträger in der Materialschicht A nur quasi 2-dimensional bewegen können und zwar in einer Ebene, welche senkrecht zur Wachstumsrichtung steht, im Weiteren als z-Richtung bezeichnet. In dieser sogenannten Multi-Quantumwell-Struktur ('MQW') ist die Impulskomponente k_z der Ladungsträger der Materialschicht A - des Wells - quantisiert, was zu einer Subbandstruktur des Leitungs- bzw. des Valenzbandes führt. Die damit veränderten Transporteigenschaften in der Materialschicht A werden im Folgenden in der Ebene senkrecht zur Quantisierungsrichtung betrachtet.

Die weiteren Betrachtungen gelten für den Fall, dass eine ideale Anordnung (ein Quantumwell, 'QW-Struktur') vorliegt, d.h. nur eine Schicht der Dicke a des Halbleitermaterials A mit einem Potentialtopf, der von unendlich hohen Potentialbarrieren begrenzt wird. Für die Impulskomponente k_z der Ladungsträger gilt mit der de' Broglie Beziehung:

$$p_z = \hbar \cdot k_z = \hbar \cdot \frac{\pi}{a} \cdot n \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z} \quad (1-45)$$

Für die Dispersionsrelation erhält man für den Fall ellipsoidförmige Energieflächen

$$E(k_x, k_y, k_z) - E_C = \frac{\hbar^2}{2} \cdot \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} \right) + E_n(k_z) \quad (1-46)$$

mit diskreten Energiewerten für E_n :
$$E_n = \frac{(\hbar \cdot \pi)^2}{2 \cdot m_z \cdot a^2} \cdot n^2 \quad (1-47)$$

Die Freiheit der Elektronenbewegung in der x-y-Ebene drückt sich in den zugehörigen Energieräumen durch die frei wählbaren Impulskomponenten k_x und k_y aus. Aufgrund der Potentialbarrieren ist die Komponente k_z quantisiert und auf das ganzzahlige Vielfache von π/a festgelegt. Diese Quantisierung führt zu diskreten Werten der Energie E_n . In der Formulierung der kinetischen Koeffizienten wird das Auftreten dieser Subbänder durch die modifizierte Berechnung von ζ_{2D} – Lage des Fermi-Energieniveaus relativ zur unteren Subbandkante des 2-dimensionalen Systems – berücksichtigt.

$$\zeta_{2D} = \frac{F - (E_c + E_n)}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \cdot \left(F - E_c - n^2 \cdot \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot m_z \cdot a^2} \right) = \zeta_{3D} - n^2 \cdot \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot m_z \cdot a^2} \quad (1-48)$$

Die Darstellung der kinetischen Koeffizienten in x-Richtung unter Berücksichtigung der quantisierten Impulskomponenten k_z lautet in Impulsdarstellung:

$$K_{rs}^{11} = -\frac{1}{4\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z E^{r-1} \cdot \tau(\vec{k})^s \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, \vec{k}) \cdot v_1(\vec{k})^2 \cdot \delta(k_z \pm n \cdot \frac{\pi}{a}) \quad (1-49)$$

Nach Ausführung der Integration dk_z ergibt sich:

$$K_{rs}^{11} = -\frac{n}{2 \cdot \pi^2} \cdot \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y E(k_x, k_y)^{r-1} \cdot \tau(E)^s \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0(\vec{r}, k_x, k_y) \cdot v_1(E)^2 \quad (1-50)$$

Mit der Substitution $x = \hbar \cdot k_x / \sqrt{2 \cdot m_x}$ und $y = \hbar \cdot k_y / \sqrt{2 \cdot m_x}$ transformieren sich die Energieflächen auf Kreisscheiben mit dem Radius $R(E)$. Die Berechnung der Integrale in ebenen Polarkoordinaten ergibt die allgemeine Darstellung der kinetischen Koeffizienten und man erhält die zu Gl.1-32 entsprechende Darstellung für den 2-dimensionalen Fall

$$K_{r1}^{11} = -\frac{n}{\pi \cdot \hbar^2 \cdot a} \cdot \sqrt{m_x \cdot m_y} \cdot \frac{\tau_p}{m_x} \cdot \int_{E_c}^{\infty} E^{r+p} \cdot \frac{\partial}{\partial E} f_0 \cdot dE \quad (1-51)$$

mit der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion:

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_c-E_n}{k_B \cdot T} - \zeta_{2D}} + 1} \quad (1-52)$$

Analog zum 3-dimensionalen Fall lässt sich der Integralausdruck durch ein Fermi-Dirac-Integral ausdrücken:

$$K_{r1}^{11} = (r+p) \cdot \frac{\tau_{0,p}}{m_x} \cdot (k_B \cdot T)^r \cdot \frac{n}{\pi \cdot \hbar^2 \cdot a} \cdot \sqrt{m_x \cdot m_y} \cdot F_{r+p-1}(\zeta_{2D}) \quad (1-53)$$

Mit der 2-dimensionalen Zustandsdichte des n-ten Subbandes

$$N_n^{(2D)} = \frac{n}{a} \cdot \frac{1}{\pi \cdot \hbar^2} \cdot \sqrt{m_x \cdot m_y} \quad (1-54)$$

lautet die allgemeine Darstellung des kinetischen Koeffizienten:

$$K_{r1}^{11} = (r+p) \cdot N_n^{(2D)} \cdot \frac{\tau_{0,p}}{m_x} \cdot (k_B \cdot T)^r \cdot F_{r+p-1}(\zeta_{2D}) \quad (1-55)$$

Im Vergleich zum 3-dimensionalen Fall ist hier die Zustandsdichte quantisiert, was sich durch die Abhängigkeit vom Subbandindex n zeigt. Ferner ist die Zustandsdichte von der Schichtdicke a abhängig. Somit besteht für eine QW-Schicht die Möglichkeit, die Zustandsdichte über die Schichtdicke zu variieren.

Für die Ladungsträgerkonzentration gilt unter Berücksichtigung des Beitrages des ersten Subbandniveaus ($n = 1$) und pro Energieellipsoid:

$$n_{2D} = \int N_1^{(2D)} \cdot f_0 \cdot dE = \frac{1}{\pi \cdot a} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot \sqrt{m_x \cdot m_y} \cdot F_0 \quad (1-56)$$

Mit dem Zusammenhang von Leitfähigkeit (hier in x -Richtung) und Ladungsträgerkonzentration

$$\sigma_x = e^2 \cdot K_{11}^{11} = n_{2D} \cdot e \cdot \mu_x \quad (1-57)$$

ergibt sich für die Beweglichkeit μ_x :

$$\mu_x = (1+p) \cdot \frac{\tau_{0,p} \cdot e}{m_x} \cdot \frac{F_{0+p}}{F_0} = (1+p) \cdot \mu_{p,x} \cdot \frac{F_{0+p}}{F_0} \quad (1-58)$$

1.2.1 Darstellung der Transportgrößen und der 2D-Güteziffer

Für den 2-dimensionalen Ladungsträgertransport lauten die Transportgrößen in x -Richtung:

$$\sigma_{2D} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot a} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot (m_y \cdot m_z)^{\frac{1}{2}} \cdot F_0 \cdot e \cdot \mu_x \quad (1-59.a)$$

$$S_{2D} = - \left(\frac{k_B}{e} \right) \cdot \left(\left(\frac{2+p}{1+p} \right) \cdot \frac{F_{1+p}}{F_{0+p}} - \zeta_{2D} \right) \quad (1-59.b)$$

$$\kappa_{2D,elek} = L_{2D} \cdot \sigma_{2D} \cdot T \quad (1-59.c)$$

mit der Lorenz-Zahl

$$L_{2D} = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \cdot \left(\frac{(3+p) \cdot F_{2+p}}{(1+p) \cdot F_{0+p}} - \left(\frac{(2+p) \cdot F_{1+p}}{(1+p) \cdot F_{0+p}} \right)^2 \right) \quad (1-59.d)$$

Für die Güteziffer des niederdimensionalen Systems ergibt sich

$$Z_{2D} \cdot T = \frac{\left(\frac{(2+p) \cdot F_{1+p}}{(1+p) \cdot F_{0+p}} - \zeta_{2D} \right)^2}{\frac{(3+p) \cdot F_{2+p}}{(1+p) \cdot F_{0+p}} - \left(\frac{(2+p) \cdot F_{1+p}}{(1+p) \cdot F_{0+p}} \right)^2 + \frac{1}{B_{2D} \cdot F_{0+p}}} \quad (1-60)$$

mit dem nun von der Schichtdicke abhängigen Materialparameter B_{2D} :

$$B_{2D} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot a} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot (m_x \cdot m_y)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{k_B^2 \cdot T}{e} \cdot (1+p) \cdot \frac{\mu_{p,x}}{\kappa_{Gitter}} \quad (1-61)$$

Für den Streuparameterwert 0 erhält man den in der Literatur angegebenen Ausdruck [Hik93].

In Abb.1.5 ist der Seebeck-Koeffizient S_{2D} als Funktion von ζ_{2D} für verschiedene Streuparameterwerte dargestellt. Analog zum 3-dimensionalen Fall zeigt sich mit steigendem Streuparameter eine Zunahme des Seebeck-Koeffizienten.

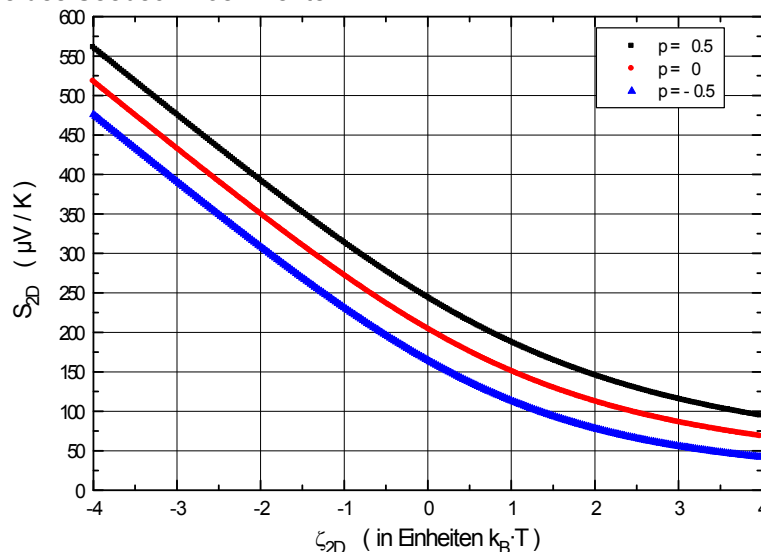


Abbildung 1.5: Betrag des Seebeck-Koeffizienten als Funktion von ζ_{2D} für verschiedene Streuparameterwerte.

Analog zur 3-dimensionalen Betrachtung wird im Weiteren der Materialparameter B_{2D} für das niedrig dotierte Schichtmaterial untersucht. Dazu wird die Beweglichkeit in Abhängigkeit von μ_c , (Ladungsträgerbeweglichkeit für den niedrig dotierten Fall) im Materialparameter berücksichtigt. Mit der Darstellung der Beweglichkeit für den niedrig dotierten Fall

$$\mu_{c,x} = (1+p) \cdot \mu_{p,x} \cdot \frac{\Gamma(1+p)}{\Gamma(1)} \quad (1-62)$$

ergibt sich für die Beweglichkeit der Ausdruck:

$$\mu_x = \mu_{c,x} \cdot \frac{\Gamma(1)}{\Gamma(1+p)} \cdot \frac{F_{0+p}}{F_0} \quad (1-63)$$

Mit dem Materialparameter B_{2D} für das niedrig dotierte Schichtmaterial lässt sich $Z_{2D} \cdot T$ gemäß Gl.1-64 berechnen:

$$Z_{2D} \cdot T = \frac{\left(\frac{(2+p) \cdot F_{1+p}}{(1+p) \cdot F_{0+p}} - \zeta_{2D} \right)^2}{\frac{(3+p) \cdot F_{2+p}}{(1+p) \cdot F_{0+p}} - \left(\frac{(2+p) \cdot F_{1+p}}{(1+p) \cdot F_{0+p}} \right)^2 + \frac{\Gamma(1+p)}{B_{2D} \cdot F_{0+p}}} \quad (1-64)$$

Für den Materialparameter B_{2D} gilt:

$$B_{2D} = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot a} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot (m_x \cdot m_y)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{k_B^2 \cdot T}{e} \cdot \frac{\mu_{c,x}}{\kappa_{Gitter}} \quad (1-65)$$

Aus der Abhängigkeit der Gütezahl von ζ_{2D} lässt sich für den 3-dimensionalen wie auch für den 2-dimensionalen Fall für jeden Materialparameter die zugehörige Probe so dotieren, dass ein Maximalwert der Gütezahl erreicht werden kann. Dieser Maximalwert ergibt sich, wenn ζ_{2D} den optimierten Wert ζ_{2D}^{opt} annimmt.

Eine weitere Möglichkeit der Steigerung der Gütezahl besteht in der Erhöhung des Materialparameters. Für anisotropes Material wählt man dazu die Kristallrichtung, in der das Verhältnis von Ladungsträgerbeweglichkeit und Gitterwärmeleitfähigkeit maximal ist.

Für den Fall des 2-dimensionalen Ladungsträgertransports ergibt sich eine weitere Variationsfreiheit, da der Materialparameter eine Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigt. Eine Verringerung der Schichtdicke bewirkt eine Erhöhung des Materialparameters und bei geeigneter Dotierung eine Steigerung der Gütezahl.

Die durchgeführten Herleitungen und Berechnungen erfolgen unter Verwendung eines Einband-Modells. Bei der Optimierung des Fermi-Energieniveaus ist deshalb darauf zu achten, dass nur das erste Subbandniveau besetzt wird.

1.2.1.1 Berechnung der 2D-Gütezahl als Funktion des Material- und des Streuparameters

Der nach Gl.1-64 berechnete Verlauf für $Z_{2D} \cdot T$ ist als Funktion von ζ_{2D} für den Fall der Ladungsträgerstreuung an akustischen Gitterschwingungen und für verschiedene Werte des Materialparameters in Abb.1.6.a dargestellt. In Abb.1.6.b und Abb.1.6.c sind die für Streuparameterwerte $p = -0.5, 0$ und 0.5 durchgeführten Berechnungen gezeigt.

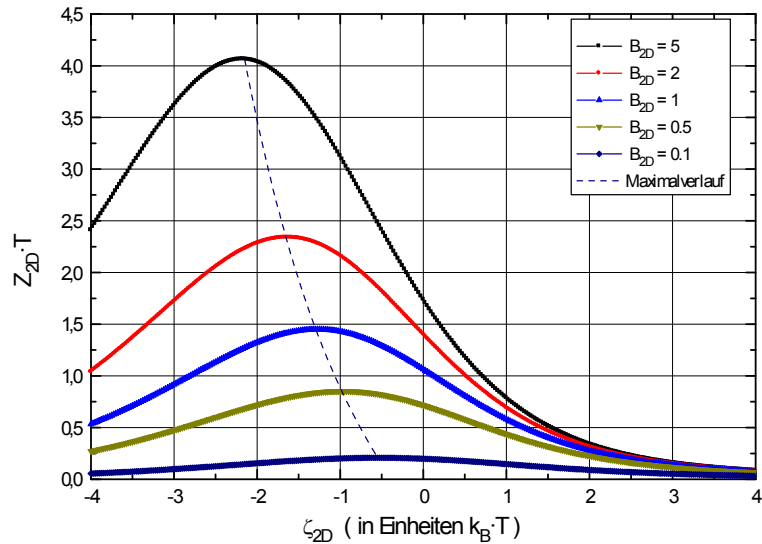


Abbildung 1.6.a: Verlauf der Gütezahl $Z_{2D} \cdot T$ als Funktion von ζ_{2D} unter Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an akustischen Gitterschwingungen ($p = -0.5$). In der Legende sind die Werte des Materialparameters B_{2D} angegeben.

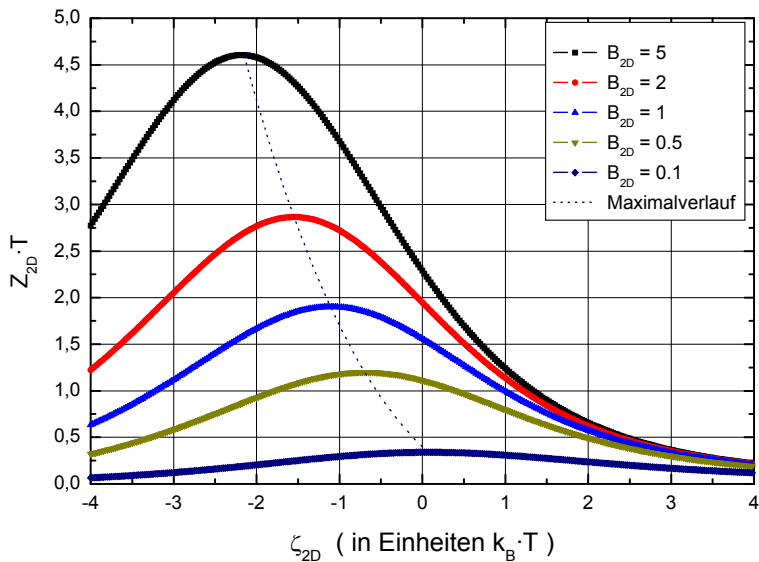


Abbildung 1.6.b: Verlauf der Gütezahl $Z_{2D} \cdot T$ als Funktion von ζ_{2D} unter Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an akustischen und optischen Gitterschwingungen ($p = 0$).

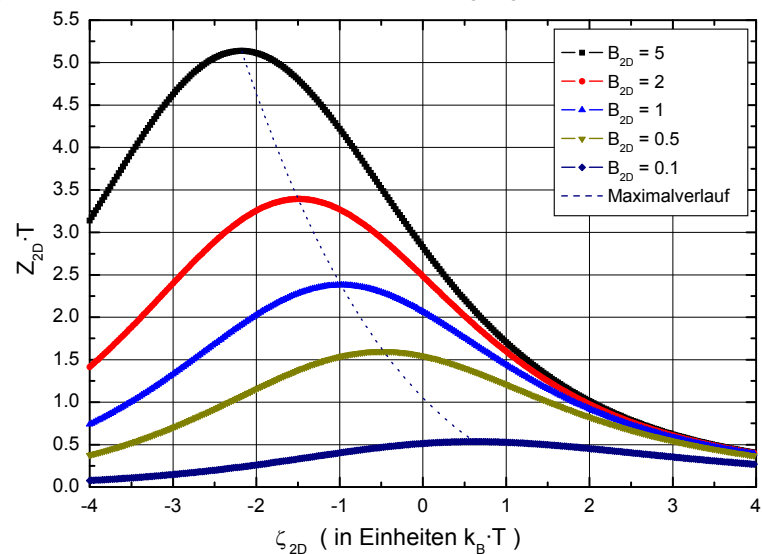


Abbildung 1.6.c: Verlauf der Gütezahl $Z_{2D} \cdot T$ als Funktion von ζ_{2D} unter Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an optischen Gitterschwingungen ($p = 0.5$).

Wie im 3-dimensionalen Fall zeigt sich auch für ein QW-System mit zunehmendem Materialparameter B_{2D} eine Steigerung des Maximalwertes für $Z_{2D} \cdot T$. Dieses Verhalten tritt für alle Streuparameterwerte auf. Bei gleichem Wert der Materialparameter $B_{2D} = B$ ist der maximal erreichbare Wert der Gütezyfer für Massivmaterial größer. In der 2-dimensionalen Darstellung hat der Materialparameter jedoch eine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Bei geeigneter Dimensionierung der Schichtdicke kann also B_{2D} größer sein und damit auch größere Werte der Gütezyfer erreichen.

Die Auswertung dieser Kurven lässt den allgemeinen Zusammenhang zwischen dem maximal erreichbaren Wert für $Z_{2D} \cdot T$ und der optimalen Dotierung bzw. dem Materialparameter B_{2D} zu gegebenem Streuparameter erkennen. In Abb.1.7 ist die Abhängigkeit von ζ_{2D}^{opt} als Funktion von B_{2D} für unterschiedliche Streuparameter gezeigt. Der Verlauf von $(Z_{2D} \cdot T)_{max}$ als Funktion des Materialparameters, dargestellt in Abb.1.8, ergibt ähnliche Kurven wie im 3-dimensionalen Fall, auch der Einfluss des Streuparameters bleibt qualitativ gleich. Zum Vergleich sind die ohne Näherung nach Gl.1-60 berechneten Werte für $(Z_{2D} \cdot T)_{max}$ mit dargestellt. Die für Streuparameter $p = 0$ durchgeführten Berechnungen stimmen mit den Literaturangaben [Hik93] überein.

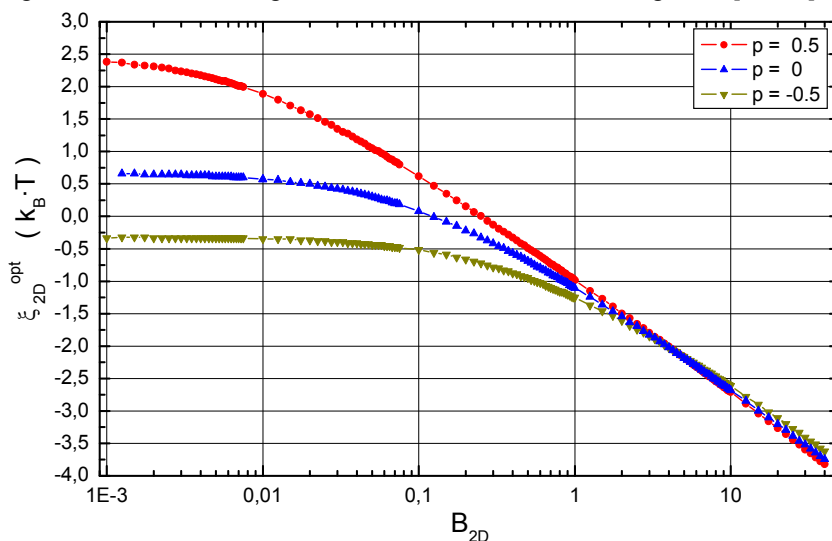


Abbildung 1.7: Optimierter Verlauf von ζ_{2D}^{opt} als Funktion des Materialparameters für verschiedene Streuparameterwerte p .

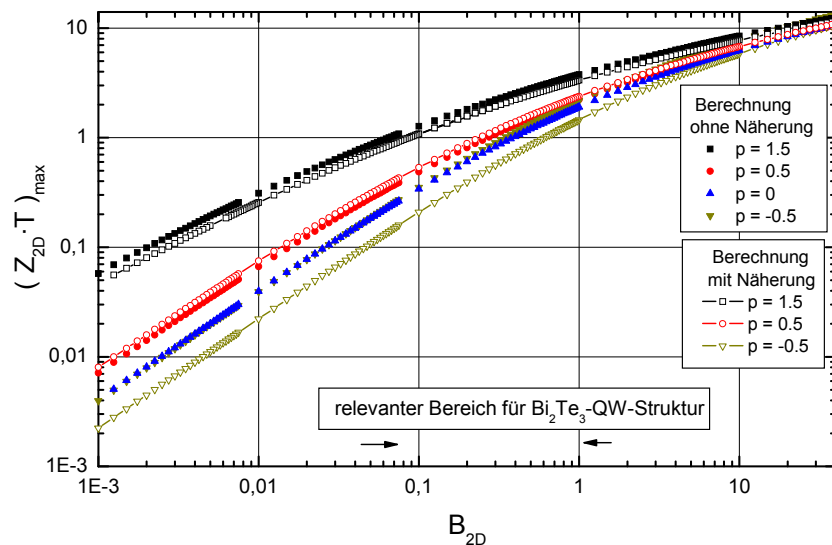


Abbildung 1.8: Verlauf der maximalen Gütezyfer $(Z_{2D} \cdot T)_{max}$ als Funktion des Materialparameters für unterschiedliche Streuparameterwerte.

Mit steigendem Materialparameter nimmt der zum Erreichen eines maximalen Wertes für $Z_{2D} \cdot T$ notwendige Wert für ζ_{2D}^{opt} ab, d.h. es ist eine geringere Dotierung erforderlich. Zu gegebenem Materialparameter ist mit zunehmendem Streuparameter eine stärkere Dotierung notwendig. Der Einfluss des Streuparameters auf den Wert von ζ_{2D}^{opt} nimmt mit steigendem Materialparameter ab. Für Materialparameter größer als 2 stimmen für die betrachteten Streumechanismen die berechneten Werte für ζ_{2D}^{opt} überein.

Aufgrund der Dickenabhängigkeit lässt sich der Materialparameter B_{2D} durch Reduzierung der Schichtdicke zu höheren Werten hin verschieben. In Abb.1.8 ist der für Bi_2Te_3 relevante Wertebereich angegeben. Der zum Erreichen einer maximalen Gütezahl notwendige Wert ζ_{2D}^{opt} sinkt mit zunehmendem Materialparameter für alle betrachteten Streumechanismen. Die Bedingung, dass die Ladungsträger nur Zustände im tiefsten Subband besetzen, ist für dünnere Schichten eher unbedenklich.

1.2.2 Berechnung der 2D-Gütezahl für n- Bi_2Te_3 -QW-Strukturen

Im Weiteren wird für einen idealen Quantentrog - hier aus n- Bi_2Te_3 - der Verlauf der Gütezahl als Funktion der Wellschichtdicke für verschiedene Streumechanismen analog den zuvor durchgeführten Überlegungen für Raumtemperatur berechnet. Dazu wird in der Dispersionsrelation die jeweilige Wellschichtdicke verwendet. Mit dem ermittelten Energiewert und dem zu gegebener Wellschichtdicke berechneten Materialparameter B_{2D} wird der optimale Wert für das Fermi-Energieniveau bestimmt, so dass die maximale Gütezahl erreicht wird. Die Berechnung des Materialparameters erfolgt nach Gl.1-64 mit den in Kapitel 1.1.5 genannten Materialwerten.

Die hexagonale Einheitszelle von Bi_2Te_3 mit einer c-Achsenlänge von 30.5 Å enthält drei Bi_2Te_3 -Einheiten. Die Schichtdicke einer Monolage Bi_2Te_3 entspricht somit einer Dicke von etwa 10 Å. Da die hier vorliegenden Wellschichtdicken größer als die mittlere freie Weglänge der Phononen - ca. 1 nm für Raumtemperatur - sind, wird für die Gitterwärmeleitfähigkeit des Wellschichtmaterials der Massivmaterialwert von 1.5 W/m·K verwendet.

Unter Vernachlässigung der Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Gitterwärmeleitfähigkeit mit abnehmender Wellschichtdicke führt die durch Gl.1-65 ausgedrückte Abhängigkeit von B_{2D} bei Reduzierung der Wellschichtdicke zu höheren Materialparameterwerten, siehe Abb.1.9. In der Berechnung wird für $\mu_{p,x}$ der Massivmaterialwert angesetzt.

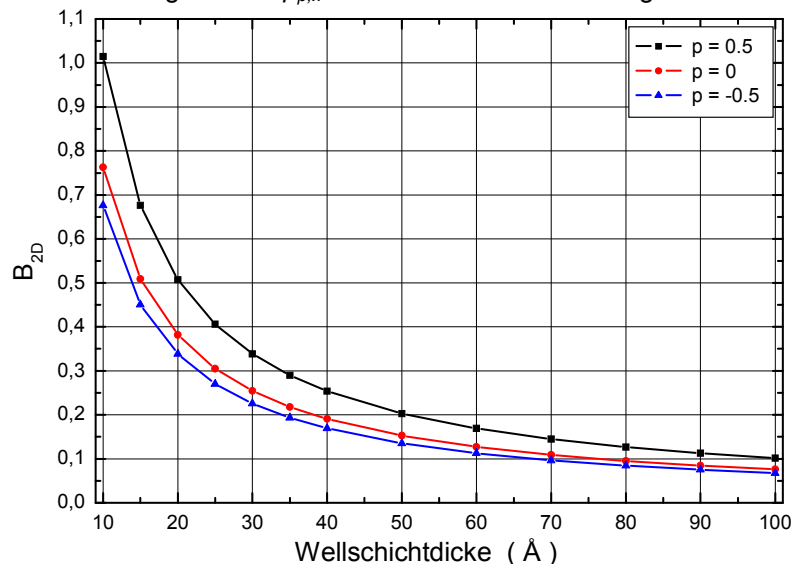


Abbildung 1.9: Abhängigkeit des Materialparameters B_{2D} von der Wellschichtdicke für eine ideale Bi_2Te_3 -QW-Struktur. Die Berechnung ist für verschiedene Streuparameterwerte durchgeführt und gilt für Raumtemperatur.

In Abb.1.10 ist der Verlauf des ersten und zweiten Energiesubbandes für Wellschichtdicken zwischen 10 Å und 100 Å dargestellt. Mit abnehmender Wellschichtdicke verschieben sich die

Subbänder zu höheren Energiewerten. Aufgrund des stärkeren Anstiegs des zweiten Subbandes nimmt der Energieunterschied der beiden Subbandniveaus mit abnehmender Wellenschichtdicke zu. Die für Raumtemperatur zum Erreichen der maximalen Gütezahl $Z_{2D} \cdot T$ optimierte Lage des Fermi-Energieniveaus und die für die Berechnung der Transportgrößen relevante Größe ζ_{2D}^{opt} ist dargestellt.

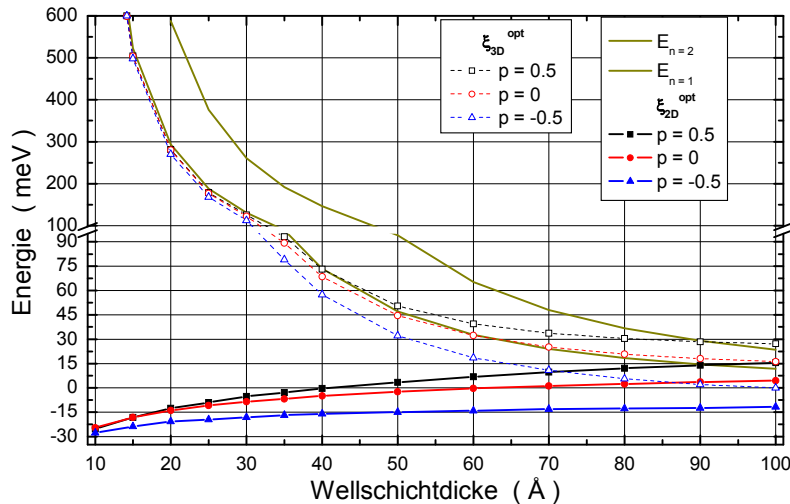


Abbildung 1.10: Verlauf der ersten beiden Subbandniveaus und der optimierten Lage des Fermi-Energieniveaus als Funktion der Wellenschichtdicke für eine ideale n-Bi₂Te₃-QW-Struktur. Die Berechnungen gelten für Raumtemperatur.

Zu vorgegebener Wellenschichtdicke und damit konstantem Materialparameter lässt sich mit der Kenntnis der Subbandenergie und des Streuparameters der optimale Wert ζ_{2D}^{opt} berechnen. Die ermittelten Werte sind als Funktion der Wellenschichtdicke in Abb.1.11 dargestellt. Zu gegebener Wellenschichtdicke steigt der zum Erreichen der maximalen Gütezahl notwendige Wert für ζ_{2D}^{opt} mit zunehmendem Streuparameter, analog dem Verhalten bei Massivmaterial. Für alle Streuparameter verschiebt sich ζ_{2D}^{opt} mit abnehmender Wellenschichtdicke zu kleineren Werten und liegt unterhalb des Massivmaterialwertes. Damit ist in der QW-Struktur eine geringere Dotierung im Vergleich zum Massivmaterial notwendig.

Die unter Berücksichtigung verschiedener Streumechanismen berechnete Größe ζ_{2D}^{opt} nimmt über einen weiten Bereich der Wellenschichtdicke kleine positive bzw. negative Werte an. Somit liegt das Fermi-Energieniveau nur geringfügig oberhalb bzw. unterhalb des ersten Subbandes und nur dieses wird wesentlich besetzt. Ein davon abweichendes Verhalten tritt für dickere Wellenschichten für die Berechnung mit Streuparameter $p = 0.5$ auf.

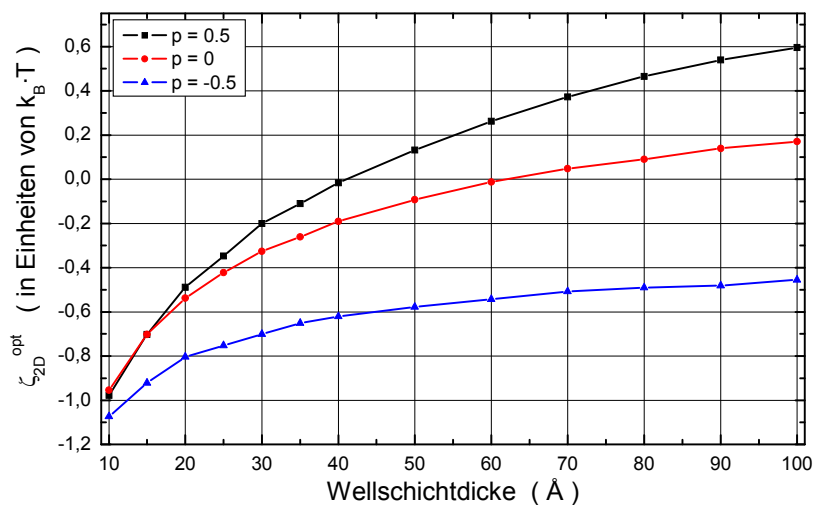


Abbildung 1.11: Darstellung der optimierten Größe ζ_{2D}^{opt} als Funktion der Wellenschichtdicke. Die Berechnung erfolgt für verschiedene Werte des Streuparameters p .

Die für Raumtemperatur berechneten maximalen $Z_{2D} \cdot T$ -Werte als Funktion der Wellschichtdicke zeigt Abb.1.12. Zum Vergleich sind auch die experimentell an Massivmaterial [Row83] bzw. die an Schichten und Übergitterstrukturen [Nur01] ermittelten Maximalwerte eingetragen.

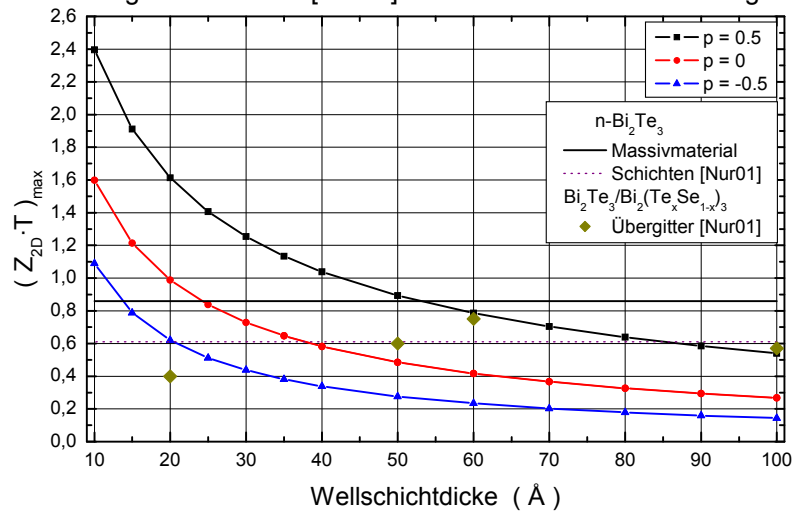


Abbildung 1.12: Maximale Raumtemperaturwerte der Gütezahl $Z_{2D} \cdot T$ einer idealen $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -QW-Struktur als Funktion der Wellschichtdicke für verschiedene Streuparameterwerte. Zum Vergleich sind die an Massivmaterial [Row83] bzw. an epitaktisch gewachsenen $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten und an Übergitterstrukturen [Nur01] experimentell ermittelten Werte ebenfalls dargestellt.

Für alle Streuparameter steigt die Gütezahl mit Reduzierung der Wellschichtdicke an. Der Einfluss der Streuung macht sich auf den erreichbaren Maximalwert der Gütezahl deutlich bemerkbar. Je höher der Streuparameter ist, desto höher ist der Maximalwert zu gegebener Dicke der Wellschicht. Für die Ladungsträgerstreuung an optischen Gitterschwingungen sind die höchsten $Z_{2D} \cdot T$ -Werte zu erreichen, die für Wellschichtdicken kleiner als 50 Å den Massivmaterialwert übertreffen. Mit kleiner werdendem Streuparameter ergeben sich für die Gütezahl kleinere Werte, so dass erst durch eine stärkere Reduzierung der Wellschichtdicke der Massivmaterialwert übertroffen werden kann. Die für Streuparameter $p = 0$ durchgeführte Berechnung zeigt eine Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten [Hik93].

Die von Nurnus [Nur01] an symmetrischen $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ -Übergitterstrukturen ermittelten Werte liefern für kleinere Wellschichtdicken eine qualitativ andere Abhängigkeit der Gütezahl von der Wellschichtdicke. Die Abnahme der Gütezahl für Wellschichtdicken kleiner als 60 Å lässt sich auf die Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit und des Seebeck-Koeffizienten zurückführen.

Zur Kontrolle der ermittelten Werte für ζ_{2D}^{opt} , B_{2D} und $Z_{2D} \cdot T$ können die in Abb.1.7 und Abb.1.8 gezeigten Ergebnisse verwendet werden. Zu gegebenem Streuparameterwert und Wellschichtdicke lässt sich aus Abb.1.9 der Materialparameterwert B_{2D} bestimmen. Mit diesem Wert und gegebenem Streumechanismus ergibt sich aus Abb.1.7 bzw. Abb.1.8 der Wert für ζ_{2D}^{opt} bzw. der Maximalwert der Gütezahl. Man findet eine Übereinstimmung mit den Werten aus Abb.1.11 und Abb.1.12.

Die Werte der Transportgrößen, die zum Erreichen der maximalen Gütezahl notwendig sind, geben Abb.1.13 und Abb.1.14 wieder. Der Ladungs- und der Energietransport in der Wellschicht ist auf die Richtung parallel zur Schichtebene beschränkt.

Die Abnahme von ζ_{2D}^{opt} mit kleiner werdender Wellschichtdicke führt zu einem Ansteigen des Absolutwertes des Seebeck-Koeffizienten. Ähnlich dem Verhalten von Massivmaterial, siehe Abb.1.2, liefern die Berechnungen des Seebeck-Koeffizienten einer QW-Schicht eine Erhöhung mit steigendem Streuparameter, analog den in Abb.1.5 dargestellten Ergebnissen. Für dickere QW-Schichten stellt sich ein nahezu konstanter Wert für den Seebeck-Koeffizienten ein. Die für eine 100 Å dicke QW-Schicht berechneten Werte im Bereich von $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ sind vergleichbar mit den an $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten experimentell ermittelten Werten [Nur01], erreichen jedoch nicht

den Massivmaterialwert von $-240 \mu\text{V}/\text{K}$. Mit Reduzierung der Wellschichtdicke führt die genannte Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten dazu, dass, abhängig vom Streuparameterwert, erst unterhalb einer bestimmten Wellschichtdicke der Massivmaterialwert erreicht bzw. übertroffen wird. Die experimentellen Ergebnisse lassen bis zu einer Wellschichtdicke von 60 \AA einen moderat ansteigenden Seebeck-Koeffizienten erkennen, für dünnere Wellschichten ergibt sich im Gegensatz zu den Berechnungen eine Erniedrigung.

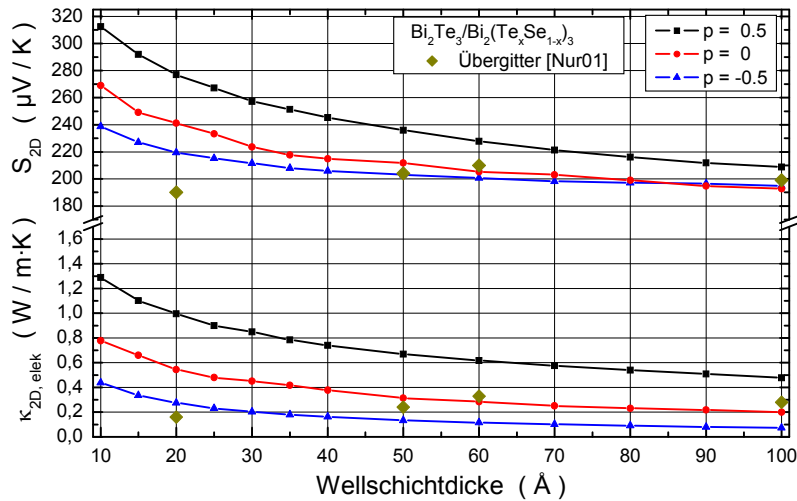


Abbildung 1.13: Raumtemperaturwerte des optimierten 2D-Seebeck-Koeffizienten und der elektronischen Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Wellschichtdicke für eine ideale $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -QW-Struktur. Zum Vergleich sind experimentell ermittelte Werte von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Übergittern aus [Nur01] dargestellt.

Auch für die elektrische 2D-Leitfähigkeit und dementsprechend für die elektronische Wärmeleitfähigkeit ergeben die Berechnungen eine stetige Zunahme mit abnehmender Wellschichtdicke. Diese Erhöhung lässt sich auf die Steigerung der 2D-Ladungsträgerkonzentration, Abb.1.15, und die in der Berechnung verwendete Ladungsträgerbeweglichkeit von Massivmaterial zurückführen. Experimentelle Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ -Übergittern mit 3D-Ladungsträgerkonzentrationen von $(2 - 5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zeigen hingegen eine Abnahme mit kleiner werdender Schichtdicke aufgrund einer reduzierten Ladungsträgerbeweglichkeit [Nur01].

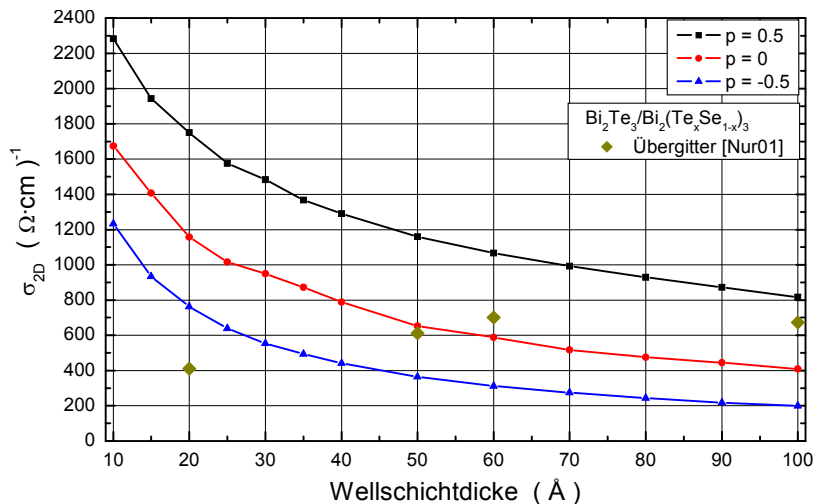


Abbildung 1.14: Raumtemperaturwerte der optimierten elektrischen 2D-Leitfähigkeit als Funktion der Wellschichtdicke. Zum Vergleich sind experimentelle Ergebnisse von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ -Übergittern aus [Nur01] dargestellt.

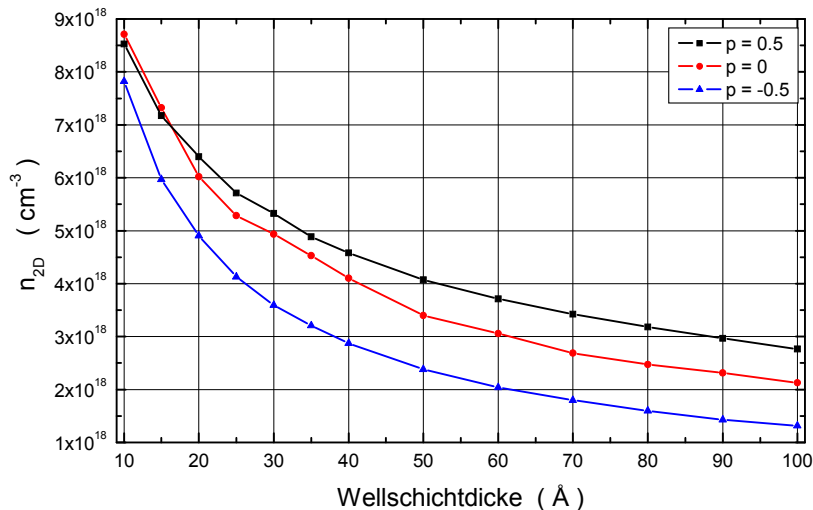


Abbildung 1.15: Raumtemperaturwerte der optimierten 2D-Ladungsträgerkonzentration einer idealen QW-Schicht als Funktion der Wellenschichtdicke.

In den bisherigen Betrachtungen wird eine ideale QW-Struktur vorausgesetzt, d.h. der durch unendlich hoch angenommene Potentialbarrieren begrenzte Quantentopf ist im Falle einer Vielfachschichtstruktur ('MQW-Struktur') von benachbarten Quantentöpfen entkoppelt. Ferner wird vorausgesetzt, dass die Barrierenschicht weder elektrisch leitend ist, noch einen Wärmetransport ermöglicht.

Die Transporteigenschaften von Bi₂Te₃-Massivmaterial parallel zur c-Achse unterscheiden sich von denen senkrecht dazu verlaufenden. Dieses anisotrope Verhalten wird durch die richtungsabhängigen Transporteigenschaften der Energieniveaus verursacht. In den bisherigen Berechnungen der Transportgrößen der QW-Schicht wird der Einfluss der Lage der Energieellipsoide vernachlässigt. In den nachfolgenden Betrachtungen werden diese Vereinfachungen Schritt für Schritt aufgegeben und die Auswirkungen auf den Wert der Gütezahl dargestellt.

1.3 Modell von Sofo und Mahan

In der Arbeit von Sofo und Mahan [Sof94] wird die Vorstellung einer idealen Quantumwellenschicht (QW-Schicht) durch eine periodische Anordnung, bestehend aus einer Wellenschicht der Dicke a und einer Barrierenschicht der Dicke b , ersetzt. Als neue Größe steht die Periode $p_{SL} = a + b$ für die Dicke der QW-Schicht. Die Barriere wird als elektrisch isolierend angesehen und ihre thermische Leitfähigkeit in der Berechnung der Gütezahl berücksichtigt. Die Betrachtung des Einband-Modells wird beibehalten. Aufgrund der nun endlichen Potentialbarriere kann nicht mehr von unabhängigen QW-Schichten ausgegangen werden. Vielmehr muss der Tunneleffekt der Ladungsträger in der Berechnung der Transportgrößen bzw. der Gütezahl einbezogen werden. Unter diesen Voraussetzungen zeigt die Gütezahl eine geringere Erhöhung als im idealisierten Modellsystem. Die geringere Erhöhung bzw. die Reduzierung der Gütezahl für dünne Schichten ergibt sich aus dem parasitären Effekt der thermischen Leitfähigkeit der Barriere, durch die Bandverbreiterung der Energieniveaus und der damit veränderten Lage des Fermi-Energieniveaus aufgrund des Tunneleffektes.

Für eine ideale MQW-Struktur ist die Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger zwischen den Quantentöpfen Null. In den QW-Schichten ist die Impulskomponente k_z quantisiert und führt zu einer diskreten Subbandstruktur, Gl.1-47. Eine Reduzierung der QW-Schicht führt zu einer Anhebung der Subbandniveaus ohne den Effekt einer Bandverbreiterung. Die Quantisierung der Zustandsdichte drückt sich durch die Abhängigkeit vom Subbandindex n aus, Gl.1-54.

Die Verringerung der Dicke sowohl der Well- als auch der Barrierenschicht bewirkt eine Verschiebung der Subbandniveaus zu energetisch höheren Werten. Bei endlich hoher Potentialbarriere führt eine Reduzierung der Periode zu einer Annäherung des Subbandniveaus an die

Potentialtopfkante. Die Ladungsträger 'spüren' eine niedrigere Potentialbarriere und damit eine größere Tunnelwahrscheinlichkeit. Damit ist aber auch die Bewegung der Ladungsträger in z -Richtung nicht mehr auf die Wellschicht beschränkt, was eine Bandverbreiterung und ein Aufweichen des zweidimensionalen Transportverhaltens zur Folge hat.

Mit zunehmender Bandverbreiterung geht das 2-dimensionale Transportverhalten immer mehr in das eines 3-dimensionalen Systems über. In der Zustandsdichte zeigt sich dies durch eine sich ändernde Energieabhängigkeit. Im Gegensatz zu einer idealen QW-Schicht nimmt für den Fall einer endlichen Potentialbarriere die Zustandsdichte an der Subbandkante, ähnlich wie bei Massivmaterial, kontinuierlich als Funktion der Energie zu.

Für den Fall idealer Potentialbarrieren ist zu gegebenem Subband (Index n) die Impulskomponente k_z auf diskrete Werte beschränkt. In der Berechnung der kinetischen Koeffizienten ist dies durch die Delta-Funktion in der Integration über k_z ausgedrückt, Gl.1-49. Für reale Strukturen ist die Potentialbarriere endlich und die Potentialtopftiefe V der Wellschicht ist durch die Differenz der Bandlücken der verwendeten Schichtmaterialien bestimmt. Die Anzahl der im Potentialtopf gebundenen Energiezustände hängt zusätzlich zur Potentialtopftiefe von der Well- und Barrierenschichtdicke ab.

Aufgrund der endlichen Potentialtopftiefe nimmt die Wellenfunktion der Ladungsträger an den Übergangsstellen von der Well- zur Barrierenschicht nicht den Wert Null an, sondern erreicht auch innerhalb der Barrierenschicht von Null abweichende Werte. Im Gegensatz zu einer idealen Quantumwellschicht hat die Impulskomponente k_z nun eine Abhängigkeit von der Barrierenschichtdicke. Für hinreichend dünne Well- und Barrierenschichten nimmt k_z nicht mehr diskrete Werte an, sondern durchläuft einen quasi-kontinuierlichen Wertebereich innerhalb der Grenzen $-n \cdot (\pi / p_{SL}) \leq k_z \leq n \cdot (\pi / p_{SL})$. Die Werte für k_z bestimmen sich aus der Dispersionsrelation. Solche Potentialtopfstrukturen lassen sich mit dem Kronig-Penney-Modell behandeln [Kit91], [IFF86]. Die Subbandenergie $E_n(k_z)$ bestimmt sich aus der Lösung der Dispersionsgleichung

$$\cos(k_z \cdot p_{SL}) = \cos(q \cdot a) \cdot \cosh(K \cdot b) + \frac{K^2 - q^2}{2 \cdot q \cdot K} \cdot \sin(q \cdot a) \cdot \sinh(K \cdot b) \quad (1-66)$$

mit $q = \left(\frac{2 \cdot m_z \cdot E_n}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ und $K = \left(\frac{2 \cdot m_z \cdot (V - E_n)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$

In der Berechnung der kinetischen Koeffizienten, Gl.1-49, ist die Integration der Impulskomponente k_z nun über den quasi-kontinuierlichen Wertebereich auszuführen. Für das erste Subbandniveau ergibt sich für die Berechnung der kinetischen Koeffizienten

$$K_{r1}^{11} = \frac{1}{2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^2 \cdot p_{SL}} \cdot \sqrt{m_x \cdot m_y} \cdot r \cdot (k_B \cdot T)^r \cdot \frac{\tau_0}{m_x} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} dx \cdot F_{r-1}(\zeta_{2D}(x)) \quad (1-67)$$

mit $\zeta_{2D}(x) = \zeta_{3D} - \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_z} \cdot \left(\frac{x}{p_{SL}} \right)^2$

Die Berücksichtigung der Bandverbreiterung führt zu modifizierten Berechnungsformeln für die Transportgrößen. Mit dem Beitrag des Tunneleffektes und der Wärmeleitfähigkeit der Barrierenschicht bestimmt sich die 2D-Güteziffer gemäß der Formel

$$Z_{2D} \cdot T = \frac{I_1^2}{I_0 \cdot I_2 - I_1^2 + \frac{I_0}{B_{2D}}} \quad (1-68)$$

mit

$$I_0(F, T) = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} dx F_0(\zeta_{2D}(x)) \quad (1-69.a)$$

$$I_1(F, T) = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} dx (2 \cdot F_1(\zeta_{2D}(x)) - \zeta_{2D}(x) \cdot F_0(\zeta_{2D}(x))) \quad (1-69.b)$$

$$I_2(F, T) = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} dx (3 \cdot F_2(\zeta_{2D}(x)) - 4 \cdot \zeta_{2D}(x) \cdot F_1(\zeta_{2D}(x)) + (\zeta_{2D}(x))^2 \cdot F_0(\zeta_{2D}(x))) \quad (1-69.c)$$

Der Materialparameter B_{2D} ergibt sich aus Gl.1-61 mit der Ersetzung der Wellenschichtdicke durch die Periode. Unter Vernachlässigung eines Wärmetransportes zwischen Well- und Barrierenschicht lässt sich für hinreichend dicke Schichten mit dem Stapelmodell die Gitterwärmeleitfähigkeit als gewichtete Summe der Gitterwärmeleitfähigkeiten der entsprechenden Massivmaterialien darstellen:

$$\kappa_{Gitter} = \frac{a \cdot \kappa_{Gitter}^{Well} + b \cdot \kappa_{Gitter}^{Barriere}}{a + b} \quad (1-70)$$

Für den Grenzfall unendlich hoher Potentialbarriere gehen die genannten Ausdrücke mit der Ersetzung der Periode durch die Wellenschichtdicke in die in [Hik93] genannten Formeln über. Als Beispiel der Lösung der Dispersionsrelation nach Gl.1-66 sind für eine symmetrische QW-Struktur (Well- und Barrierenschicht besitzen die gleiche Dicke) in Abb.1.16 für eine Potentialtopftiefe von 0.4 eV und $m_z = 0.1 \cdot m_0$ die Bandverbreiterung des ersten Subbandes für verschiedene Werte der Periode als Funktion der Impulskomponente k_z aufgetragen. Der Maximalwert der Impulskomponente bestimmt sich aus $k_z = \pi/p_{SL}$.

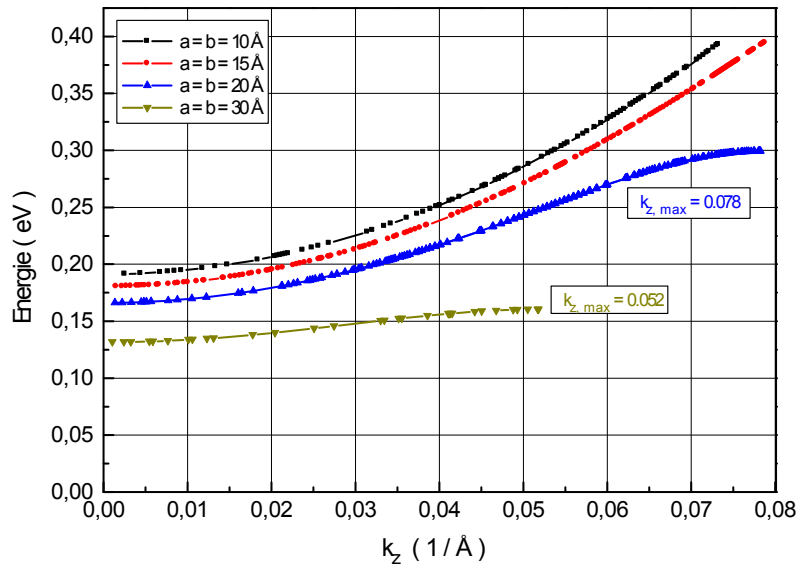


Abbildung 1.16: Verlauf des ersten Subbandes als Funktion der Impulskomponente k_z für verschiedene Werte der Periode $p_{SL} = a + b$.

Mit abnehmender Periode verschiebt sich das Subbandniveau zu höheren Energien, was zu einer Zunahme der Bandverbreiterung führt. Für kleinere Werte der Periode erreicht die Impulskomponente k_z nicht mehr ihren maximal möglichen Wert, da der zugehörige Energiewert des Subbandes die Potentialtopfkante übersteigt. Für diesen Bereich zeigt sich der Übergang vom 2-dimensionalen in ein 3-dimensionales Transportverhalten.

Nachfolgend wird nach dem obigen Modell die Gütezahl für eine in (111)-Richtung gewachsene Schichtstruktur mit Bi_2Te_3 als Well- und $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.88}\text{Se}_{0.12})_3$ als Barrierenschichtmaterial berechnet.

Aufgrund der höheren Bandlücke des Barrierenmaterials resultiert für die Ladungsträger der Bi_2Te_3 -Schicht ein Potentialtopf. Für die Potentialtopftiefe wird ein Wert von 0.15 eV angesetzt [Nur01], für die Effektivmassenkomponente m_z ein Wert von $0.32 \cdot m_0$. Der Verlauf und die Bandverbreiterung des ersten Subbandes ist für verschiedene Dicken a der Wellschicht als Funktion der Barrierenschichtdicke in Abb.1.17 gezeigt.

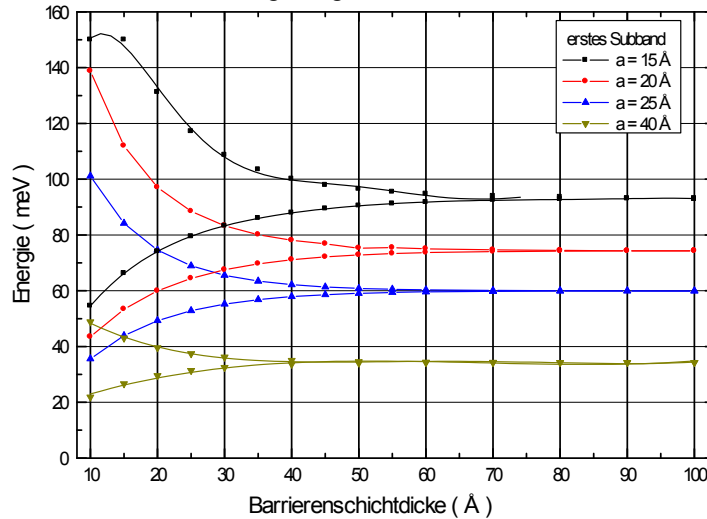


Abbildung 1.17: Verlauf und Verbreiterung des ersten Subbandes einer $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -MQW-Struktur als Funktion der Barrierenschichtdicke und für verschiedene Wellschichtdicken a .

Mit Verringerung der Wellschichtdicke verschiebt sich der Energieverlauf des ersten Subbandes zu höheren Energien. Bei abnehmender Dicke der Barrierenschicht tritt der Effekt der Bandaufweitung umso früher ein, je dünner die Wellschicht ist. Zu fester Wellschichtdicke verschiebt sich der Bandmittelpunkt mit abnehmender Barrierenschichtdicke zu höheren Energiewerten. Für eine Struktur bestehend aus einer 15 Å dicken Well- und einer Barrierenschicht dünner als 16 Å tritt die Bandkante aus dem Potentialtopf aus.

Die Berechnung der Gütezahl für $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Bi}_2(\text{Te}_{0.88}\text{Se}_{0.12})_3$ -MQW-Strukturen unterschiedlicher Einzelschichtdicken erfolgt mit den Massivmaterialdaten von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ bzw. $n\text{-Bi}_2(\text{Te}_{0.88}\text{Se}_{0.12})_3$. Mit den Raumtemperaturwerten der Ladungsträgerbeweglichkeit von $1200 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$, der Gitterwärmeleitfähigkeit von $1.5 \text{ W} / \text{m}\cdot\text{K}$ des Wellschichtmaterials bzw. $1.3 \text{ W} / \text{m}\cdot\text{K}$ für das Barrierenschichtmaterial und den Effektivmassenkomponenten $m_x = 0.021 \cdot m_0$, $m_y = 0.021 \cdot m_0$ ergibt sich die in Abb.1.18 für feste Wellschichtdicke und verschiedene Barrierenschichtdicken berechnete Abhängigkeit der Gütezahl von ζ_{2D} .

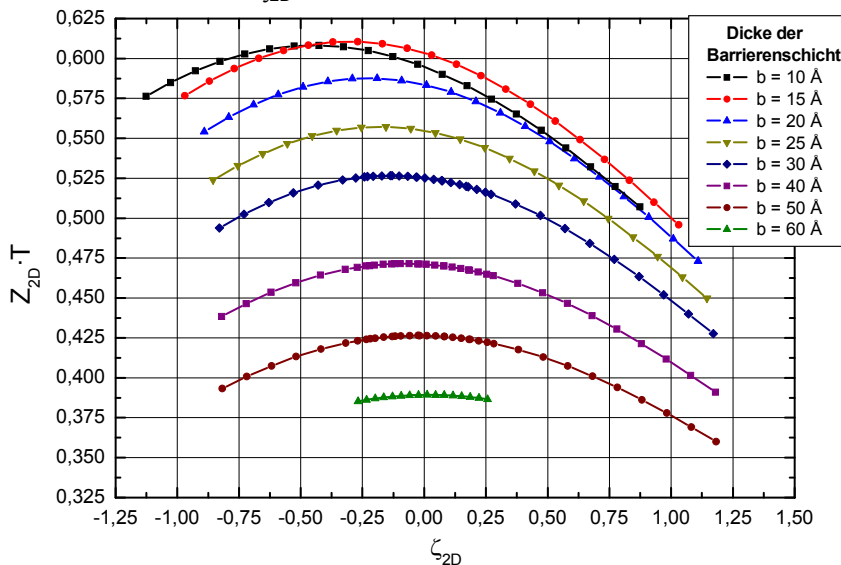


Abbildung 1.18: Verlauf der Gütezahl als Funktion von ζ_{2D} für eine MQW-Struktur mit einer Wellschichtdicke von 25 Å und variabler Barrierenschichtdicke b . Die Berechnung gilt für Raumtemperatur.

Zu gegebener Barrierenschichtdicke zeigt die Gütezahl als Funktion von ζ_{2D} ein Extremalverhalten. Der Maximalwert von $Z_{2D} \cdot T$ steigt mit abnehmender Barrierenschichtdicke zuerst an und der jeweilige optimale Wert ζ_{2D}^{opt} nimmt ab. Eine Reduzierung der Barrierenschichtdicke unter 15 Å führt zu einer Verringerung der Gütezahl.

Der Einfluss der Barrierenschichtdicke auf die optimale Lage des Fermi-Energieniveaus und damit auf die für die Berechnung der Transportgrößen relevante Größe ζ_{2D}^{opt} ist in Abb.1.19 dargestellt.

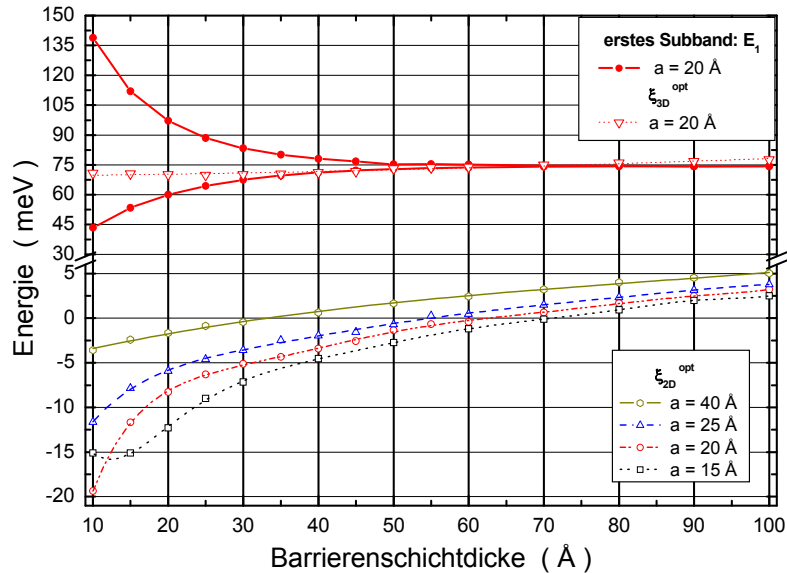


Abbildung 1.19: Verlauf von ζ_{2D}^{opt} als Funktion der Barrierenschichtdicke für verschiedene Wellenschichtdicken a . Zusätzlich zur Verbreiterung des ersten Subbandes ist das Fermi-Energieniveau für eine $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 \setminus \text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -MQW-Struktur mit einer 20 Å dicken Wellenschicht dargestellt.

Zu gegebener Wellenschichtdicke nimmt mit dünner werdender Barrierenschicht der Wert für ζ_{2D}^{opt} ab. Das Gleiche gilt für konstante Barrierenschichtdicke bei abnehmender Dicke der Wellenschicht. Für Well- und Barrierenschichten dünner als 20 Å zeigt sich eine veränderte Abhängigkeit für ζ_{2D}^{opt} . Für Barrierenschichten dicker als 70 Å nimmt ζ_{2D}^{opt} positive Werte an. Als Beispiel ist für eine 20 Å dicke Wellenschicht der Verlauf des ersten Subbandes mit dem zugehörigen optimierten Verlauf für ζ_{3D}^{opt} in Abb.1.19 dargestellt. Mit Reduzierung der Barrierenschichtdicke verschiebt sich der Verlauf von ζ_{2D}^{opt} zu kleineren Energien. Für hinreichend dünne Schichten ist die Verwendung des Einband-Modells gerechtfertigt.

Der Effekt der Bandverbreiterung wirkt sich auf den zum Erreichen einer maximalen Gütezahl notwendigen Wert von ζ_{2D}^{opt} und damit auf die Transportgrößen aus. Exemplarisch ist Seebeck-Koeffizienten als Funktion der Barrierenschichtdicke in Abb.1.20 dargestellt. Für dicke Well- und Barrierenschichten tritt keine Bandverbreiterung auf und der Seebeck-Koeffizient nimmt mit abnehmender Schichtdicke stetig zu. Für Schichtdicken kleiner 30 Å macht sich die Bandverbreiterung in einer Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten bemerkbar. Diese Reduzierung ist umso stärker, je größer die Bandverbreiterung ist. Für eine 20 Å dicke Wellenschicht ist die Berechnung des Seebeck-Koeffizienten mit und ohne Berücksichtigung der Bandverbreiterung gezeigt.

Der für hinreichend dünne Schichten durch die Bandaufweitung geprägte Verlauf des Seebeck-Koeffizienten spiegelt sich in den Werten der optimierten Gütezahl wider. In Abb.1.21 ist die Abhängigkeit der optimierten Gütezahl von der Barrierenschichtdicke dargestellt. Für dicke Well- und Barrierenschichten nimmt die Gütezahl mit Reduzierung der Schichtdicke kontinuierlich zu. Demgegenüber lässt sich für dünne Wellenschichten ein Maximalwert erkennen. Die Gütezahl für eine ideale QW-Struktur mit einer 20 Å dicken Wellenschicht zeigt im Vergleich zur Berechnung mit endlicher Potentialtopftiefe einen stetigen Anstieg mit abnehmender Barrierenschichtdicke. Experimentelle Untersuchungen an symmetrischen $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 \setminus \text{Bi}_2(\text{Te}_{0.88}\text{Se}_{0.12})_3$ -Übergittern mit Perioden von 20 nm bzw. 10 nm ergeben Raumtemperaturwerte des Seebeck-Koeffizienten von -200 $\mu\text{V}/\text{K}$. Die an symmetrischen Übergittern (50 Å bzw. 100 Å dicke Schichten) experimentell

ermittelten Z_{3D} -T-Werte von 0.6 [Nur01] übertreffen deutlich die Berechnungen. Auch die unter Verwendung der experimentell ermittelten Gitterwärmeleitfähigkeit von 1.1 W / m·K durchgeführten Berechnungen ergeben für Schichtdicken größer 50 Å kleinere Z_{2D} -T-Werte gegenüber den experimentellen Ergebnissen.

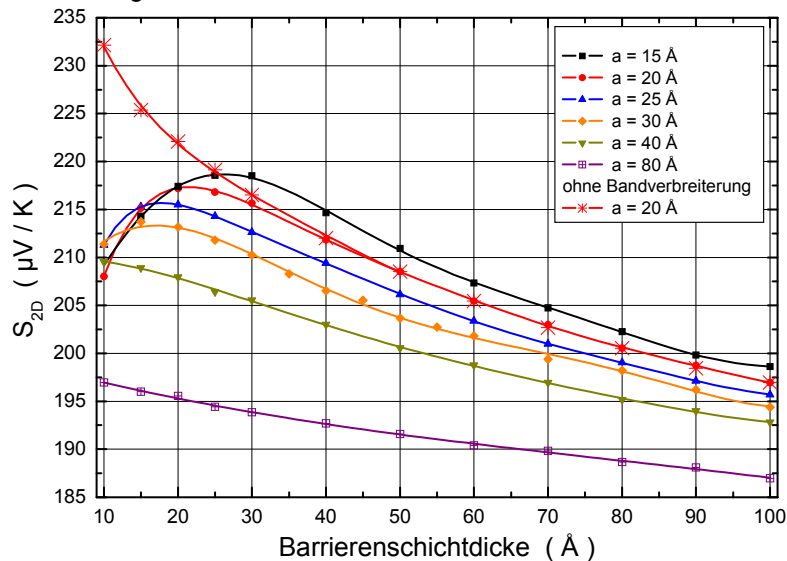


Abbildung 1.20: Optimierter Seebeck-Koeffizient als Funktion der Barrierenschichtdicke für verschiedene Wellschichtdicken einer $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -MQW-Struktur. Die Berechnungen gelten für Raumtemperatur.

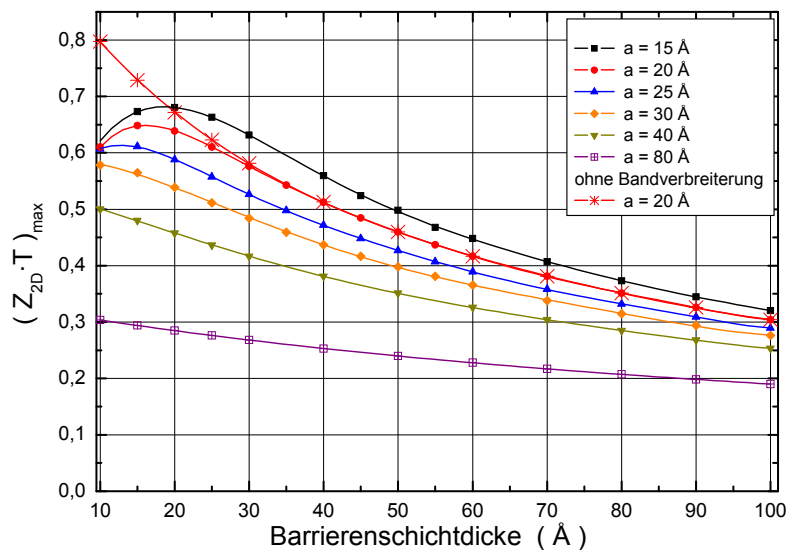


Abbildung 1.21: Maximale Gütezahl als Funktion der Barrierenschichtdicke für unterschiedliche Dicken a der Wellschicht einer $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -MQW-Struktur bei Raumtemperatur.

Um den Einfluss der Wellschichtdicke auf die Gütezahl zu ermitteln, werden die zuvor für variable Barrieren- und feste Wellschichtdicke durchgeführten Berechnungen mit vertauschten Rollen wiederholt. Der Verlauf und die Bandaufweitung des ersten Subbandes in Abhängigkeit der Wellschichtdicke ist in Abb.1.22 dargestellt. Diese Abhängigkeit zeigt eine etwas andere Charakteristik als die in Abb.1.17. Mit abnehmender Dicke der Wellschicht verschieben sich die obere und die untere Bandkante zu höheren Energien. Zu gegebener Wellschichtdicke nimmt die Bandaufweitung mit dünner werdender Barrierenschicht zu und der Bandschwerpunkt verschiebt sich zu höheren Energiewerten. Bei gleicher Dicke der Well- und Barrierenschicht ist die Bandverbreiterung gleich den in Abb.1.17 gezeigten Werten. Der zum Erreichen einer maximalen Gütezahl optimierte Wert für ζ_{2D} ist als Funktion der Wellschichtdicke für einige Werte der Barrierenschichtdicke in Abb.1.22 dargestellt. Zusätzlich ist für eine 20 Å dicke Barrierenschicht der Verlauf für ζ_{3D}^{opt} angegeben.

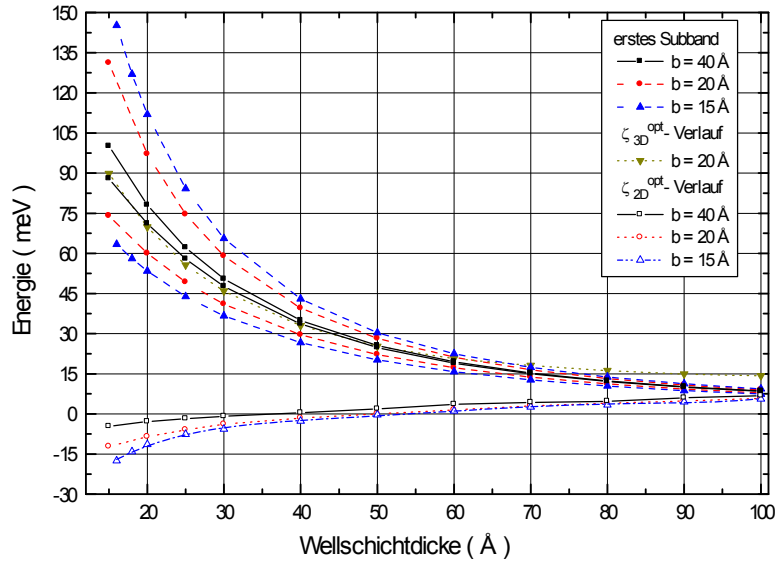


Abbildung 1.22: Verbreiterung des ersten Subbandes und Verlauf von ζ_{2D}^{opt} als Funktion der Wellschichtdicke für verschiedene Barrierenschichtdicken b einer $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 \setminus \text{Bi}_2(\text{Te}_{0,88}\text{Se}_{0,12})_3$ -MQW-Struktur. Für eine 20 Å dicke Barrierenschicht ist auch die Abhängigkeit für ζ_{3D}^{opt} dargestellt.

Mit abnehmender Dicke von Well- und Barrierenschicht nimmt die Gütezahl kontinuierlich zu, siehe Abb.1.23. Für Schichtdicken kleiner 20 Å setzt dann eine Reduzierung der Gütezahl ein, ähnlich dem in Abb.1.21 gezeigten Verhalten. Im Vergleich zu einer idealen QW-Struktur zeigt sich eine drastische Reduzierung der Gütezahl. Nur für Strukturen mit dünner Well- ($a < 30$ Å) und Barrierenschicht ($b < 40$ Å) kann der an μm dicken $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten experimentell ermittelte Maximalwert von $Z_{3D} \cdot T = 0.61$ [Nur01] erreicht werden.

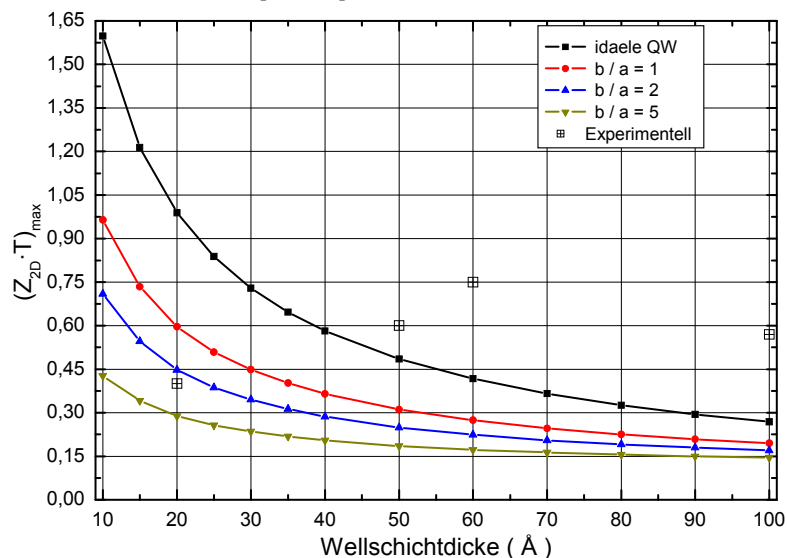


Abbildung 1.23: Verlauf der maximalen Gütezahl als Funktion der Wellschichtdicke und für unterschiedliche Barrierenschichtdicken b . Mit eingetragen sind experimentelle Ergebnisse aus [Nur01].

In Abb.1.24 ist der für symmetrische Übergitter berechnete Maximalwert der Gütezahl - normiert auf den Raumtemperaturwert von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Massivmaterial - als Funktion der Wellschichtdicke angegeben [Bro95]. Zum Vergleich sind die an $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 \setminus \text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ -Übergittern experimentell ermittelten Werte [Nur01] dargestellt. Wie in den vorherigen Betrachtungen übertreffen auch hier die experimentellen Ergebnisse die theoretischen Vorhersagen.

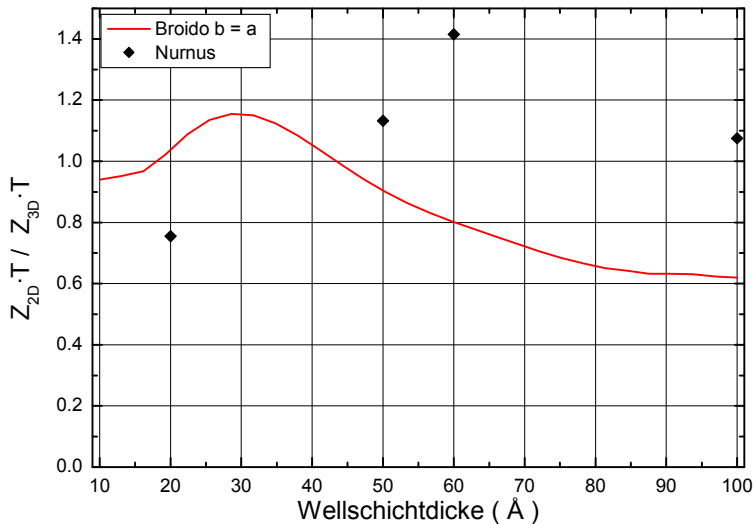


Abbildung 1.24: Berechnete Abhängigkeit der normierten 2D-Güteziffer von der Wellschichtdicke nach Werten aus [Bro95]. Die Werte gelten für symmetrische QW-Strukturen. Die den normierten experimentellen Werten zugrunde liegenden Messdaten stammen aus Untersuchungen an n-Bi₂Te₃/Bi₂(Te_{0.88}Se_{0.12})₃ Übergitterstrukturen [Nur01].

1.4 Berücksichtigung der Lage der Energieellipsoide und mehrerer Energiebänder

1.4.1 Berechnung der 2D-Güteziffer für eine Si-QW-Struktur

Anhand einer Si / Si_{1-x}Ge_x-QW-Struktur wird die Berechnung der Güteziffer für ein Mehrbandmodell unter Berücksichtigung anisotroper Energieflächen erläutert. Das Raumgitter von Silizium ist kubisch flächenzentriert und die Kantenlänge der regulären kubischen Einheitszelle beträgt 357 pm [Dar94]. Zur Veranschaulichung der Berechnung der Subbandniveaus im Quantenwell dient die in Abb. 1.24 gezeigte Darstellung der Energieellipsoide im \vec{k} -Raum. Als Hauptachsensystem wird das mit (x', y', z') gekennzeichnete Koordinatensystem benutzt.

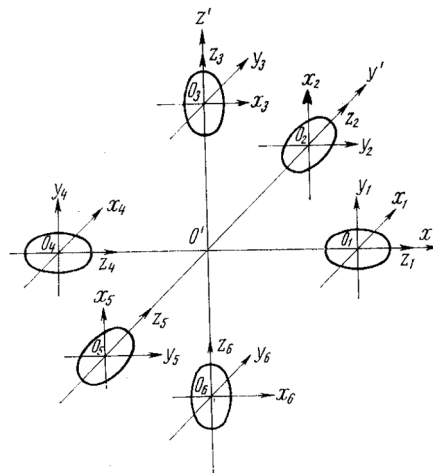


Abbildung 1.25: Lage der Koordinatenachsen (x_i, y_i, z_i) , $i = 1, \dots, 6$ in den Rotationsellipsoiden des Leitungsbandes von Silizium.

Die sechs Energieellipsoide sind durch die Angabe ihrer Halbachsen bzw. der entsprechenden longitudinalen und transversalen Massenkomponenten (letztere wird auch als oblige Massenkomponente bezeichnet) charakterisiert: $m_{\text{long}} = 0.9163 \cdot m_0$, $m_{\text{obl}} = 0.1905 \cdot m_0$.

Lage und Orientierung der Ellipsoide bzgl. des Hauptachsensystems sowie die Nummerierung

sind in Abb.1.25 angegeben. Die Energieellipsoide 3 und 4 stehen mit ihren longitudinalen Achsen senkrecht zur x' -Achse. Die restlichen Ellipsoide liegen rotationssymmetrisch in der x' - y' -Ebene. Die jeweils gegenüber liegenden Ellipsoide sind mit ihrer longitudinalen Achse parallel zur (100)-, bzw. zur (010)-Richtung ausgerichtet. Aufgrund der in z' -Richtung gewachsenen Schichtstruktur findet eine Quantisierung der entsprechenden Impulskomponente und damit der Energie statt. Die Rotationsellipsoide 3 und 6 sind bzgl. ihrer longitudinalen Achse und die in der x' - y' -Ebene liegenden Ellipsoide bzgl. ihrer transversalen Achse quantisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Werte der effektiven Massenkomponenten führt die Quantisierung zu zwei Energieleitern. Die Quantisierung bewirkt in den Ellipsoiden 3 und 4 die Ausbildung der longitudinalen und in den restlichen Ellipsoiden die Ausbildung der obigen Energiebandstruktur.

Die Berechnung der Subbandniveaus einer Energieleiter erfolgt durch Lösung der Gl.1-66 mit der Energie:

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k_x^2}{2 \cdot m_x} + \frac{\hbar^2 \cdot k_y^2}{2 \cdot m_y} + E_n \quad (1.71)$$

Mit den Werten der Impulskomponenten $k_x = k_y = 0$ gilt für die Energie $E = E_n$. Für die Energie E_n des n -ten Subbandniveaus der jeweiligen Energieleiter:

$$E_n = n^2 \cdot \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot m_z \cdot a} \quad (1.71.a)$$

Setzt man für m_z den Wert der longitudinalen bzw. der obigen Massenkomponente ein, so ergibt sich die Energie E_n des n -ten Subbandniveaus der jeweiligen Energieleiter. Die Voraussetzung von entkoppelten Quantentöpfen und damit die Vernachlässigung des Tunneleffektes erfordert für die betrachtete Potentialtopftiefe von 100 meV genügend dicke Barrierenschichten. Analog den Berechnungen in [Sun98] wird mit der Näherung $\cos(k_z \cdot d) = 1$ die Dispersionsrelation Gl.1-66 für eine 300 Å dicke Barrierenschicht gelöst. In Abb.1.26 ist der Verlauf der ersten beiden Subbandniveaus der longitudinalen und der obigen Energieleiter als Funktion der Wellenschichtdicke dargestellt.

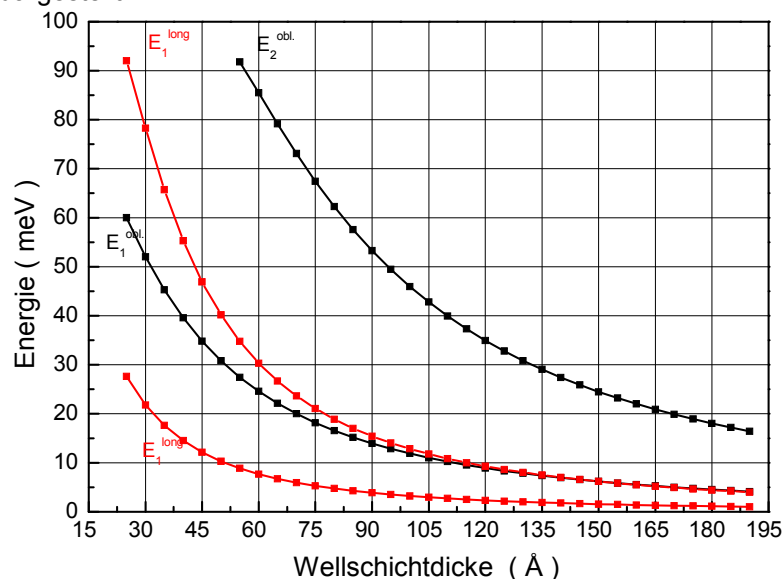


Abbildung 1.26: Berechnete Lage der ersten beiden Subniveaus der longitudinalen und obigen Energieleiter als Funktion der Wellenschichtdicke für Raumtemperatur.

Zu gegebener Wellenschichtdicke liegen die Energieniveaus des longitudinalen Subbandes mit der größeren Massenkomponente energetisch tiefer im Potentialtopf. Alle Subbänder verschie-

ben sich mit abnehmender Wellschichtdicke zu höheren Energien. Für Wellschichten dicker als 100 Å liegen das oblige Grundzustandsniveau und das zweite longitudinale Subbandniveau energetisch gleich. Für dünnere Wellschichten verschiebt sich das oblige Grundzustandsniveau weniger stark zu höheren Energien, was zur Aufspaltung der beiden Subbandniveaus führt und damit in der Berechnung der Transportgrößen zu berücksichtigen ist. Zusätzlich zum Ladungsträgerbeitrag des Grundzustandsniveaus ist der Beitrag von höher indizierten Subbandniveaus in die Berechnungen der Transportgrößen einzubeziehen.

Zur Ermittlung der Gesamtleitfähigkeit in x' -Richtung sind die Einzelbeiträge der Leitfähigkeit der jeweiligen Rotationsellipse zu bestimmen. Die Berechnung erfolgt hier für einen Streuparameterwert von 0. Betrachtet man den Leitfähigkeitstensor in den Koordinatenachsen (x_i, y_i, z_i) des entsprechenden Rotationsellipsoids, nimmt er Diagonalgestalt an. Die symmetrische Anordnung der Ellipsoide führt zu jeweils paarweise gleichen Leitfähigkeitstensoren: $\sigma_1 = \sigma_4$, $\sigma_2 = \sigma_5$ und $\sigma_3 = \sigma_6$.

Die Berechnung der kinetischen Koeffizienten erfolgt über die Integration der entsprechenden Wellenvektoren bzw. der zugehörigen Energie. Die Quantisierung der Energie ist in der Berechnung der kinetischen Koeffizienten zu berücksichtigen. Für die Koordinatenachsen (x_i, y_i, z_i) der Ellipsoide 1 und 4 gilt die folgende Zuordnung zum Hauptachsensystem (x', y', z') :

$$x_1 = x_4 = y'; \quad y_1 = y_4 = z'; \quad z_1 = z_4 = x'; \quad m_{opl} = m_x = m_y \quad \text{und} \quad m_{long} = m_z$$

Die quantisierte Achse ist die y_1 -Achse, die parallel zur kurzen Halbachse des Rotationsellipsoids liegt, so dass zur Berechnung der kinetischen Koeffizienten die Subbandniveaus der obligen Energieleiter hinzu zu nehmen sind (es wird nur das erste Subbandniveau berücksichtigt). Im gewählten Koordinatensystem ergeben sich die kinetischen Koeffizienten zu

$$K_{11}^{xx} = \frac{1}{\pi \cdot \hbar \cdot a} \cdot \sqrt{m_x \cdot m_z} \cdot (k_B \cdot T) \cdot \frac{\tau_0}{m_x} \cdot F_0(\zeta_{2D}) \quad (1-72)$$

mit
$$\zeta_{2D} = \frac{F - (E_c + E_{n=1}^{obl})}{k_B \cdot T}$$

Für den Leitfähigkeitstensor ergibt sich:

$$\sigma_1 = \sigma_4 = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \frac{e^2 \cdot \tau_0}{\pi \cdot a} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{m_{obl}} \cdot \sqrt{m_{long} \cdot m_{obl}} \cdot F_0^{obl,n=1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_{long}} \cdot \sqrt{m_{long} \cdot m_{obl}} \cdot F_0^{obl,n=1} \end{pmatrix} \quad (1-73)$$

Die zur quantisierten Impulskomponente gehörende Tensorkomponente ist gleich Null gesetzt, da sie in den Berechnungen nicht benötigt wird, hier $\sigma_{yy} = 0$. Der Gesamtbeitrag der Leitfähigkeit der betrachteten Ellipsoide lautet:

$$\sigma_1^{ges} = 2 \cdot \frac{e^2 \cdot \tau_0}{\pi \cdot a} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{m_{obl}} \cdot \sqrt{m_{long} \cdot m_{obl}} \cdot F_0^{obl,n=1} & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_{long}} \cdot \sqrt{m_{long} \cdot m_{obl}} \cdot F_0^{obl,n=1} \end{pmatrix} \quad (1-74)$$

$F_0^{obl, n=1}$ bezeichnet das Fermi-Integral F_0 als Funktion von $\zeta_{2D} = \frac{F - (E_c + E_{n=1}^{obl})}{k_B \cdot T}$.

Für die Ellipsoide 2 und 5 ergibt sich analog zur vorherigen Rechnung der Gesamtbeitrag der Leitfähigkeit zu:

$$\sigma_2^{ges} = 2 \cdot \frac{e^2 \cdot \tau_0}{\pi \cdot a} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_{obl}} \cdot \sqrt{m_{long} \cdot m_{obl}} \cdot F_0^{obl,n=1} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_{long}} \cdot \sqrt{m_{long} \cdot m_{obl}} \cdot F_0^{obl,n=1} \end{pmatrix} \quad (1-75)$$

Für die Ellipsoide 3 und 6 erfolgt die Quantisierung in Richtung der z_2 -Achse und somit entlang der langen Halbachse. In der Berechnung der kinetischen Koeffizienten werden die ersten beiden Subbandniveaus der longitudinalen Energieleiter berücksichtigt. Die kinetischen Koeffizienten werden zu

$${}^n K_{11}^{xx} = \frac{1}{\pi \cdot \hbar \cdot a} \cdot \sqrt{m_x \cdot m_y} \cdot (k_B \cdot T) \cdot \frac{\tau_0}{m_x} \cdot F_0(\zeta_{2D}) \cdot n \quad (1-76)$$

$${}^n K_{11}^{yy} = \frac{1}{\pi \cdot \hbar \cdot a} \cdot \sqrt{m_x \cdot m_y} \cdot (k_B \cdot T) \cdot \frac{\tau_0}{m_y} \cdot F_0(\zeta_{2D}) \cdot n \quad (1-77)$$

mit $\zeta_{2D} = \frac{F - (E_C + E_n^l)}{k_B \cdot T}$ und dem Subbandindex $n = 1, 2$.

Die Berücksichtigung von zwei Subbandniveaus führt dazu, dass jede Tensorkomponente aus einer Summe von zwei Termen besteht. Der Gesamtleitfähigkeitstensor der beiden Rotationsellipsoide 3 und 6 lautet dann:

$$\sigma_3^{ges} = 2 \cdot \frac{e^2 \cdot \tau_0}{\pi \cdot a} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot \begin{pmatrix} F_0^{long,n=1} + 2 \cdot F_0^{long,n=2} & 0 & 0 \\ 0 & F_0^{long,n=1} + 2 \cdot F_0^{long,n=2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1-78)$$

Die Gesamtleitfähigkeit in x' -Richtung ergibt sich aus der Transformation der Leitfähigkeitstensenoren σ_i^{ges} ins Hauptachsensystem. Mit Abb.1.25 lässt sich der folgende Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit bestimmen:

$$\sigma_{xx} = \frac{2 \cdot e}{\pi \cdot a} \cdot \mu_n \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot \left(\sqrt{\frac{m_{long}}{m_{obl}}} \cdot [F_0^{long,n=1} + 2 \cdot F_0^{long,n=2}] + \left(\frac{1}{m_{long}} + \frac{1}{m_{obl}} \right) \cdot F_0^{obl,n=1} \right) \quad (1-79)$$

mit $\mu_n = \mu_{obl} \cdot \sqrt{m_{long} \cdot m_{obl}}$

Ausgehend vom Massivmaterialwert wird in [Sun98] für die Ladungsträgerbeweglichkeit die folgende Temperaturabhängigkeit angegeben: $\mu_n = 2.11 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$. Für Raumtemperatur ergibt sich ein Wert von $\mu_n = 700 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, der in den nachfolgenden Berechnungen verwendet wird. Die Ladungsträgerkonzentration setzt sich aus den Beiträgen der berücksichtigten Subbänder - Grundzustandsniveau der obigen Energieleiter sowie das erste und zweite Subbandniveau der longitudinalen Energieleiter - zusammen:

$$n_{2D} = 2 \cdot \frac{1}{\pi \cdot a} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar^2} \right) \cdot \left[m_{obl} \cdot (F_0^{long,n=1} + 2 \cdot F_0^{long,n=2}) + \sqrt{m_{obl} \cdot m_{long}} \cdot (F_0^{obl,n=1} + F_0^{obl,n=1}) \right] \quad (1-80)$$

Zu gegebener Wellschichtdicke und Ladungsträgerkonzentration berechnet sich die Ladungsträgerdichte gemäß $n_W = n_{2D} \cdot a$. In Abb.1.27 sind die 2D-Ladungsträgerkonzentration und die zugehörige Ladungsträgerdichte für einige Wellschichtdicken als Funktion von ζ_{3D}^{opt} (optimierter Wert der Fermi-Energie) gezeigt. Zu vorgegebenem ζ_{3D}^{opt} steigt die Ladungsträgerdichte mit zunehmender Wellschichtdicke. Die Werte der 2D-Ladungsträgerkonzentration liegen im Bereich von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

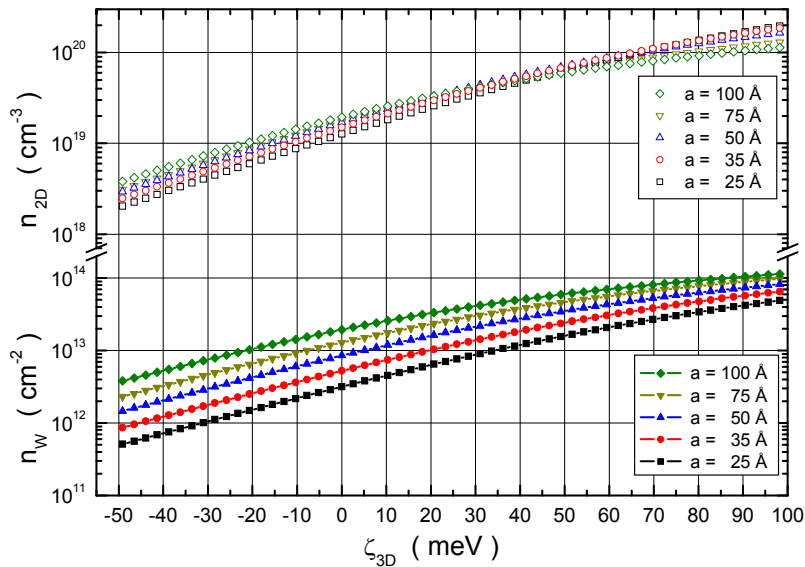


Abbildung 1.27: 2D-Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerdichte als Funktion von ζ_{3D}^{opt} für verschiedene Wellschichtdicken a . Die Berechnungen zeigen eine Übereinstimmung mit [Sun98].

Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und damit der Ladungsträgerdichte führt nur bis zu einem bestimmten Konzentrationsbereich zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Neben der Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit bewirkt eine zu hohe Dotierung, n_{2D} größer als $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, eine Aufweichung des Ladungsträger-Confinements aufgrund der verstärkten Besetzung von energetisch höher gelegenen Subbändern nahe der Potentialtopfkante. Die Berücksichtigung von mehreren Subbandniveaus bis zum maximal zweiten longitudinalen Subband in den Berechnungen der Transporteigenschaften beschränkt je nach Wahl der Wellschichtdicke den Maximalwert der Ladungsträgerkonzentration. Für ein Mehrbandsystem bestimmt sich der Seebeck-Koeffizient nach:

$$S_{2D} = \frac{\sigma_{xx}^{long,n=1} \cdot S^{long,n=1} + \sigma_{xx}^{long,n=2} \cdot S^{l,n=2} + \sigma_{xx}^{obl,n=1} \cdot S^{obl,n=1}}{\sigma_{xx}^{ges}} \quad (1-81)$$

Der Verlauf des 2D-Leistungsfaktor als Funktion der Ladungsträgerdichte zeigt ein Extremalverhalten. Zu vorgegebener Wellschichtdicke nimmt er mit steigender Ladungsträgerdichte zu und zeigt im Bereich von $(3 - 4) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ einen Maximalwert, Abb.1.28. Mit abnehmender Dicke der Wellschicht nimmt er kontinuierlich zu.

Für spiegelnde Grenzflächenstreuung und Wellschichten dicker als 20 \AA steigt der Raumtemperaturwert der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Wellschichtdicke und gemäß den Angaben in [Sun98] gilt: $\kappa = (5.8 + 0.14 \cdot 10^{10} a) \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Diese Wärmeleitfähigkeit besitzt keine Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte. In den nachfolgenden Berechnungen der 2D-Güteziffer wird die Auswertung mit und ohne Berücksichtigung des Ladungsträgerbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit durchgeführt. Dies geschieht mit der für jedes berücksichtigte Subband bestimmten 2D-Lorenz-Zahl und dem jeweiligen Wert der elektrischen 2D-Leitfähigkeit. Mit abnehmender Dicke der Wellschicht steigt die elektronische Wärmeleitfähigkeit an und nimmt bei einer Ladungsträgerdichte von ca. $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ Werte von $1.15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ bis $5.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ an.

In Abb.1.29 ist für unterschiedlich dicke Wellschichten die Gütezahl $Z_{2D} \cdot T$ als Funktion der Ladungsträgerdichte für Raumtemperatur dargestellt.

Für alle Wellschichtdicken gibt es eine optimale Ladungsträgerdichte, bei der sich ein Maximalwert der Gütezahl einstellt. Mit Reduzierung der Wellschichtdicke vergrößert sich dieser Maximalwert bei gleichzeitig sinkender optimaler Ladungsträgerdichte. Für dünne Wellschichten sind die Gitter- und die elektronische Wärmeleitfähigkeit von gleicher Größenordnung. Dies erklärt die verstärkte Reduzierung der Gütezahl für sehr dünne Wellschichten bei Berücksichtigung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit. Die zum Erreichen einer maximalen Gütezahl notwendige 2D-Ladungsträgerkonzentration liegt für die 100 Å dicke QW-Struktur bei $(2 - 3) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und verschiebt sich für dünnere QW-Strukturen zu höheren Werten.

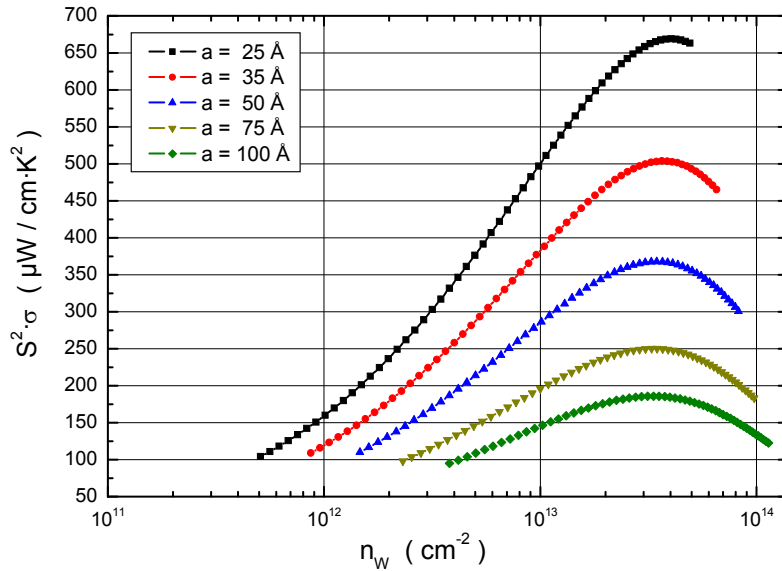


Abbildung 1.28: Raumtemperaturwerte für $S_{2D} \cdot \sigma_{2D}$ als Funktion der Ladungsträgerdichte für variable Wellschichtdicke a .

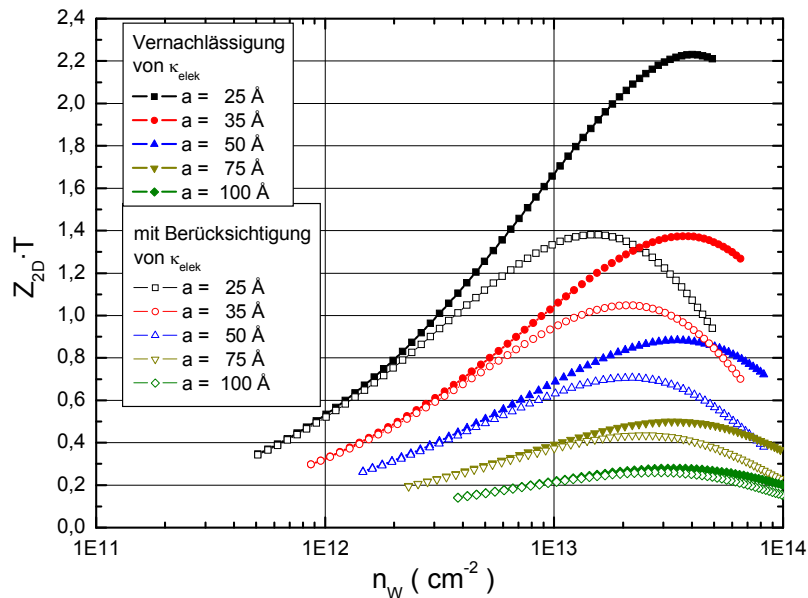


Abbildung 1.29: Raumtemperaturwerte für $Z_{2D} \cdot T$ als Funktion der Ladungsträgerdichte für verschiedene Wellschichtdicken a . Die Berechnung ist mit und ohne Berücksichtigung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit dargestellt.

Experimentelle Untersuchungen an Si / Ge-Übergittern ergeben für Strukturen mit Perioden von 38 Å bzw. 56 Å Raumtemperaturwerte für $Z_{3D} \cdot T$ von 0.41 bzw. 0.35. Der Maximalwert von $Z_{3D} \cdot T = 0.78$ wird an einer Struktur mit einer Periode von 70 Å bestimmt [Ven98].

1.4.2 Modellberechnung für eine PbTe / Pb_{1-x}Eu_xTe-QW-Struktur

In den Arbeiten von Casian [Cas98] - [Cas00] wird in den Berechnungen für Quantenwellstrukturen der Materialzusammensetzung PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe der Einfluss der effektiven Bandmassen des Barrierenmaterials berücksichtigt. Dies führt zu energetisch tiefer liegenden Subbandniveaus im Potentialtopf. Die Ladungsträgerverteilung auf die longitudinalen und obliquen Subbänder zeigt, dass diese stark abhängig von der Wellschichtdicke ist. Dies beeinflusst wiederum die Transportparameter und somit den Wert der thermoelektrischen Gütezahl.

In PbTe bilden die Leitungsbandkanten Späroide welche parallel zu den (111)-Richtungen in der Brillouin-Zone orientiert sind. Für die Berechnung der Bandstruktur einer QW-Strukturen ist die Lage dieser Rotationsellipsoide relativ zur Aufwachsrichtung zu berücksichtigen. Für die (001)-orientierte QW-Struktur sind alle 8 Rotationsellipsoide uniaxial quantisiert. Für die (111)-orientierte QW-Struktur liegen hingegen zwei der acht Rotationsellipsoide parallel zur Wachstumsrichtung und sind somit bzgl. ihrer longitudinalen Achse quantisiert (longitudinale Energieellipsoide). Die restlichen sechs Energieellipsoiden liegen jeweils drei im oberen bzw. unteren Halbraum, rotationssymmetrisch mit einem Winkel von 70.53° zur z-Achse, die Quantisierung ist nicht uniaxial (oblique Energieellipsoide).

Zur jeweiligen Zustandsdichte tragen somit drei oblique bzw. ein longitudinaler Energieellipsoid bei. Der Einfluss der Wellschichtdicke auf die Anzahl und die Lage der Subbandniveaus führt dazu, dass je nach Schichtdicke die Ladungsträger verstärkt die longitudinalen und / oder die obliquen Subbandniveaus besetzen, was die Transporteigenschaften beeinflusst. Abhängig von der Schichtdicke und der Ladungsträgerkonzentration ist in der Berechnung der Transporteigenschaften der Beitrag von verschiedenen Subbändern und damit unterschiedlichen Werten der beitragenden Rotationsellipsoide zu berücksichtigen. Für eine QW-Struktur mit einer Barrierenschicht von 300 Å und einer Potentialtopftiefe von 250 meV sind die nach der in [Cas98] gegebenen Dispersionsrelation (Kronig-Penney-Modell) berechneten Subbandenergien in Abb.1.30 gezeigt. Der für verschiedene 2D-Ladungsträgerkonzentrationen ermittelte Verlauf des Fermi-Energieniveaus ist auch dargestellt.

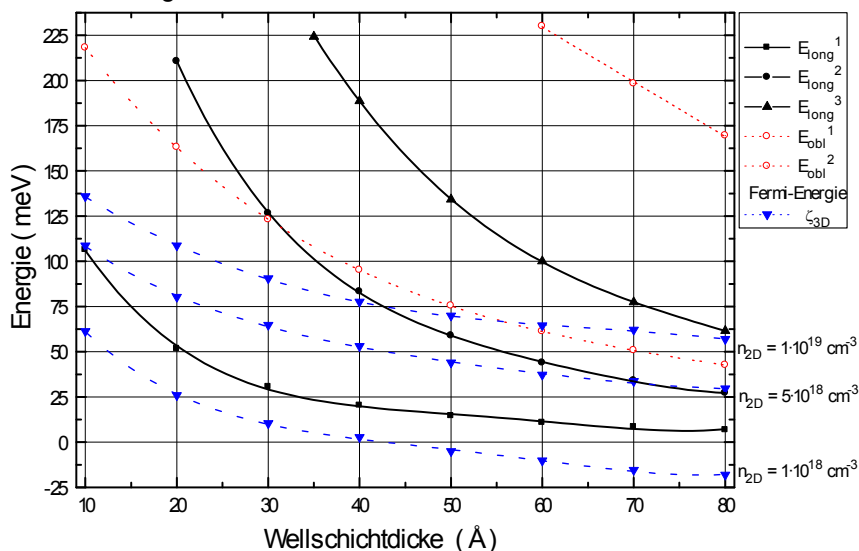


Abbildung 1.30: Lage der Subniveaus der longitudinalen und der obliquen Energieleiter als Funktion der Wellschichtdicke für eine PbTe / Pb_{0.902}Eu_{0.098}Te-QW-Struktur. Der Verlauf des Fermi-Energieniveaus ist für verschiedene 2D-Ladungsträgerkonzentrationen dargestellt.

Wegen der je nach Ausrichtung der Rotationsellipsoide unterschiedlichen Massenkomponenten m_z findet man zwei verschiedene Energiebandstrukturen, die longitudinale und die oblique Subbandstruktur. Aufgrund der größeren longitudinalen Massenkomponenten m_z findet man mehr longitudinale Subbandniveaus, die energetisch tiefer liegen und einen geringeren energetischen Abstand zueinander haben. Mit abnehmender Wellschichtdicke verschieben sich alle Energieniveaus zu höheren Werten. Für sehr dünne Wellschichten stehen den Ladungsträgern nur die

Grundzustandsniveaus der beiden Energieleiter zur Verfügung. Wie stark ein Subbandniveau zu gegebener Wellschichtdicke besetzt wird, hängt nicht nur vom Wert seiner Zustandsdichte sondern auch vom energetischen Abstand zum Fermi-Energieniveau ab. Die größere Massenkomponente m_y der obligen Energieellipsoide bewirkt, dass die Zustandsdichte, siehe Gl.1-54, größer ist als die der longitudinalen Energiebänder. Mit abnehmender Wellschichtdicke nimmt die Zustandsdichte aller Subbänder zu. Andererseits verschieben sich die longitudinalen und obligen Subbänder unterschiedlich stark zu höheren Energien und ihre Anzahl sinkt mit abnehmender Wellschichtdicke, was die Besetzung beeinflusst.

Um die Frage zu klären, wie viele und welche Subbandniveaus der beiden vorliegenden Bandstrukturen zum Ladungstransport beitragen, wird die Besetzungstärke (Population) P_n der einzelnen Subbandniveaus als Funktion der Wellschichtdicke ermittelt. Die Besetzungstärke ergibt sich aus dem Verhältnis der Ladungsträgeranzahl im betrachteten Subbandniveau zur Gesamtladungsträgerkonzentration im Quantentopf:

$$P_n^{long,obl} = \frac{n_n^{long,obl}}{n_{2D}} \quad (1-82)$$

Die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration in der Wellschicht erfolgt mit der Kenntnis der Bandmassen und der Vielfachheit $M_{long} = 1$ bzw. $M_{obl} = 3$ der beitragenden Rotationsellipsoide gemäß:

$$n_{2D} = \sum_n n_n^v = \sum_v M_v \cdot \sum_n \frac{1}{a} \cdot \frac{k_B \cdot T}{\pi \cdot \hbar^2} \cdot \sqrt{m_x^v \cdot m_y^v} \cdot \ln \left(1 + \exp \left(\frac{F - E_n^v}{k_B \cdot T} \right) \right) \quad (1-83)$$

Im Vergleich zur Berechnung der 2D-Ladungsträgerkonzentration nach Gl.1-56 ist hier das Fermi-Integral F_0 durch seine Näherung für den Nichtentartungsfall dargestellt. Mit der Kenntnis der Subbandniveaus und der Fermi-Energie lässt sich die Abhängigkeit der Besetzungstärke der Subbänder von der Wellschichtdicke ermitteln. In Abb.1.31 ist die Besetzungstärke der drei Subbandniveaus der longitudinalen Bandstruktur und die des Grundzustandsniveaus der obligen Bandstruktur als Funktion der Wellschichtdicke für unterschiedliche Werte der 2D-Ladungsträgerkonzentration dargestellt. Die Berechnungen gelten für eine Potentialtopftiefe von 250 meV. Für die Bandmassen werden die Werte von PbTe-Massivmaterial mit $m_x^{long} = m_y^{long} = m_x^{obl} = 0.053 \cdot m_0$ und $m_y^{obl} = 0.557 \cdot m_0$ verwendet [Cas98].

Mit abnehmender Wellschichtdicke ändert sich die Besetzung der Grundzustandsniveaus. Während die Besetzung des obligen Subbandniveaus kontinuierlich abnimmt, steigt die des longitudinalen Subbandniveaus kontinuierlich an. Für eine Wellschichtdicke von 80 Å liegt eine dominante Besetzung des ersten obligen Subbandniveaus vor. Die drei longitudinalen Subbandniveaus tragen insgesamt maximal 35% der Gesamtladungsträger. Trotz des größeren energetischen Abstandes der obligen Subbänder zum Fermi-Energieniveau wird aufgrund der höheren Zustandsdichte der oblige Grundzustand verstärkt besetzt. Für dicke Wellschichten werden die Transporteigenschaften wesentlich durch die Ladungsträger des obligen Grundzustandsniveaus geprägt.

Mit abnehmender Wellschichtdicke wird das longitudinale Grundzustandsniveau immer stärker auf Kosten der Besetzung des obligen Subbandes aufgefüllt. Abhängig vom Wert der Ladungsträgerkonzentration sind in Strukturen mit einer Wellschichtdicke von 30 Å bis 50 Å beide Grundzustandsniveaus gleich stark besetzt. In der Beschreibung der Transporteigenschaften ist der Beitrag des longitudinalen Grundzustandsniveaus zu berücksichtigen und ein Zweiband-Modell zu verwenden. Mit weiterer Verringerung der Wellschichtdicke findet eine Inversionsbesetzung statt. Für Wellschichten dünner als 20 Å befindet sich der überwiegende Anteil der Ladungsträger im longitudinalen Grundzustandsniveau, das oblige Subband trägt weniger als 30% der Ladungsträger. Berechnungen in [Cas98a] zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit für diesen

Bereich der Schichtdicke von den Ladungsträgern des longitudinalen Subbandniveaus dominiert wird.

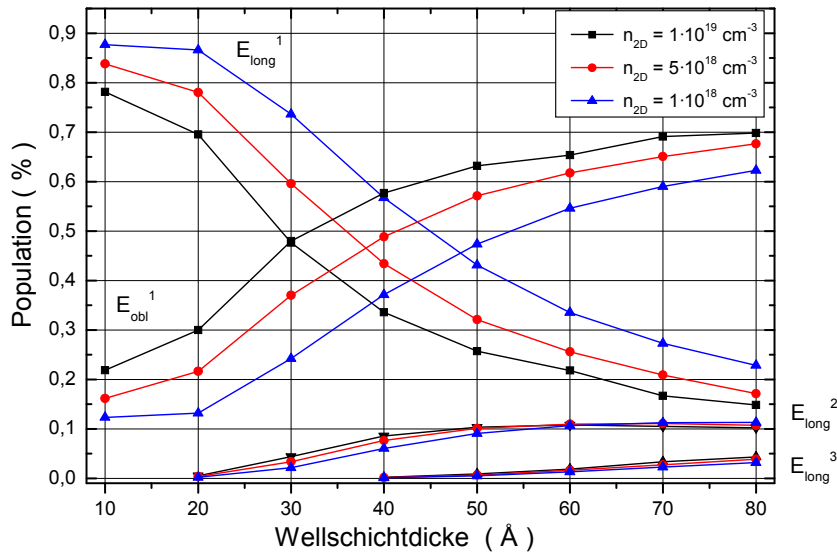


Abbildung 1.31: Besetzungsstärke der Subbandniveaus als Funktion der Wellschichtdicke. Die Berechnungen gelten für eine (111)-PbTe / Pb_{0.902}Eu_{0.098}Te-QW-Struktur mit einer Potentialtopftiefe von 250 meV und für Raumtemperatur.

Der Beitrag der beiden Subbandstrukturen zum Ladungsträgertransport variiert mit der Wellschichtdicke und bestimmt die Transporteigenschaften. Für den Seebeck-Koeffizienten wird eine Reduzierung mit zunehmender Dicke der Wellschicht bis 30 Å berechnet. Für Wellschichten bis 60 Å steigt der Seebeck-Koeffizient dann moderat an und nimmt für dickere Schichten einen konstanten Wert an. Im Gegensatz dazu wird für die (100)-orientierte Struktur eine kontinuierliche Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten mit steigender Wellschichtdicke genannt [Cas00]. Um den Einfluß der Potentialtopftiefe auf die Besetzungsstärke zu verdeutlichen, ist diese für eine QW-Struktur mit einer geringeren Potentialtopftiefe von 171 meV in Abb.1.32 dargestellt.

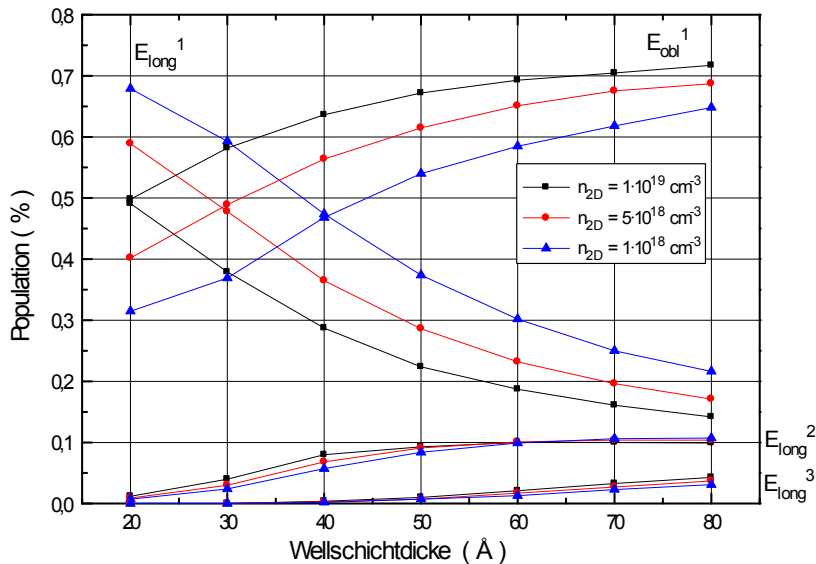


Abbildung 1.32: Besetzungsstärke der Subbandniveaus als Funktion der Wellschichtdicke. Die Berechnungen gelten für eine (111)-PbTe / Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te-QW-Struktur mit einer Potentialtopftiefe von 171 meV und für Raumtemperatur.

Es lässt sich ein qualitativ ähnliches Verhalten wie vorher feststellen, jedoch setzt die Inversionsbesetzung bei einer kleineren Wellschichtdicke ein. Im Gegensatz zur QW-Struktur mit dem tieferen Potentialtopf ist nun für Wellschichten dünner als 30 Å die Besetzung der beiden Subbandstrukturen weniger unterschiedlich. In der Berechnung der Transportgrößen ist der Beitrag der Ladungsträger in den obligen Energieniveaus zu berücksichtigen.

Experimentelle Untersuchungen der Bandstruktur von n-PbTe / Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-MQW-Strukturen mit einer Potentialtopftiefe von 165 meV zeigen eine Übereinstimmung mit Modellberechnungen unter Verwendung des Kronig-Penney-Modells [Bey01]. In Abb.1.33 sind die berechneten Besetzungen der berücksichtigten Subbänder gezeigt. Dabei werden nach Gl.3.12, die Werte der effektiven Bandmassen bei einer Bandlücke von E_{Gap} = 310 meV verwendet. Analog zu den in [Bey01] gezeigten Berechnungen werden die Bandmassen mit dem Faktor (1+2·E_n^{long,obl} / E_{Gap}) multipliziert und damit die nicht-parabolische Bandstruktur von PbTe berücksichtigt.

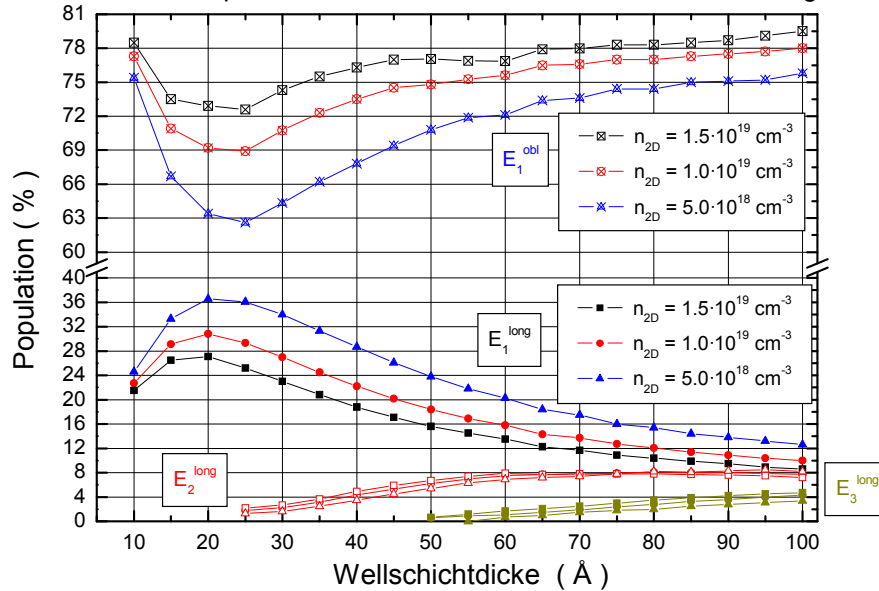


Abbildung 1.33: Besetzungsstärke der Subbandniveaus als Funktion der Wellenschichtdicke für unterschiedliche 2D-Ladungsträgerkonzentrationen. Die Berechnung gelten für eine (111)-PbTe / Pb_{0,81}Sr_{0,19} Te-MQW-Struktur mit einer Potentialtopftiefe von 165 meV.

Im Vergleich zu den in Abb.1.31 und Abb.1.32 gezeigten Berechnungen zeigt sich hier keine Inversionsbesetzung bei Reduzierung der Wellenschichtdicke. Die Besetzung des longitudinalen Subbandes nimmt aber auch hier mit abnehmender Schichtdicke zu und erreicht eine Maximalbesetzung im Bereich von 20 Å. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration wird das longitudinale Subband verstärkt besetzt und die Transporteigenschaften sind insbesondere im Bereich kleiner Wellenschichtdicken nicht mehr alleine durch die obigen Subbandeigenschaften bestimmt.

1.4.2.1 Berechnung der Transportgrößen und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

In den Modellberechnungen fehlt das bei der Herstellung der Übergitterstrukturen verwendete Dotierungsprofil. Bei gleicher geometrischer Dimensionierung und Ladungsträgerkonzentration ist die an barriere-dotierten Strukturen gemessene Beweglichkeit größer als die von well-dotierten Strukturen [Bey01].

Aufgrund der Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Dotierungsprofil erweist es sich als nützlich, nicht den experimentell ermittelten Leistungsfaktor $\sigma_{2D} \cdot S_{2D}^2$, sondern die von der Beweglichkeit unabhängige Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ mit den Modellrechnungen zu vergleichen. Für MQW-Strukturen berechnet sich der 2D-Seebeck-Koeffizient dann aus den Einzelbeiträgen der besetzten Subbandniveaus gemäß Gl.1-84. n_n^v und S_n^v bezeichnet den jeweiligen 2D-Transportparameter der beitragenden Subbandniveaus:

$$S_{2D} = \frac{\sum_{v=long,obl} n_n^v \cdot S_n^v}{\sum_{v=long,obl} n_n^v} \quad (1-84)$$

Mit der in Kapitel 3, Abb.3.31 gezeigten Abhängigkeit der Subbandenergie und der Fermi-Energie von der Wellschichtdicke, der in Abb.1.33 gezeigten Besetzungsstärke und der Berechnung des Seebeck-Koeffizienten nach Gl.1-84 ergibt sich der in Abb.1.34 dargestellte Verlauf der Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration für die in dieser Arbeit untersuchten PbTe / Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-MQW-Strukturen. Die Berechnung erfolgt für Streuparameterwert $p = 0$ für verschiedene Wellschichtdicken und gilt für Raumtemperatur.

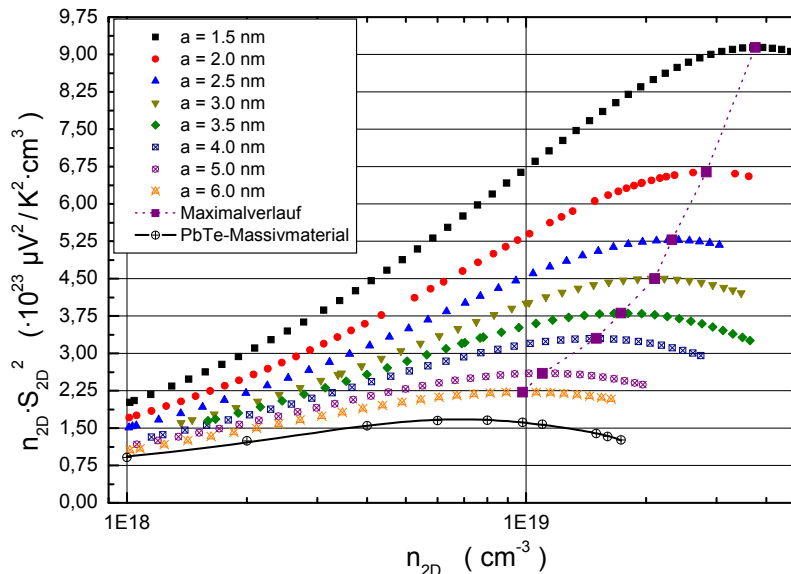


Abbildung 1.34: Abhängigkeit der Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ von der 2D-Ladungsträgerkonzentration. Die Berechnung gilt für (111)-PbTe/Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-MQW-Strukturen mit einer Potentialtopftiefe von 165 meV.

Für alle Schichtdicken zeigt sich im Verlauf von $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ ein Maximalwert, der mit Verringerung der Schichtdicke kontinuierlich zunimmt. Die zum jeweiligen Maximalwert gehörende Ladungsträgerkonzentration steigt an und liegt im Bereich von $(1 - 3,5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Die ermittelten Werte für $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ stimmen mit Berechnungen für n-PbTe/Pb_{0,927}Eu_{0,073}Te-Übergitter mit einer Potentialtopftiefe von 171 meV überein [Hik96]. Experimentelle Untersuchungen an diesen Übergittern mit Wellschichtdicken von 1.5 nm bis 2.5 nm und Ladungsträgerkonzentrationen zwischen $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ergeben Raumtemperaturwerte für $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$, die im Vergleich zum PbTe-Massivmaterialwert in der Größenordnung 3,5 bis 5 größer sind und eine gute Übereinstimmung mit Modellberechnungen [Hik96] zeigen. Der auf PbTe-Massivmaterial (Abb.1.34) skalierte Verlauf von $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ ist als Funktion der Wellschichtdicke für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen in Abb.1.35 dargestellt. Zum Vergleich ist der skalierte Verlauf der in Abb.1.34 dokumentierten Maximalwerte und die Berechnung von Broido für eine ideale QW-Struktur angegeben [Bro97].

Für alle betrachteten Ladungsträgerkonzentrationen und Wellschichtdicken ergeben sich größere Werte für $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ im Vergleich zum jeweiligen Massivmaterialwert. Insbesondere zeigt sich mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration und abnehmender Schichtdicke eine stetige Erhöhung. Die nach dem idealen QW-Modell ausgewerteten experimentellen Ergebnisse von n-PbTe/Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-MQW-Strukturen [Bey01], (Kapitel3, Abb.3.35) zeigen eine gute Beschreibung durch den von Broido angegebenen Verlauf. Nur MQW-Strukturen mit sehr dünnen Wellschichten im Bereich von 1.35 nm und einer 2D-Ladungsträgerkonzentration von $1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ übertreffen die Ergebnisse der Berechnung. Mit dem im Vergleich zu Massivmaterial um einen Faktor 5,5 höheren Wert für $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ wird fast der Maximalwert erreicht.

Für die (111)-orientierte n-PbTe/Pb_{0,927}Eu_{0,073}Te-QW-Struktur mit einer Potentialtopftiefe von 171 meV führt die zunehmende Besetzung des longitudinalen Subbandes mit abnehmender Wellschichtdicke aufgrund der kleineren effektiven Masse zu größeren Beweglichkeitswerten und dementsprechend zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit [Cas00]. Für eine 2 nm dicke QW-Schicht mit einer 2D-Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wird für

die 2D-Leitfähigkeit Werte von $1700 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bzw. $900 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ genannt. Für n-PbTe-Massivmaterial bzw. epitaktisch gewachsenen Schichten mit einer Ladungsträgerkonzentration von $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nimmt die elektrische Leitfähigkeit Werte im Bereich von $1900 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, bzw. $1100 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ an [Har96], [Bey01].

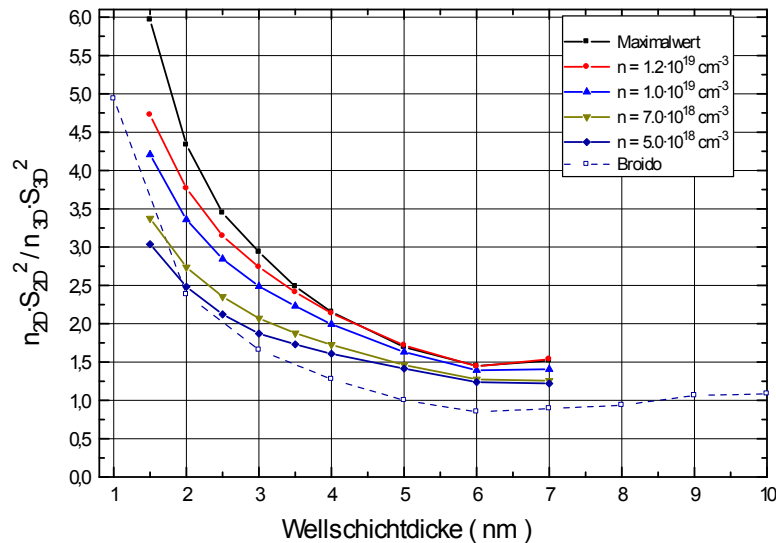


Abbildung 1.35: Berechneter Verlauf der auf PbTe-Massivmaterial skalierten Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ als Funktion der Wellschichtdicke für unterschiedliche Ladungsträgerkonzentrationen. Zum Vergleich ist eine Berechnung von Broido dargestellt [Bro97].

Mit zunehmender Wellschichtdicke werden aufgrund der höheren Zustandsdichte die obigen Subbandniveaus verstärkt besetzt und bewirken wegen der höheren effektiven Masse eine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit. Eine Vergrößerung der Potentialtopftiefe führt zu mehr beitragenden Subbandniveaus und die stärkere Besetzung der longitudinalen Subbänder bewirkt eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.

Zu gegebener Potentialtopftiefe berechnet Casian für den Seebeck-Koeffizienten einen geringfügig ansteigenden Wert bei abnehmender Wellschichtdicke. Für eine 2 nm dicke QW-Schicht und den betrachteten Werten der Ladungsträgerkonzentration liegen die Raumtemperaturwerte im Bereich von $-220 \mu\text{V/K}$ bzw. $-250 \mu\text{V/K}$. An n-PbTe-Massivmaterial bzw. epitaktisch gewachsenen Schichten werden mit $-130 \mu\text{V/K}$ bzw. $-180 \mu\text{V/K}$ [Bey01] deutlich kleiner Werte bestimmt.

Die in [Cas00] unter Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an akustischen und optischen Gitterschwingungen berechneten 2D-Leistungsfaktoren ergeben die in Abb.1.36 dargestellte Abhängigkeit von der Wellschichtdicke. Zum Vergleich ist eine Berechnung (Theorie + Messwert) für die n-PbTe / $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen sowie die experimentell bestimmten Werte des 2D-Leistungsfaktoren aus [Bey01] angegeben. Die Berechnung erfolgt unter Verwendung der in Abb.1.34 gezeigten Datensätze und der experimentell ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeit der n-PbTe / $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen, siehe Kapitel 3, Abb.3.24.

An n-PbTe-Schichten [Bey01] mit einer optimalen Ladungsträgerkonzentration von $5,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wird ähnlich den Ergebnissen in [Har96] der maximale Raumtemperaturwert des Leistungsfaktors mit $33 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ ermittelt. An barriere-dotierten MQW-Strukturen mit Wellschichtdicken kleiner 20 nm werden höhere 2D-Leistungsfaktoren bestimmt [Bey01]. Noch höhere Werte zwischen $55 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ und $130 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ werden für n-PbTe / $\text{Pb}_{0,927}\text{Eu}_{0,073}\text{Te}$ -MQW-Strukturen mit 2 nm dicken Wellschichten in [Har96] genannt.

Die Berechnungen von Casian liefern bzgl. der Abhängigkeit des 2D-Leistungsfaktors von der Wellschichtdicke qualitativ eine Übereinstimmung mit den an $\text{PbTe} / \text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen erfolgten Ergebnissen. Jedoch zeigt sich eine starke Abweichung in der Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Die experimentell festgestellte Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit abnehmender Wellschichtdicke führt zu kleineren Werten des 2D-Leistungsfaktors.

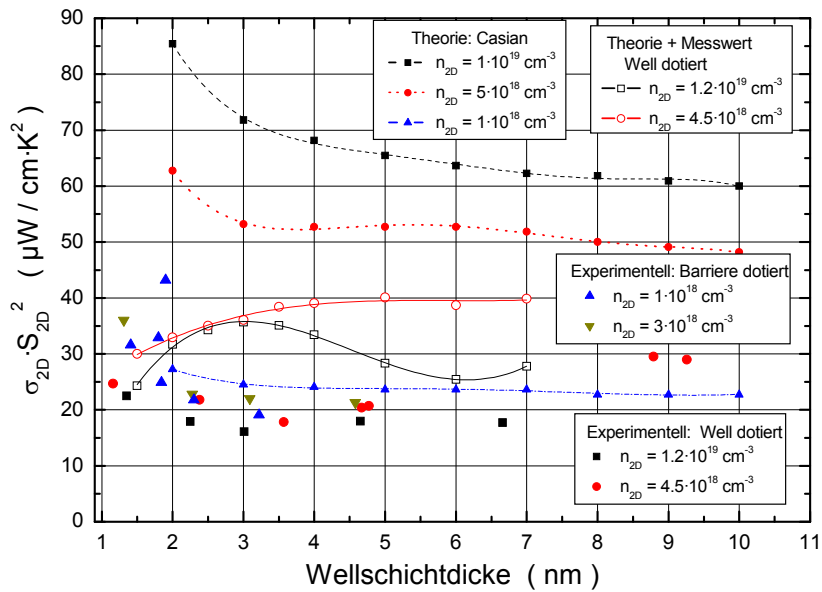


Abbildung 1.36: 2D-Leistungsfaktor als Funktion der Wellschichtdicke für (111)-orientierte MQW-Strukturen. Die Berechnungen nach Casian gelten für n-PbTe / Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te-QW-Strukturen mit einer Potentialtopftiefe von 171 meV [Cas00]. Die experimentellen Daten sind aus Untersuchungen unterschiedlich stark dotierter n-PbTe / Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-MQW-Strukturen, die als ideale QW-Strukturen betrachtet werden [Bey01]. Der zu diesen Strukturen berechnete Verlauf (Theorie + Messwert) des Leistungsfaktors nach dem idealen QW-Modell erfolgt mit der experimentell ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeit.

Setzt man voraus, dass die mit abnehmender Wellschichtdicke reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit den aufgrund steigender elektrischer 2D-Leitfähigkeit zunehmenden Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit kompensiert [Sur00], führt die von Casian ermittelte Abhängigkeit des 2D-Leistungsfaktors zu einem ansteigenden Wert der 2D-Güteziffer [Cas02]. Für eine 2 nm dicke QW-Struktur sind die berechneten Raumtemperaturwerte für $Z_{2D} \cdot T$ [Sur00] im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration in Abb.1.37 dargestellt. In der Berechnung geht die Gitterwärmeleitfähigkeit von PbTe-Massivmaterial ein und der elektronischen Beitrag wird berücksichtigt.

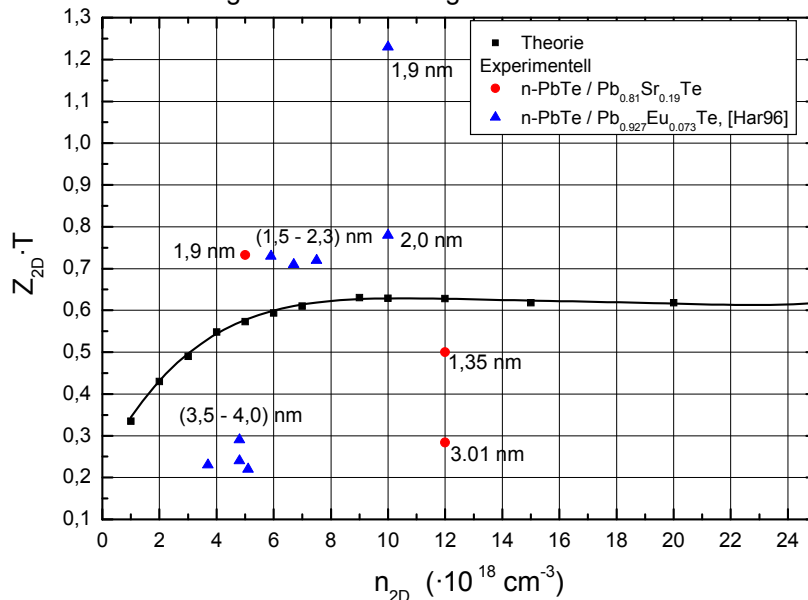


Abbildung 1.37: Raumtemperaturwerte der 2D-Güteziffer als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration für eine n-PbTe / Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te-QW-Struktur mit einer 2 nm dicken Wellschicht nach Berechnungen aus [Sur00] im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit und [Har96].

Die in [Har96] genannten $Z_{2D} \cdot T$ -Werte werden mit einer Gitterwärmeleitfähigkeit von 2 W / m·K und unter Berücksichtigung des elektronischen Wärmebeitrags bestimmt. Für die in dieser Arbeit

für n-PbTe/Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-MQW-Strukturen ermittelten $Z_{2D} \cdot T$ -Werte werden die nach dem idealen QW-Modell bzw. dem Stapelmodell angegebenen Messdaten für den 2D-Leistungsfaktor und die gemessene Wärmeleitfähigkeit verwendet, siehe Kapitel.3.7.3.

Neuere Berechnungen für eine 2 nm dicke QW-Struktur und 2D-Ladungsträgerkonzentrationen von $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ergeben mit $Z_{2D} \cdot T$ -Werten von 0.76 - 0.87 [Sur04] eine weitgehende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und übertreffen den n-PbTe-Massivmaterial von $Z_{3D} \cdot T = 0,36$ um mehr als einen Faktor 2.

1.4.3 Einfluss verschiedener Modellbetrachtungen auf den Wert der 2D-Güteziffer

Abhängig von der relativen Lage der Rotationsellipsoide zur Quantisierungsachse findet eine uniaxiale Quantisierung statt (‘äquivalente Rotationsellipsoide’) bzw. keine uniaxiale wie im Fall der (111)-orientierten PbTe-Struktur (‘nicht äquivalente Rotationsellipsoide’). Dieses hat Einfluß auf die Transporteigenschaften und damit den Wert der Güteziffer. Mit der Voraussetzung eines idealen Quantentopfes, der Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an akustischen und optischen Phononen wurde in [Bro97] für verschiedene Annahmen bzgl. der Relaxationszeit und den Energieflächen die Güteziffer berechnet. Die für eine n-PbTe-QW-Struktur ermittelten Maximalwerte von $Z_{2D} \cdot T$ sind in Abb.1.38 als Funktion der Wellschichtdicke dargestellt.

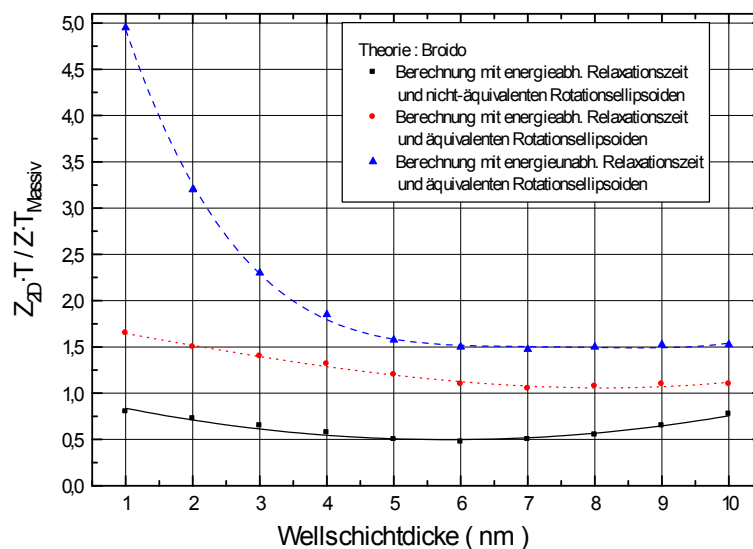


Abbildung 1.38: Abhängigkeit der auf den Massivmaterialwert normierten Werte der maximalen Güteziffer $Z_{2D} \cdot T$ von der Wellschichtdicke einer idealen PbTe-QW-Struktur bei Raumtemperatur nach Werten aus [Bro97].

Die höchsten Werte und eine ausgeprägte Abhängigkeit der Güteziffer von der Schichtdicke findet man für die Berechnung mit energieunabhängiger Relaxationszeit und einheitlicher Quantisierung der Rotationsellipsoide. Die Berücksichtigung einer energieabhängigen Relaxationszeit führt zu einer drastische Reduzierung der Güteziffer, insbesondere für kleine Schichtdicken. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Güteziffer ab und liegt für Schichten dicker 6 nm minimal über dem Massivmaterialwert. Mit der Annahme unterschiedlich quantisierter Rotationsellipsoide - damit eine teilweise Aufhebung der Entartung - und energieabhängiger Relaxationszeit ergeben sich die kleinsten Werte der Güteziffer, die über den Gesamtbereich der Schichtdicke unter dem Massivmaterialwert liegen. Im Vergleich zur Berechnung mit ‘äquivalenten Rotationsellipsoiden’ (longitudinal) bewirkt hier das Auftreten zweier Subbandstrukturen ein energetisch höher gelegenes Fermi-Energieniveau, damit kleineren Werten des Seebeck-Koeffizienten und eine Reduzierung der Güteziffer.

Mit weiterer Verringerung lässt sich eine moderate Erhöhung der Güteziffer feststellen. Diese Erhöhung hängt stark vom verwendeten Ansatz für die Berechnung der Relaxationszeit ab.

Neben der Zunahme der Streueffekte mit abnehmender Schichtdicke, die eine Reduzierung der Beweglichkeit und damit eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit verursachen, ist es vor allem die veränderte Besetzung der Grundzustandniveaus, die die Abhängigkeit der Gütezahl von der Schichtdicke bewirkt. Im Gegensatz zu den Umbesetzungen der Ladungsträger in den longitudinalen bzw. obigen Subbandniveaus der (111)-Struktur und den damit unterschiedlich beitragenden Transporteigenschaften tragen bei der (100)-Struktur die Subbandniveaus der aus vier gleichen Rotationsellipsoiden gebildeten Energieleiter bei. Wie von Casian [Cas98], [Cas00] berechnet, erreicht für die (100)-Struktur der 2D-Leistungsfaktor wegen des größeren Seebeck-Koeffizienten höhere Werte, was sich auch in den Ergebnissen von Broido wiederfindet.

1.5 Thermoelektrische Gütezahl für Schichtstapel

Die an Übergitter- und MQW-Strukturen experimentell ermittelten Transportgrößen beinhalten das Transportverhalten der aus den Well- und Barrierschichten zusammengesetzten Gesamtstruktur. Um aus den gemessenen Transportgrößen Rückschlüsse auf das Transportverhalten einer Einzelschicht ziehen zu können - im Wesentlichen die Überprüfung, ob und inwieweit in der Wellschicht ein 2-dimensionales Transportverhalten vorliegt - wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt, z.B. das ideale QW-Modell in Kapitel 1.2.1. Je nach Modell sind die gemessenen Transportgrößen auszuwerten und mit den Vorhersagen zu vergleichen.

1.5.1 Stapelmodell

Eine vereinfachte Beschreibung der Transportgrößen der hier betrachteten Strukturen ist das sogenannte Stapelmodell. Dabei setzt sich die Gesamtstruktur aus einem Stapel von unabhängigen Einzelschichten zusammen. Der Einzelschicht wird die Materialeigenschaft des entsprechenden Massivmaterials zugeschrieben, was eine gewisse Mindestdicke der Einzelschicht voraussetzt, damit Grenzflächenstreuung vernachlässigt werden können. Der Mittelwert des elektrischen Stromes und des Wärmestromes bestimmt sich aus dem mit der Einzelschichtdicke gebildeten arithmetischen Mittel der Massivmaterialstromwerte gemäß:

$$\langle j \rangle = \frac{d_A \cdot j_A + d_B \cdot j_B}{d_A + d_B} \quad (1-85)$$

Die Transportparameter des Schichtstapels S_C , σ_C und κ_C ergeben sich nach Gl.1-86 und sind kleiner als der entsprechend jeweils größere Parameter der Einzelschichten S_M , σ_M und κ_M , was sich direkt auf die Gütezahl überträgt.

$$S_C = \frac{d_A \cdot \sigma_A \cdot S_A + d_B \cdot \sigma_B \cdot S_B}{d_A \cdot \sigma_A + d_B \cdot \sigma_B} < S_M, \quad \sigma_C = \frac{d_A \cdot \sigma_A + d_B \cdot \sigma_B}{d_A + d_B} < \sigma_M \quad (1-86)$$

$$\kappa_C = \frac{d_A \cdot \kappa_A + d_B \cdot \kappa_B}{d_A + d_B} < \kappa_M$$

Solange die Eigenschaften der beiden unterschiedlichen Einzelschichten, aus denen der Schichtstapel zusammengesetzt ist, denen von Massivmaterial entsprechen, ist die Gütezahl Z_c des Schichtstapels stets kleiner als die der beiden Einzelmaterialien $Z_c \leq \max(Z_A, Z_B)$. Eine Erhöhung der Gütezahl ist durch solche Strukturen nicht möglich. Jedoch liefert dieser Ansatz eine einfache Berechnung der Transportgrößen aus den jeweiligen Massivmaterialwerten und kann mit den experimentell ermittelten Werten einer Übergitterstruktur verglichen werden.

Eine bessere Approximation der Transportparameter niederdimensionaler Strukturen mit dem Modell der Stapelschicht besteht darin, die Transportparameter der Wellschicht in den obigen Gleichungen durch die entsprechenden Werte der QW-Struktur nach dem idealen Quantum-Well-Modell, Gl.1-59.a bis Gl.1-59.c, zu ersetzen. Die Transportgrößen der Barrierenschicht werden in dieser Näherung weiterhin durch die des entsprechenden Massivmaterials beschrieben. Analoge Berechnungen sind für eine $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ -Struktur in [Chu95] bzw. für zahlreiche Übergitterstrukturen der Zusammensetzung $\text{PbTe} / \text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ in [Bey01] zu finden. Unter Verwendung der in Abb.1.12 gezeigten Werte und der an einer $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schicht ermittelten Raumtemperaturwerte der elektrischen Leitfähigkeit $173 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, des Seebeck-Koeffizienten $-195 \mu\text{V} / \text{K}$ und der Wärmeleitfähigkeit $1.65 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ ergeben sich die nach dem obigen Modell für einen $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schichtstapel und einem Streuparameterwert von 0 berechneten Werte für $Z_C \cdot T$, dargestellt in Abb.1.39. Die Berechnung erfolgt für unterschiedliche Verhältnisse von Barrieren- und Wellschichtdicke.

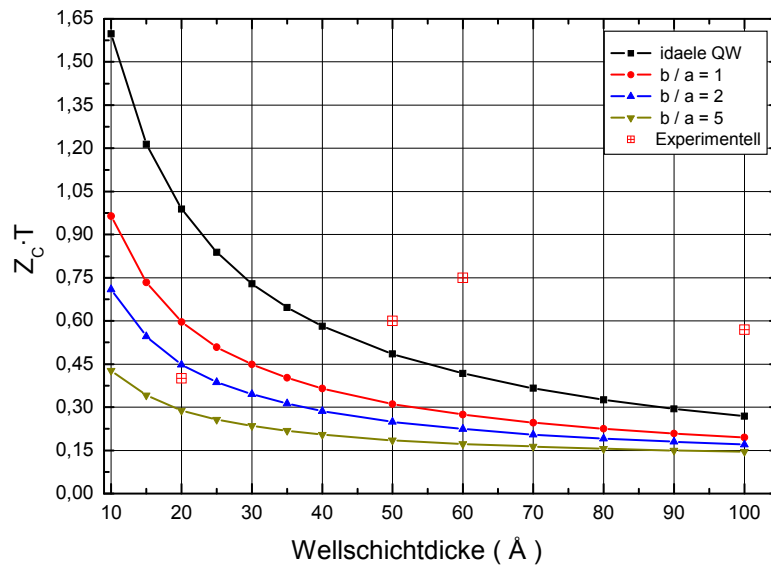


Abbildung 1.39: Raumtemperaturwerte der Gütezahl einer Bi_2Te_3 -QW-Struktur, berechnet nach dem Stapelmodell unter Berücksichtigung verschiedener Schichtdickenverhältnisse b/a und einem Streuparameterwert 0. Die experimentell an symmetrischen Übergitterstrukturen ermittelten Werte für $Z_C \cdot T$ sind aus [Nur01] entnommen.

Die Berücksichtigung der Barriere führt zu kleineren Werten der Gütezahl im Vergleich zur idealen QW-Struktur. Mit zunehmender Barrierenschichtdicke zeigt sich eine deutliche Abnahme der Gütezahl. Die an unterschiedlichen symmetrischen $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ -Übergitterstrukturen mit $x = 0.12, 0.33$ experimentell ermittelten Werte der 3D-Gütezahl [Nur01] sind ebenso eingetragen. Für Wellschichtdicken größer als 50 \AA liegen die experimentell ermittelten Werte für $Z_C \cdot T$ nahe dem Maximalwert von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Massivmaterial von 0.86.

2 Messung der Wärmeleitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten

Nach den in Kapitel 1 dargestellten theoretischen Modellüberlegungen führt das Ladungsträger-Confinement in MQW-Strukturen zu veränderten Transporteigenschaften. Das in diesen Strukturen auf die Wellschichten beschränkte Transportverhalten kann bei geeigneter Dimensionierung und Dotierung zu einer Erhöhung der 2D-Güteziffer führen. Die Dicke der Einzelschichten einer MQW-Struktur entspricht nur wenigen Atomlagen. Die Realisierung solcher Schichtstapel-systeme geschieht durch sogenannte Übergitterstrukturen. Für die Herstellung dünner Schichten und Übergitterstrukturen hoher kristalliner Qualität werden Epitaxieverfahren eingesetzt. Die hier untersuchten Proben wurden durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt [Nur01], [Bey01]. Dabei werden die Ausgangsmaterialien im Ultrahochvakuum thermisch verdampft und durch die Ausrichtung der Tiegel findet eine auf ein geheiztes Substrat gerichtete Abscheidung statt. Durch die gleichzeitige Verwendung von mehreren Quellen und Abblendeblechen können auf dem Substrat Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung aufgebracht werden.

Die hier untersuchten Schichtsysteme bestehen aus einer periodischen Anordnung binärer und quasi-binärer Materialkomponenten. Zur Ausbildung eines Ladungsträger-Confinements ist ein hinreichend tiefer Potentialtopf notwendig, was durch die Wahl der ternären Materialkomponente, geeigneten Dimensionierung der Schichtdicken und Dotierung realisiert wird.

Um ein geordnetes kristallines Schichtwachstum auf dem Substrat zu gewährleisten, müssen die Gitterparameter der Substratoberfläche denen des aufwachsenden Schichtmaterials ähnlich sein. Für die hier betrachteten binären Halbleitermaterialien (PbTe, PbSe, Bi₂Te₃, Bi₂Se₃) erweist sich BaF₂ mit einer (111)-Oberfläche als optimale Lösung. Bei BaF₂ handelt es sich um einen elektrisch isolierenden Kristall mit CaF₂-Struktur.

Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit erfolgt in [Nur01] und [Bey01] durch die Messung des Hallkoeffizienten und die Bestimmung des spezifischen Widerstandes mit der van-der-Pauw-Methode. Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten wird der in [Bit99] genannte Messaufbau verwendet, ähnlich dem hier genutzten Messaufbau, Kapitel 2.3.

Zur experimentellen Charakterisierung der thermoelektrischen Güteziffer ist neben dem Wert der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten auch die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit notwendig. Mit der hier entwickelten Messmethode wird die Wärmeleitfähigkeit von Schichten parallel zur Schichtebene, die sogenannte 'in-plane'-Wärmeleitfähigkeit, gemessen.

2.1 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit an Massivmaterialien findet man in der Literatur zahlreiche Messmethoden [Row95]. Diese lassen sich im Wesentlichen in zwei Gruppen einteilen. Es sind zum einen die auf dem stationären Messprinzip beruhenden Messmethoden, bei denen die Wärmeleitfähigkeit ohne weitere Kenntnis bestimmter Materialeigenschaften mit Ausnahme des Emissionsvermögens direkt ermittelt werden kann (Thermisches Potentiometer, sogenanntes Standardverfahren) bzw. aus dem Vergleich mit der Wärmeleitfähigkeit eines Referenzmaterials zugänglich ist (Vergleichende Methode). Die zweite Gruppe umfasst die Messmethoden, welche durch das Einkoppeln eines zeitlich kurzen oder zeitlich oszillierenden Energieeintrags die thermische Diffusivität a_{th} der Probe bestimmen (Angstroem-Methode, AC-Kalorimetrie, Laserflash-Methode). Damit lässt sich bei bekannter Wärmekapazität c_p und Dichte ρ_m des Materials die Wärmeleitfähigkeit gemäß $\kappa = a_{th} \cdot \rho_m \cdot c_p$ bestimmen. Die zahlreichen photothermischen Messverfahren unterscheiden sich einzig in der Zeitstruktur des Energieeintrags und in der Art und Weise, wie die Amplitude und Zeitverzögerung der Oberflächentemperatur gegenüber der Anregung gemessen werden.

Bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Übergittern mit den zuletzt genannten Methoden muss entweder eine weitere Messung zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität erfolgen, oder es müssen Abschätzungen dieser Größe vorgenommen werden. Inwieweit solche Abschätzungen Einfluss auf die Messauswertung haben können, zeigen z.B. Untersuchungen in [Che94] und [Yam98]. Die in [Yam98] durchgeführten Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit poröser Silizium-Schichten mit einem stationären Messverfahren bzw. unter Verwendung der mit AC-Kalorimetrie ermittelten Diffusivität zeigen starke Abweichungen. Die aus Diffusivitätsmessungen ermittelte Wärmeleitfähigkeit ergibt kleinere Werte, was auf die Verwendung der an Massivmaterial angelehnten Werte der spezifischen Wärmekapazität und der Dichte zurückgeführt wird. Erst in neuerer Zeit ist in [Ibe00] ein Messverfahren in Anlehnung an die Angstroem-Methode entwickelt worden, das gestattet, Diffusivität und spezifische Wärmekapazität parallel an ein und derselben Probe zu bestimmen.

In Abb.2.1 ist die Grundidee des stationären Messprinzips schematisiert. Die Wärmeleitfähigkeit eines Materials beschreibt die Eigenschaft, wie gut dieses Wärme leiten kann. Damit im Material ein Wärmefluss auftritt, muss ein Temperaturgradient entlang der Probe erzeugt werden. Um definierte Temperaturzustände zu gewährleisten, wird eine Probenseite mit einer Wärmesenke der Temperatur T_0 verbunden, während die gegenüber liegende Probenseite durch die Einkopplung einer zeitlich konstanten Heizleistung P beheizt wird. Im stationären thermischen Gleichgewicht erhöht sich die Temperatur an dieser Probenseite abhängig von der Größe der Wärmeleitfähigkeit des Materials auf eine Temperatur $T_0 + \Delta T$.

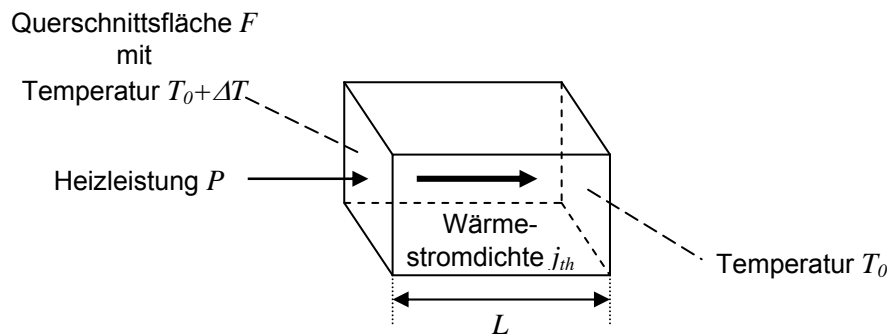


Abbildung 2.1: Messung der Wärmeleitfähigkeit mit dem stationären Messprinzip.

Unter Vernachlässigung von Verlusten über die Probenoberfläche bestimmt sich die Wärmestromdichte j_{th} aus der Heizleistung P , der Querschnittsfläche F und der Probenlänge L . Mit dem Temperaturunterschied ΔT lässt sich die Wärmeleitfähigkeit aus der Wärmestromdichte gemäß Gl.2-1 ermitteln.

$$j_{th} = \frac{P}{F} = \kappa \cdot \frac{\Delta T}{L} \quad (2-1)$$

Abhängig von der Probengeometrie ist die über Wärmestrahlung abgegebene Wärmeleistung bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit nicht zu vernachlässigen. Bei den auf dem stationären Messprinzip beruhenden Messmethoden werden im Allgemeinen Proben mit Abmessungen von einigen cm in der Länge und der Breite und einer Dicke im Bereich weniger mm verwendet. Mit Reduzierung der Schichtdicke nimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu und damit die über die Schichtoberfläche abgegebene Wärmeleistung. Dieser Beitrag ist den auf Gl.2-1 beruhenden Messmethoden oft nur schwer zugänglich, aber in der Auswertung der Wärmeleitfähigkeit rechnerisch zu berücksichtigen. Das stationäre Messprinzip ist auf Probengeometrien anzuwenden, bei denen der dominierende Wärmetransport durch das Probenvolumen erfolgt. Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit von dünnen Schichten nach Gl.2-1 muss somit gesichert sein, dass der im stationären Zustand ausgebildete Temperaturunterschied über der Probe im Wesentlichen durch die Wärmeleitfähigkeit der Schicht bestimmt wird. Neben den

Strahlungsverlusten über die Probenoberfläche zeigen auch die im Allgemeinen hohen thermischen Leitwerte der Wärmesenken, dass die auf Gl.2-1 beruhenden Messmethoden, wie etwa die Harman-Methode [Har59] nicht für die Messung von dünnen Schichten geeignet sind. Ein weiteres Problem bei der Bestimmung der Transportgrößen an dünnen Schichten und Schichtsystemen ist, dass zusätzlich zu anisotropen Materialeigenschaften auch strukturell bedingte Effekte dazu führen können, dass die thermophysikalischen Eigenschaften richtungsabhängig werden. Streuungen der Ladungsträger bzw. der Phononen an Zwischenschichten, Grenzflächen und Mikrostrukturen können anisotropes Transportverhalten hervorrufen [Fli90], [Che96]. Insbesondere für die hier betrachteten Übergitter unterscheidet sich die senkrecht zur Schichtebene gemessene von der parallel zur Schichtebene ermittelten Transportkomponente. Die meisten Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bzw. der Diffusivität liefern in ihrer experimentellen Realisierung nur eine der betrachteten Leitfähigkeitskomponenten. Die Bestätigung anisotropen Transportverhaltens in Übergitterstrukturen gelang erstmals in [Che94] durch Entwicklung eines Messverfahrens (Adaption der AC-Kalorimetrie-Methode), mit dem die Komponenten der Diffusivität sowohl senkrecht als auch parallel zur Schichtebene bestimmt werden konnten.

2.1.1 Das 3ω -Messprinzip

Eine weitere Methode, die es gestattet, die Wärmeleitfähigkeit sowohl senkrecht als auch parallel zur Schichtebene zu bestimmen, beruht auf dem 3ω -Messprinzip. Das von Cahill entwickelte dynamische Messprinzip [Cah90] ist durch einen minimierten Einfluss von Strahlungsverlusten gekennzeichnet. In seiner ursprünglichen Konzeption ist dieses Messprinzip nur für Materialien mit einem isotropen thermischen Transportverhalten gültig, deren Dicke mindestens im Bereich einiger μm liegt. Die modifizierte Ausführung erlaubt es, auch die Wärmeleitfähigkeit anisotroper Schichten zu bestimmen [Che98a], [Völ01]. In Abb.2.2 ist zur Erklärung der Messmethode die Präparation eines isotropen Substrates zur Messung seiner Wärmeleitfähigkeit κ_{Sub} gezeigt.

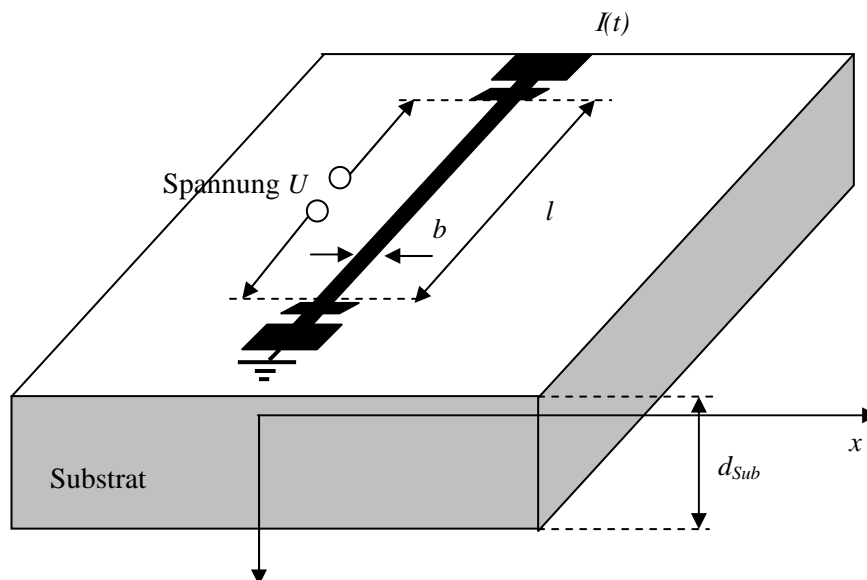


Abbildung 2.2: Grundaufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit eines isotropen Substrates mit der 3ω -Methode.

Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit κ_{Sub} eines isotropen Substrates wird ein Metallstreifen der Breite b und der Länge l angebracht. Der Metallstreifen dient gleichzeitig als Heiz- und

als Sensorstreifen zur Ermittlung der Temperaturänderung und wird mit einem Wechselstrom $I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$ der Frequenz ω belastet. An den Spannungskontakten, die sich an den Enden des Metallstreifens befinden, kann zusätzlich zur Wechselspannungskomponente $U_\omega(\omega)$ eine weitere, in der Amplitude deutlich kleinere Wechselspannungskomponente $U_{3\omega}(\omega)$ gemessen werden. Die im Heizstreifen umgesetzte Heizleistung setzt sich aus einem stationären und einem zeitlich oszillierenden Anteil zusammen:

$$P(t) = (I_0 \cdot \cos(\omega \cdot t))^2 \cdot R = \frac{I_0^2 \cdot R}{2} \cdot (1 + \cos(2 \cdot \omega \cdot t)) = P_0 \cdot (1 + \cos(2 \cdot \omega \cdot t)) \quad (2-2)$$

Die damit erzeugte Wärmewelle breitet sich entlang des Heizstreifens in das als isotrop vorausgesetzte Substratmaterial zylinderförmig aus. Die Wärmestromdichte durch eine gedachte Halbzylinder-Oberfläche mit dem Radius $r = b/2$ in das Substrat ergibt sich mit der Wärmeleitfähigkeit κ_{Sub} der Probe zu:

$$-\kappa_{Sub} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=\frac{b}{2}} = \frac{P_0}{l \cdot \pi \cdot \frac{b}{2}} \cdot (1 + \cos(2 \cdot \omega \cdot t)) \quad (2-3)$$

Die Eindringtiefe l/q der Wärmewelle muss kleiner als die Substratdicke d_{Sub} sein und berechnet sich aus der jeweiligen Frequenz und der thermischen Diffusivität a_{th} der Probe.

$$\frac{1}{q} = \sqrt{\frac{a_{th}}{2 \cdot \omega}} = \sqrt{\frac{\kappa_{Sub}}{2 \cdot \omega \cdot \rho_{Sub} \cdot c_p}} < d_{Sub} \quad (2-4)$$

Aufgrund des durch Gl.2-2 gegebenen stationären und zeitlich oszillierenden Heizleistungsanteils bildet sich entlang der Breite des Heizstreifens eine stationäre und eine mit der Frequenz $2 \cdot \omega$ oszillierende Temperaturänderung aus:

$$\Delta T(t) = \Delta T(\omega) \cdot \cos(2 \cdot \omega \cdot t + \varphi) + \Delta T_{stat} \quad (2-5)$$

Damit ist auch eine zeitliche Widerstandsänderung $\Delta R(\omega)$ gegeben, die sich mit dem Temperaturkoeffizienten β des Widerstandes des Heizstreifens bestimmen lässt:

$$R(T) = R(T_0) \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T_{stat}) + \Delta R(\omega) \cdot \cos(2 \cdot \omega \cdot t + \varphi) \quad (2-6)$$

$R(T_0)$ ist der Widerstand des ungeheizten Heizstreifens. Der Widerstand $R(T)$ verursacht am Heizstreifen einen Spannungsabfall, der sich aus zwei unterschiedlich großen Spannungskomponenten U_ω und $U_{3\omega}$ zusammensetzt:

$$U = I_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot R(T) = U_\omega \cdot \cos(\omega \cdot t) + U_{3\omega} \cdot \cos(3 \cdot \omega \cdot t + \varphi) \quad (2-7)$$

Die Komponente U_ω berechnet sich nach

$$U_\omega = I_0 \cdot R(T_0) \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T_{stat}) \approx I_0 \cdot R(T_0) \quad (2-8)$$

und für die um etwa einen Faktor 1000 kleinere Spannungskomponente $U_{3\omega}$ gilt:

$$U_{3\omega} = \frac{I_0 \cdot \Delta R(\omega)}{2} = \frac{I_0 \cdot R(T_0) \cdot \beta \cdot \Delta T(\omega)}{2} \quad (2-9)$$

Mit dem Wert des Temperaturkoeffizienten und der Messung der Amplitude $U_{3\omega}$ für verschiedene Frequenzen lässt sich die Amplitude $\Delta T(\omega)$ der Temperaturosillation aus Gl.2-9 als Funktion der Frequenz bestimmen. Die Abhängigkeit der Temperaturosillation als Funktion der Frequenz ergibt sich andererseits durch Lösen der dynamischen Wärmeleitungsgleichung für die in Abb.2.2 gezeigte Geometrie:

$$\Delta T(\omega) = \frac{2 \cdot U_{3\omega}}{I_0 \cdot R(T_0) \cdot \beta} = \frac{P_0}{l \cdot \pi \cdot \kappa_{Sub}} \cdot \left(\ln \left[\frac{a_{th}}{\sqrt{2 \cdot i \cdot \left(\frac{b}{2}\right)^2}} \right] - \frac{1}{2} \cdot \ln(\omega) + 0.11 \right) \quad (2-10)$$

Aus der Steigung der Amplitude $\Delta T(\omega)$ über $\ln(\omega)$ lässt sich die Wärmeleitfähigkeit κ_{Sub} bestimmen.

Für den Fall, dass sich auf dem Substrat eine zu untersuchende Schicht der Dicke d und der Wärmeleitfähigkeit κ befindet, lässt sich zeigen, dass für kleine Heizfrequenzen und, sofern die Breite des Heizstreifens größer als die Schichtdicke ist, für die Amplitude der Temperaturosillation gilt:

$$\Delta T(\omega) = \frac{P_0}{l \cdot \pi \cdot \kappa_{Sub}} \cdot \left(\ln \left[\frac{a_{th}}{\sqrt{2 \cdot i \cdot \left(\frac{b}{2}\right)^2}} \right] - \frac{1}{2} \cdot \ln[\omega] + 0.11 \right) + \frac{P_0 \cdot d}{l \cdot b \cdot \kappa} \quad (2-11)$$

Die Amplitude der Temperaturosillation wächst im Vergleich zur Messung ohne Schicht um einen frequenzunabhängigen Term. Aus der Verschiebung kann direkt die Wärmeleitfähigkeit der Schicht bestimmt werden, und diese stellt die Wärmeleitfähigkeitskomponente κ_{\perp} senkrecht zur Schichtebene dar, die in der Literatur als cross-plane-Wärmeleitfähigkeit bezeichnet wird. Nur im Fall isotroper Wärmeleitung beschreibt diese auch die Wärmeleitfähigkeit κ_{\parallel} parallel zur Schichtebene, die sogenannte in-plane-Wärmeleitfähigkeit. Mit der in Abb.2.3 gezeigten Probenpräparation lassen sich beide Komponenten der Wärmeleitfähigkeit ermitteln.

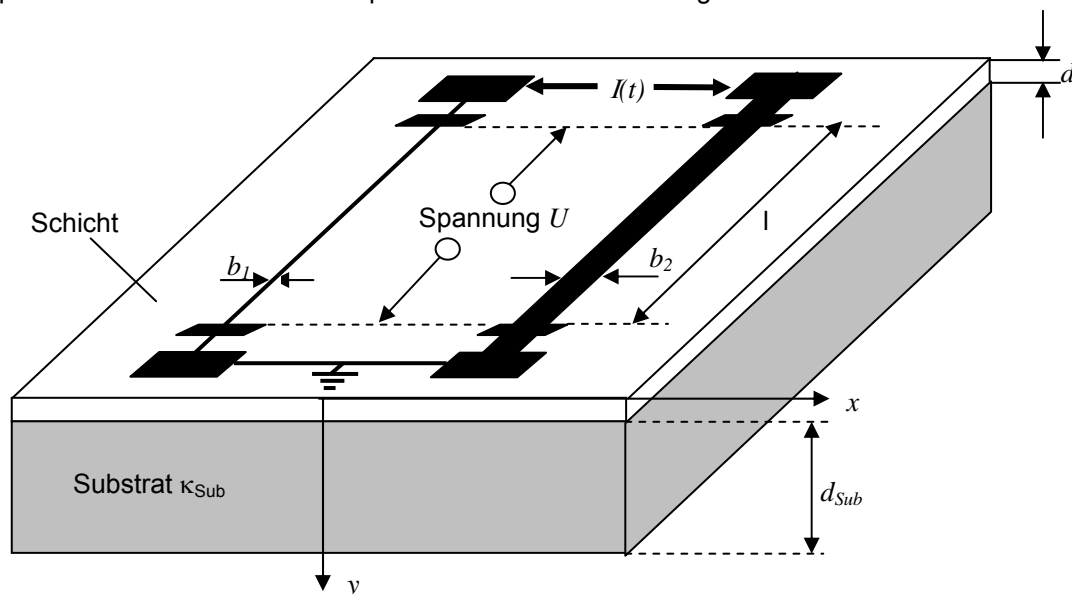


Abbildung 2.3: Aufbau zur Messung der beiden Wärmeleitfähigkeitskomponenten einer Schicht mit der 3ω -Methode. Die in-plane-Wärmeleitfähigkeit bezeichnet die Wärmeleitfähigkeitskomponente parallel zur Schichtoberfläche. Die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Schichtoberfläche wird als cross-plane-Wärmeleitfähigkeit bezeichnet.

Aus der Analyse der Temperaturerhöhung des breiten Metallstreifens ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Schichtebene nach dem zuvor dargestellten Formalismus. Mit dieser lässt sich dann durch Auswertung der Temperaturerhöhung eines schmalen Metallheizstreifens die Wärmeleitfähigkeit parallel zur Schichtebene bestimmen. Bei Messung mit dem schmalen Heizstreifen müssen die Frequenzen so hoch gewählt werden, dass die Eindringtiefe im Bereich der Schichtdicke d bleibt. Somit sind z.B. für 1 μm dicke PbTe- bzw. Bi_2Te_3 -Schichten Frequenzen oberhalb von 10 MHz zu verwenden. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfordert die Messung der Amplitude der Temperaturoszillation über einen Frequenzbereich von 1-2 Größenordnungen. Die entsprechend geringen Aufheizeiten können dann kleiner als die Reaktionszeit des Probenmaterials sein, was keine messbare Amplitude der Temperaturoszillation hervorruft. Die zur Berechnung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit notwendige Modellierung führt dazu, dass sich diese Messmethode nur für die Bestimmung der cross-plane-Wärmeleitfähigkeit etabliert hat.

Erste Anwendungen von Chen an einer 2.4 μm dicken $\text{AlAs}/\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{As}$ -Übergitterstruktur mit 45.5 nm dicken AlAs- und 41 nm dicken $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{As}$ -Schichten zeigen die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Messmethode [Che98a]. Die nötige Verwendung einer Isolationsschicht zur elektrischen Entkopplung der Heizstreifen gegenüber der Probe führt zu einem zusätzlichen Messfehler. Die cross-plane-Wärmeleitfähigkeit kann mit einer Messgenauigkeit von ca. $\pm 15\%$ ermittelt werden. Diese wird zur weiteren Bestimmung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit verwendet. Unter Vernachlässigung weiterer Fehler ist so die Messgenauigkeit der in-plane-Wärmeleitfähigkeit durch die der cross-plane-Wärmeleitfähigkeit bestimmt.

In Abb.2.4 sind die am IFW-Dresden mit der 3ω -Methode durchgeführten Messungen der cross-plane-Wärmeleitfähigkeit von (111)-Si/Ge-Übergitterstrukturen dargestellt [Kle00].

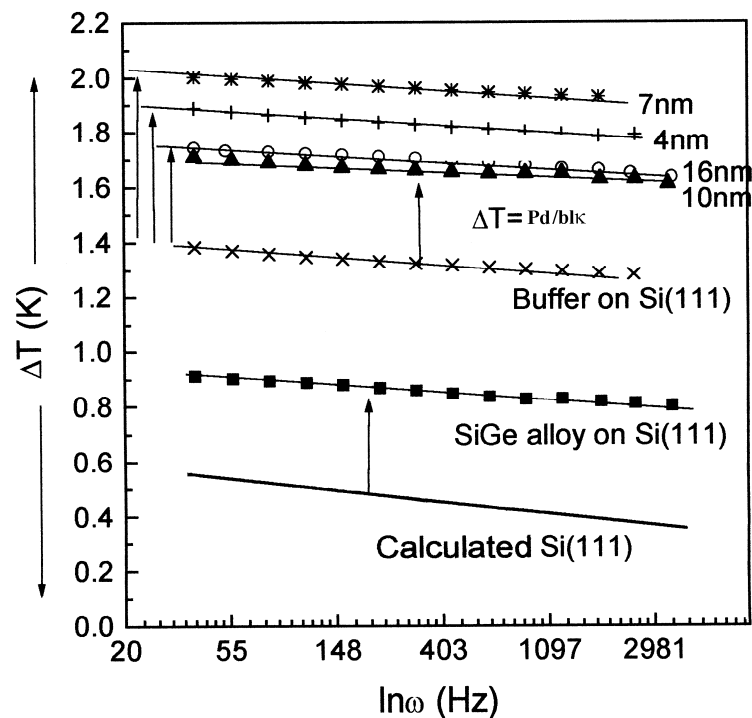


Abbildung 2.4: Verlauf der Temperaturerhöhung von Messungen der cross-plane-Wärmeleitfähigkeit an Si/Ge-Übergitterstrukturen unterschiedlicher Periodizität. Die Übergitter sind auf Si(111)-Substraten aufgewachsen (Messungen IFW-Dresden, Hr. Dr. Kleint).

In der Literatur findet man einige Daten von Wärmeleitfähigkeitsmessungen an dünnen Schichten und Schichtsystemen, von denen die meisten aufgrund des verwendeten 3ω -Messprinzips in cross-plane-Geometrie die Wärmeleitfähigkeitskomponente κ_{\perp} liefern. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben ist aufgrund der in Wachstumsrichtung erzeugten Quantum-Well-Struktur die Wärmeleitfähigkeit parallel zur Schichtebene von Belang. Diesbezüglich findet man nur

wenige experimentelle Ergebnisse an freitragenden Strukturen, d.h. Messungen an Schichten oder Übergitterstrukturen, die vom Substrat abgelöst wurden. Die unter Verwendung einer AC-Kalorimetrie-Methode erhaltenen Ergebnisse an GaAs-Schichten bzw. an GaAs/Al GaAs-SL sind in [Che94], an AlAs- und GaAs-Schichten bzw. an AlAs/GaAs-SL in [Yao87], [Che95] bzw. für Si/Ge-SL in [Ven98] veröffentlicht. Messungen an Si/Si_{0,8}Ge_{0,2}- und B₄C/B₉C-SL mit Substrat unter Anwendung einer modifizierten 3 ω -Messmethode findet man in [Gha98]. Aufgrund der Notwendigkeit weiterer probenspezifischer Messgrößen zur Auswertung der Messdaten bei einer dynamischen Messmethode, wird hier eine stationäre Messmethode in Anlehnung an [Völ87a] verwendet.

2.2 Stationäre Methode zur Messung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit dünner Schichten

Zur Messung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit wurde eine stationäre Methode entwickelt, bei der die Einzelschicht oder die Übergitterstruktur als freitragende Schicht vermessen wird. Dazu ist es notwendig, die Probe vorher durch eine spezielle Präparationstechnik vom BaF₂-Substrat abzulösen. Die Messung an einer freitragenden Schicht ist notwendig, da das verwendete Substrat ungleich dicker ist, als die darauf abgeschiedene Schicht bzw. das Schichtsystem ($d_{\text{BaF}_2} \approx 500 \mu\text{m}$, $d_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} \approx 1 \mu\text{m}$). Auch ist die Wärmeleitfähigkeit von BaF₂ größer als die der untersuchten Materialien ($\kappa_{\text{BaF}_2} \approx 20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, $\kappa_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ bzw. $\kappa_{\text{PbTe}} \approx 2 - 3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$).

In Abb.2.5 ist der Grundaufbau der stationären Messung schematisiert. Als Wärmesenken dienen zwei Kupferblöcke und ein Silizium-Chip. Der an der Oberfläche oxidierte Chip besitzt in der Mitte einen Spalt, der durch einen anisotrop nasschemischen Ätzprozess erzeugt wurde. Der Chip ist mit Wärmeleitkleber (2K-Epoxydharz, Ecolit323) auf die zwei Kupferblöcke aufgeklebt und dient zur elektrischen Isolation der zu vermessenden Schicht gegen die Kupferblöcke. und hat aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Silizium (156 W/m K) die Temperatur der Kupferblöcke. Die zu untersuchende Schicht wird freitragend über den Spalt des Chips unter Verwendung eines Photolackes (AZ1512) aufgeklebt. Der Wärmewiderstand der Photolackschicht ist im Vergleich zu dem der Schicht um ungefähr 5 Zehnerpotenzen kleiner. Somit kann das System bestehend aus Kupferblock, Si-Chip und Photolack als ideale Wärmesenke betrachtet werden.

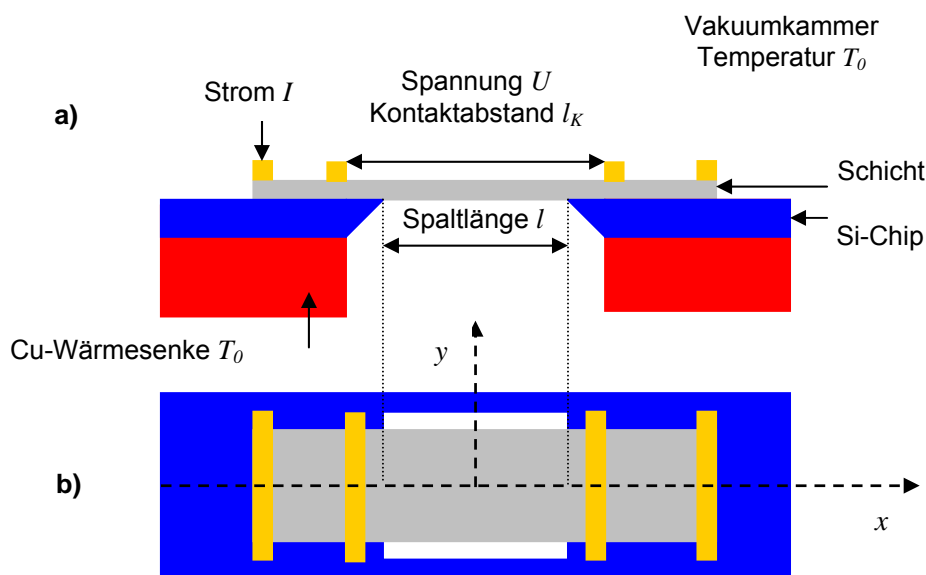


Abbildung 2.5: Grundaufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit durch Direkt-Kontaktierung einer freitragenden Schicht auf Wärmesenken : a) Schnitt entlang der x-Achse b) Aufsicht.

Über die an den Schichtenden aufgedampften Goldkontakte erfolgt die Strom- und Spannungsmessung in 4-Punkt-Geometrie. Die Probe wird durch Einkopplung eines Heizstromes erwärmt. Im thermischen Gleichgewicht stellt sich zwischen der vorgegebenen zugeführten Heizleistung und abgeführten Verlustleistung eine mittlere Temperatur der Schicht ein. Die mittlere Temperaturerhöhung des freitragenden Schichtbereichs ist ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit und wird, ohne Zuhilfenahme weiterer Sensoren, direkt aus der Widerstandsänderung der Schicht bestimmt.

Beim Messaufbau sind folgende, für die Messung und Auswertung wichtige Randbedingungen zu beachten:

- Wärmesenken konstanter Temperatur T_0
- "Schwarze" Umgebung konstanter Temperatur T_0
- Vakuum mit einem Druck $p < 10^{-5}$ mbar
- Abstand der Wärmesenken \gg Schichtdicke
- Breite der Schicht \gg Schichtdicke
- mittlere Temperaturerhöhungen ΔT durch den Heizstrom, typisch (5 - 10) K
- lineare Näherung der Strahlungsverluste : $T^4 - T_0^4 \approx 4 \cdot T_0^3 \cdot \Delta T$

Durch das verwendete Messprinzip entfallen störende Zuleitungen zu Temperaturfühlern an der Schicht und damit mögliche Wärmeverluste. Wärmeverluste durch Wärmestrahlung sind nicht zu vermeiden und werden durch die gleichzeitige Vermessung zweier unterschiedlich langer Proben bestimmt.

Die entwickelte Messmethode der Wärmeleitfähigkeit beinhaltet:

- Berechnung der Temperaturverteilung $T(x)$ und der mittleren Temperaturerhöhung ΔT in der durch Stromfluss erwärmten Schicht der Länge l :

$$\Delta T = \frac{2}{l} \cdot \int_0^{l/2} (T(x) - T_0) dx \quad (2-12)$$

- Bestimmung der mittleren Temperaturerhöhung anhand der Widerstandsänderung der erwärmten Schicht

Der Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit der Schicht und ihrer mittleren Temperaturerhöhung wird durch die analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung (bei den durch den Probenhalter gegebenen Randbedingungen) ermittelt.

2.2.1 Analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung in einem eindimensionalen Modell

Aufgrund der Anordnung der Schicht relativ zur Wärmesenke wird für die Temperaturverteilung im freitragenden Schichtbereich vorausgesetzt, dass sich diese allein durch eine Abhängigkeit von der Probenlänge (hier in x -Richtung) beschreiben lässt. Entlang der Probenbreite wird mit Ausnahme des Randbereiches kein Temperaturgradient erwartet. Wegen der geringen Schichtdicke von (1 - 3) μm im Vergleich zur Längsausdehnung von (0.7 - 1) mm werden Temperaturgradienten in z -Richtung vernachlässigt. Legt man den Nullpunkt der x -Achse in die Mitte des freitragenden Schichtbereiches, Abb.2.5, so ergibt sich mit der in der Schicht umgesetzten Heizleistung P das Temperaturprofil [Völ87a]:

$$T(x) - T_0 = \frac{P}{8 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot T_0^3 \cdot b \cdot l} \cdot \left(1 - \frac{\cosh(\mu \cdot x)}{\cosh(\mu \cdot l/2)}\right) \quad (2-13)$$

Die Stefan-Boltzmann-Konstante und das Emissionsvermögen der Schicht sind durch σ_{SB} und ε gekennzeichnet, T_0 bezeichnet die Umgebungstemperatur. Der Parameter μ beinhaltet die

Schichtdicke sowie die gesuchte Wärmeleitfähigkeit:

$$\mu^2 = \frac{8 \cdot \sigma_{SB} \cdot \varepsilon \cdot T_0^3}{\kappa \cdot d} \quad (2-14)$$

Mit $R(T_0)$ als Schichtwiderstand bei Umgebungstemperatur, $R(T_0 + \Delta T)$ als Widerstand der durch den Heizstrom I erwärmten Schicht und β als Temperaturkoeffizient des Schichtwiderstandes folgt für die mittlere Temperaturerhöhung der durch den Heizstrom erwärmten Schicht [Völ87a]:

$$\Delta T = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{I^2 \cdot R(T_0 + \Delta T)}{(\pi^2 \cdot \kappa \cdot d \cdot b / l) + 8 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot T_0^3 \cdot l \cdot b} = \frac{R(T_0 + \Delta T) - R(T_0)}{R(T_0) \cdot \beta} = \frac{\Delta R}{R(T_0) \cdot \beta} \quad (2-15)$$

Die mittlere Temperaturerhöhung ist direkt mit der Widerstandsänderung ΔR der Schicht bei Erwärmung korreliert. Aus der Messung der Widerstandsänderung und aus dem bekanntem Temperaturkoeffizienten lässt sich die mittlere Temperaturerhöhung berechnen. Die Wärmeleitfähigkeit bestimmt sich dann mit der mittleren Temperaturerhöhung anhand von Gl.2-15.

Die Ableitung der zur Auswertung verwendeten Gl.2-15 geht von einer eindimensionalen Temperaturverteilung Gl.2-13 aus. Mit numerischer Simulation wurde ein Vergleich zwischen der eindimensionalen Lösung gemäß Gl.2-13 und der mit Hilfe von MATLAB 5.3 bzw. mit ANSYS berechneten Temperaturverteilung durchgeführt. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen der eindimensionalen analytischen Lösung und der mehrdimensionalen Simulation. Somit kann Gl.2-15 mit hinreichender Genauigkeit zur Auswertung der Messdaten verwendet werden, was sich auch in weiteren Anwendungen zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bestätigt hat [Nur01]. Die Verwendung von Gl.2-15 setzt voraus, dass die Spannungskontakte an den Kanten der Wärmesenken abschließen. Kommt es aufgrund der Präparation zu einem größeren Abstand der Spannungskontakte, muss ein Korrekturterm berücksichtigt werden.

2.2.2 Messvorgang und Messaufbau

Der Vakuum-Messplatz ist für einen Temperaturbereich von (70 - 400) K ausgelegt. Der Messvorgang wird in Temperaturschritten von 5 K durchgeführt. Für die hier untersuchten Schichten zeigte sich, dass die Schichten unterhalb 230 K wegen mechanischer Spannungen aufgrund der thermischen Belastung nicht mehr vermessen werden können.

Da bei jeder Messpunktaufnahme zu gegebener Umgebungstemperatur T_0 neben dem Widerstand der geheizten Schicht auch der Widerstand $R(T_0)$ der ungeheizten Schicht bestimmt wird, steht am Ende eines Messzyklus die Kennlinie $R(T_0)$ als Funktion der Temperatur zur Verfügung. Aus dieser kann der zur Auswertung benötigte Temperaturkoeffizient abgeleitet werden.

Zur exakten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ist die Kenntnis des Emissionsvermögens der Schicht nötig. Wendet man die Messmethode auf zwei gleiche Schichten unterschiedlicher Geometrie an, lässt sich aus den unterschiedlichen ΔT -Werten der Emissionskoeffizient bestimmen.

Die Messung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit lässt sich in folgendem Messvorgang zusammenfassen:

1. Messung des Schichtwiderstandes $R(T_0)$ bei vorgegebener Umgebungstemperatur T_0
2. Bestimmung des Schichtwiderstandes $R(T_0 + \Delta T)$ zu gegebener Heizleistung $P = I^2 \cdot R(T_0 + \Delta T)$ mit einer mittleren Temperaturerhöhung der Schicht von etwa (5 - 10) K
3. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten β , der sich aus der Ableitung der unbelasteten Widerstandskurve ergibt:

$$\beta = \frac{\frac{d}{dT_0} R_{unb}(T_0)}{R_{unb}(T_0)} \quad (2.16)$$

4. Berechnung der mittleren Temperaturerhöhung:

$$\Delta T = \frac{R(T_0 + \Delta T) - R(T_0)}{R(T_0) \cdot \beta} = \frac{\Delta R}{R(T_0) \cdot \beta} \quad (2.17)$$

5. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit aus der mittleren Temperaturerhöhung nach Gl.2-15.

Die Gesamtstruktur des automatisierten Messplatzes für die Messung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit ist in Abb.2.6 dargestellt.

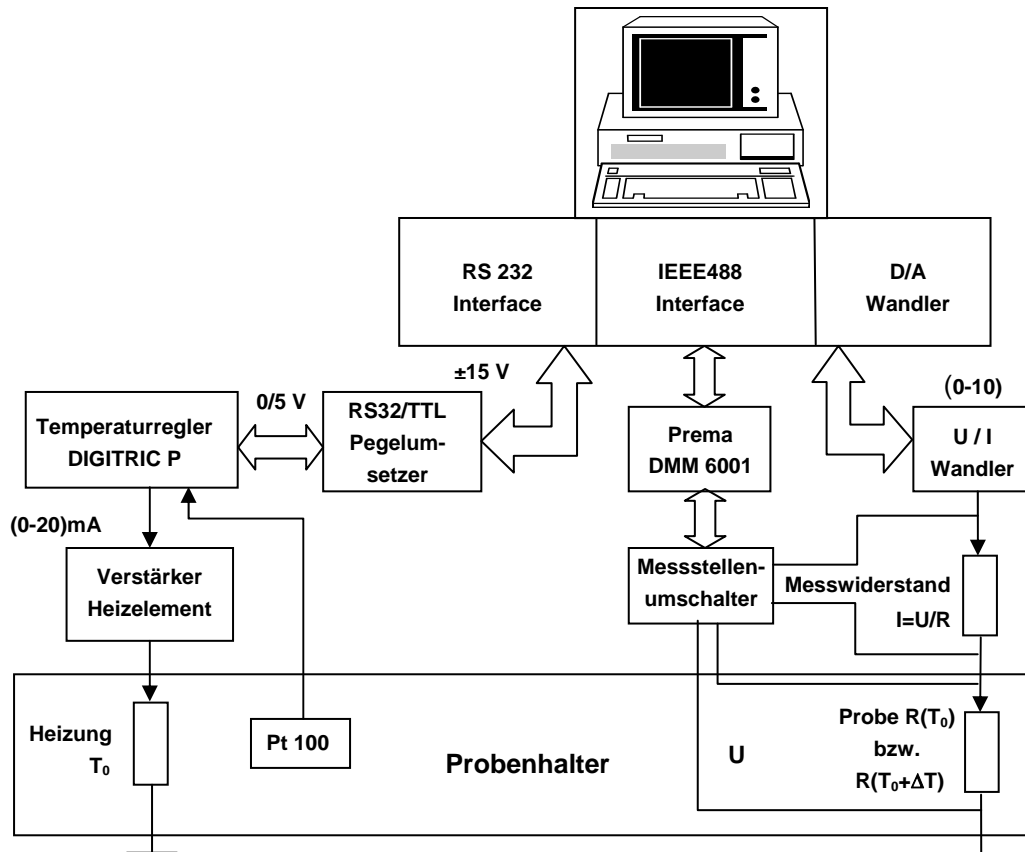


Abbildung 2.6: Gesamtaufbau des automatisierten Messplatzes zur Bestimmung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit.

Für die Realisierung von Messungen an einer bzw. zwei Schichten wurde ein Probenhalter konstruiert, eine Detailaufnahme zeigt Abb.2.7.

Die Schichten werden auf mikromechanisch geätzten und an der Oberfläche oxidierten Silizium-Chips aufgebracht. Die Si-Chips sind auf den Kupferblöcken aufgeklebt und dienen als Wärmesenken. In der Mitte dieser Chips befindet sich jeweils ein Spalt, der den freitragenden Schichtbereich definiert. Der Abstand der Wärmesenken (und damit die relevante Länge des Spaltes, die dem freitragenden Schichtbereich entspricht) lässt sich durch photolithographische Strukturierung exakt herstellen und ist hier 1 mm. Zwischen den Kupferblöcken befindet sich ein Temperatursensor Pt-100 zur Messung der Umgebungstemperatur.



Abbildung 2.7: Teil des Probenhalters mit den Si-Chips auf den Kupferblöcken zur Messung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit. Die Spaltbreite beträgt 1 mm.

2.2.3 Probleme bei der Messung mit Direktkontaktierung

Die vorher genannte Messmethode setzt voraus, dass sich aus dem unbelasteten Widerstandsverlauf der Temperaturkoeffizient ermitteln lässt. Wenn im Temperaturgang des Schichtwiderstandes ein lokales Minimum bzw. Maximum auftritt, hat dort der Temperaturkoeffizient einen Wert von Null und eine Bestimmung der Temperaturänderung ist in diesem Temperaturbereich nicht möglich. Zahlreiche Proben der Materialklasse Bi_2Te_3 , aber auch Proben der Bleisalze zeigen im untersuchten Temperaturbereich ein Extremalverhalten des Widerstandsverlaufs. Für Bi_2Te_3 verschiebt sich mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit, $300 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bis $800 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, dieser Extrempunkt durch den Temperaturbereich von 270 K bis 350 K. In der Literatur findet man ähnliche Ergebnisse [Sto75].

Durchläuft der Widerstand den Extrempunkt, so findet ein Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten und der Widerstandsänderung statt. Im zugehörigen Temperaturbereich nähert sich der Temperaturkoeffizient und damit die Widerstandsänderung dem Wert Null an. In der Berechnung der Temperaturerhöhung nach Gl.2-17 ergibt sich eine Singularität und eine Auswertung der Wärmeleitfähigkeit ist nicht möglich. Im Weiteren wird in den Diagrammen die Umgebungstemperatur mit T bezeichnet.

In Abb.2.8 ist der Temperaturverlauf des Widerstandes einer ungeheizten bzw. der mit einer Heizleistung belasteten Schicht, Probe 247e2, gezeigt. Deutlich erkennt man das Maximum in den beiden Widerstandskurven. Die Widerstandsänderung ΔR , die sich aus der Differenz der Widerstandskurven ergibt, nimmt mit zunehmender Temperatur ab, durchläuft im Temperaturbereich von 325 K den Wert Null. Der Temperaturkoeffizient, dargestellt in Abb.2.9, zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit und nimmt mit steigender Temperatur ab. Im Bereich um 335 K erfolgt der Vorzeichenwechsel, der sich auch in der Widerstandsänderung wiederfindet.

Der mit den Werten des Temperaturkoeffizienten berechnete Verlauf der Temperaturerhöhung ist in Abb.2.10 dargestellt. Im unteren Temperaturbereich kann die Temperaturerhöhung noch zuverlässig aus der Widerstandsänderung berechnet werden. Trotz konstanter Heizleistung nimmt aber die berechnete Temperaturerhöhung kontinuierlich ab und hat analog zur Widerstandsänderung bei einer Temperatur von 325 K einen scheinbaren Nulldurchgang. Dieses Verhalten und die im anschließenden Temperaturbereich berechneten Werte der Temperaturerhöhung sind durch das Verhalten des Temperaturkoeffizienten dominiert und stellen nicht die tatsächliche Temperaturerhöhung dar.

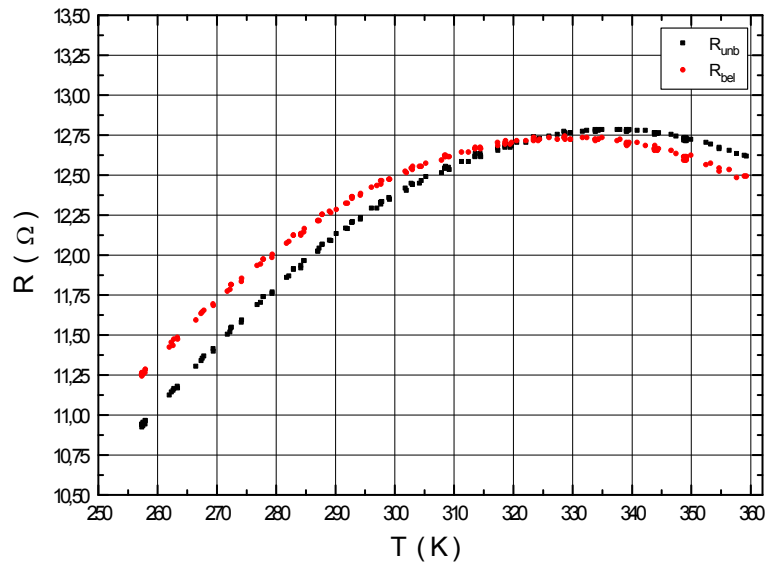


Abbildung 2.8: Temperaturgang des Widerstandes der unbelasteten bzw. mit einem Heizstrom belasteten Probe 247e2.

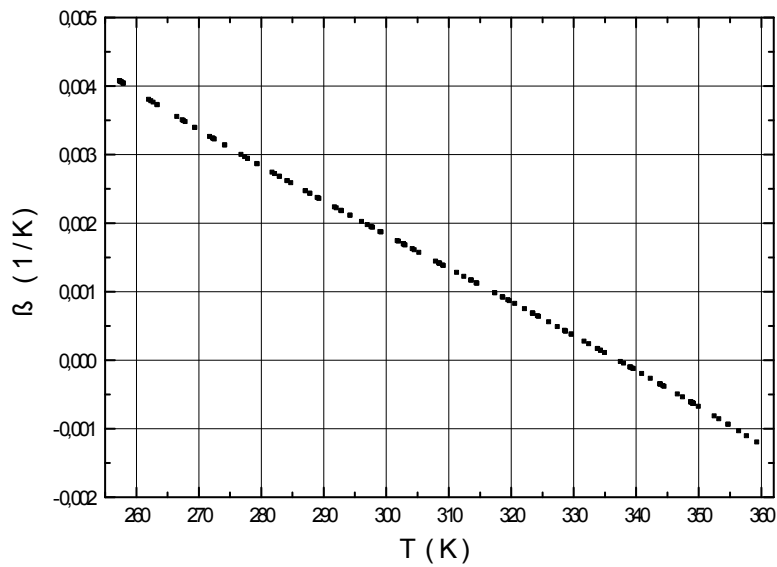


Abbildung 2.9: Temperaturkoeffizient der Probe 247e2.

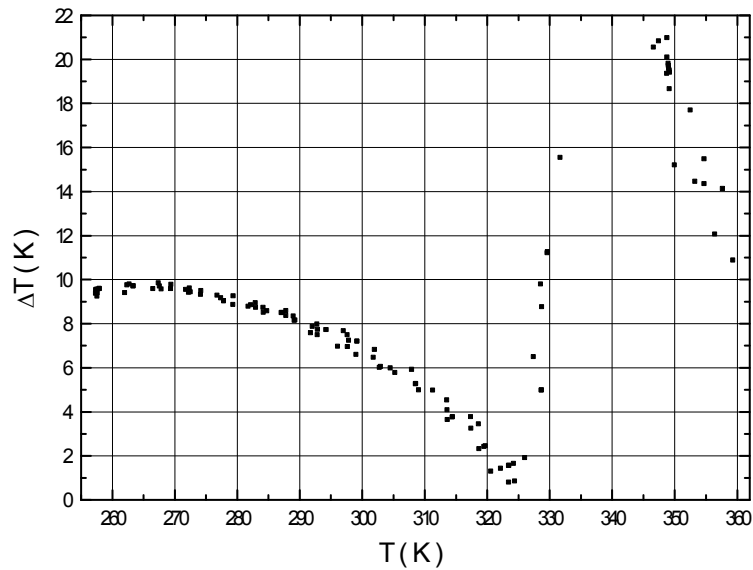


Abbildung 2.10: Temperaturerhöhung der Probe 247e2.

Auch wenn für den betrachteten Temperaturbereich sich im Widerstandsverlauf das Extremalverhalten noch nicht vollständig ausgebildet hat, ergibt sich im Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit eine charakteristische Änderung. Dazu sind die zur Berechnung notwendigen Messgrößen beispielhaft für die Bi_2Te_3 -Schicht 322 gezeigt. In Abb.2.11 ist der Temperaturgang des spezifischen Widerstandes dieser Probe dargestellt. Im oberen Temperaturbereich strebt der spezifische Widerstand einen Maximalwert an. Während eines Messabschnittes bleibt der verwendete Heizleistungswert konstant. Insgesamt wurde die Probe in vier Messabschnitten drei unterschiedlichen Heizleistungen ausgesetzt. In Abb.2.12 ist der Temperaturkoeffizient des unbelasteten Widerstandes für den jeweiligen Messabschnitt dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt der Wert ab und strebt oberhalb 360 K gegen einen Vorzeichenwechsel.

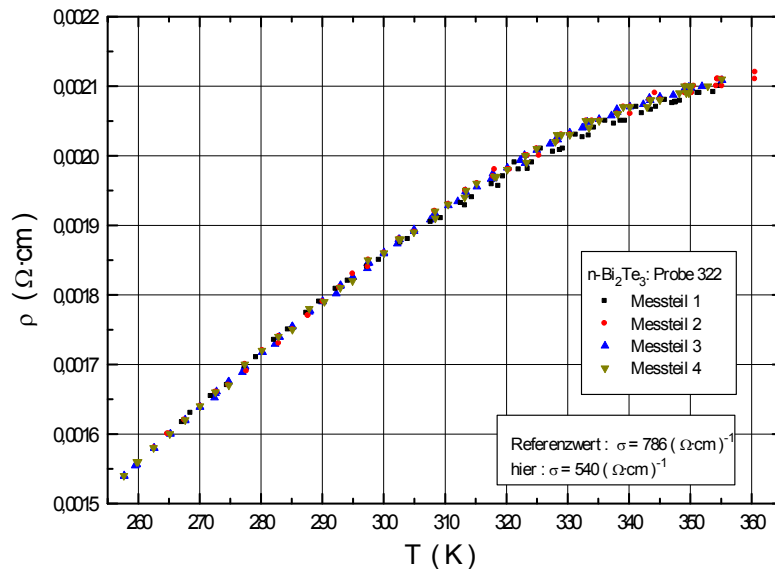


Abbildung 2.11: Temperaturgang des spezifischen Widerstandes der Probe 332 während den einzelnen Messabschnitten.

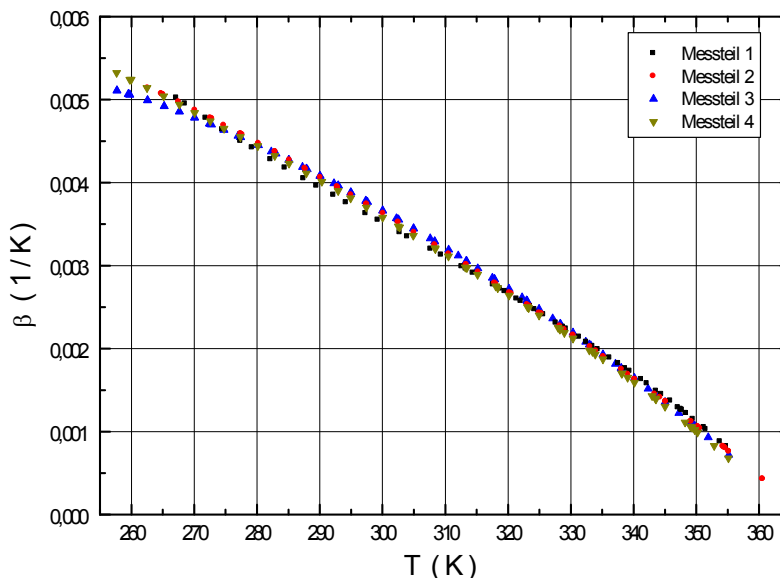


Abbildung 2.12: Temperaturkoeffizient der Probe 332.

In Abb.2.13 ist die berechnete Temperaturerhöhung der Probe für die einzelnen Messabschnitte angegeben. Im Temperaturbereich von 255 K bis 320 K lässt sich zu gegebener Heizleistung eine konstante Temperaturerhöhung ΔT feststellen. Sie steigt mit Zunahme der Heizleistung. Das Verhältnis der Heizleistung ist angegeben und findet sich auch in den entsprechenden Ver-

hältnissen der Temperaturerhöhung wieder. Für zwei Temperaturen 270 K bzw. 320 K sind die entsprechenden Werte angegeben. Oberhalb 320 K zeigt sich eine drastische Änderung im Temperaturgang der Temperaturerhöhung. Diese nimmt stark zu und oberhalb 350 K stellt sich teilweise trotz unterschiedlicher Heizleistung der gleiche Wert der Temperaturerhöhung ein. Dieser Effekt lässt sich auf den Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten zurückführen.

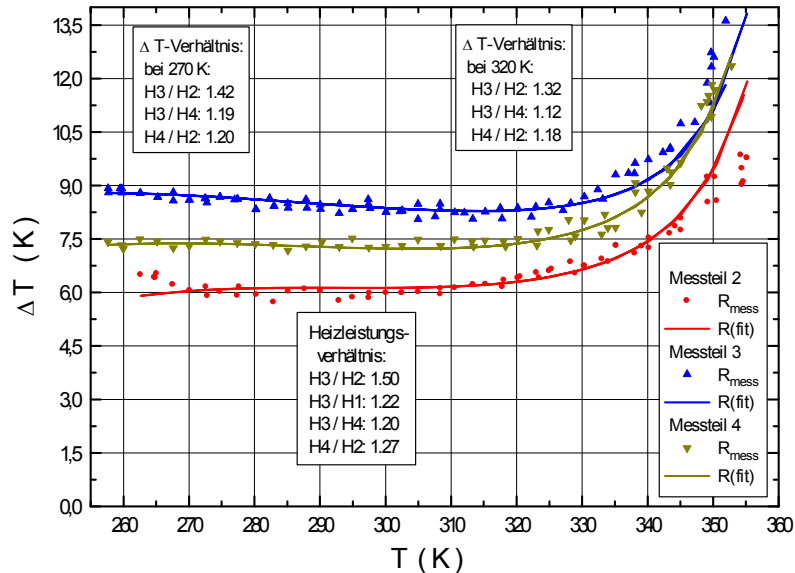


Abbildung 2.13: Temperaturänderung der Probe 322 unter Belastung.

Das veränderte Verhalten der Temperaturerhöhung führt in der Auswertung der Wärmeleitfähigkeit zu stark reduzierten Werten oberhalb 340 K, Abb.2.14.

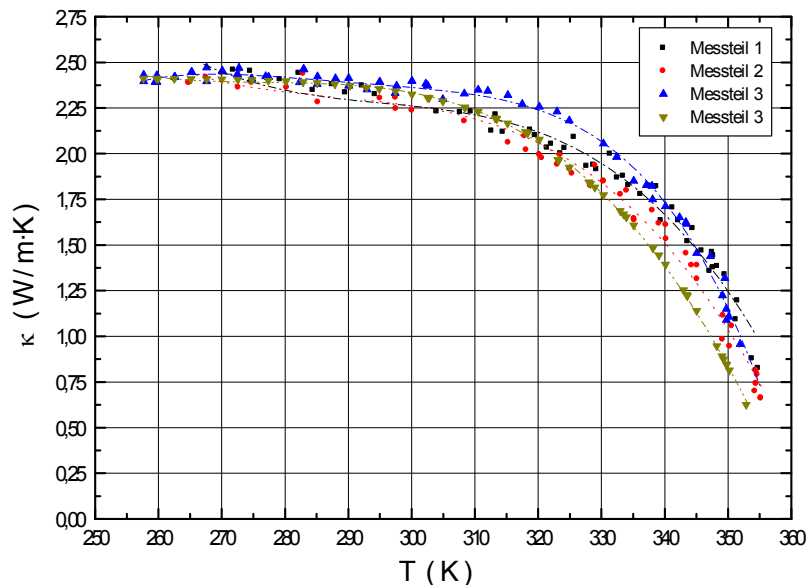


Abbildung 2.14: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit der Probe 322.

Als weiteres Problem trat bei einigen Schichten ein hochohmiger elektrischer Kontaktwiderstand auf. Ist der Kontakt der Schicht zu den Wärmesenken nicht optimal, kann die an diesen hochohmigen Kontakten umgesetzte Heizleistung zu einer Erwärmung der auf den Wärmesenken befindlichen Schichtanteile führen. Wird dadurch der Wärmefluss vom freitragenden Schichtbereich zu den Wärmesenken beeinträchtigt, kommt es zu einer größeren Temperaturerhöhung und in der Auswertung zu einer zu kleinen Wärmeleitfähigkeit.

2.2.4 Messung mit Sensorschichtsystem

Die genannten Probleme wurden durch Verwendung einer zusätzlichen Heiz- bzw. Sensorschicht gelöst, die auf die zu untersuchende Schicht aufgebracht wurde. Diese aufgebrauchte Heizschicht dient einerseits zum Aufheizen der zu untersuchenden Schicht, andererseits ist ihre Widerstandsänderung nun die Messgröße zur Bestimmung der Temperaturerhöhung.

Damit kein elektrischer Kontakt zwischen der zu untersuchenden Schicht und der Heizschicht besteht, muss vor dem Aufdampfen der Heizschicht eine dünne Isolationsschicht - hier Celluloseacetat - aufgebracht werden. Dieses modifizierte Messverfahren ist in Abb.2.15 dargestellt.

Zu den für die Direktkontaktierung genannten Randbedingungen kommen zusätzlich folgende Forderungen:

- Elektrische Isolation der Oberseite der zu untersuchenden Schicht mit einer möglichst dünnen und schlecht wärmeleitenden Schicht (Wärmeleitfähigkeit κ_i , Schichtdicke d_i)
- Aufdampfen einer zusätzlichen dünnen, schlecht wärmeleitenden Heiz- bzw. Sensorschicht (Wärmeleitfähigkeit κ_s , Schichtdicke d_s)
- Charakterisierung des Sensorschichtsystems (Isolations- und Heizschicht) hinsichtlich der Stabilität während der Messung, Widerstandstemperaturkennlinie und Wärmeleitfähigkeit

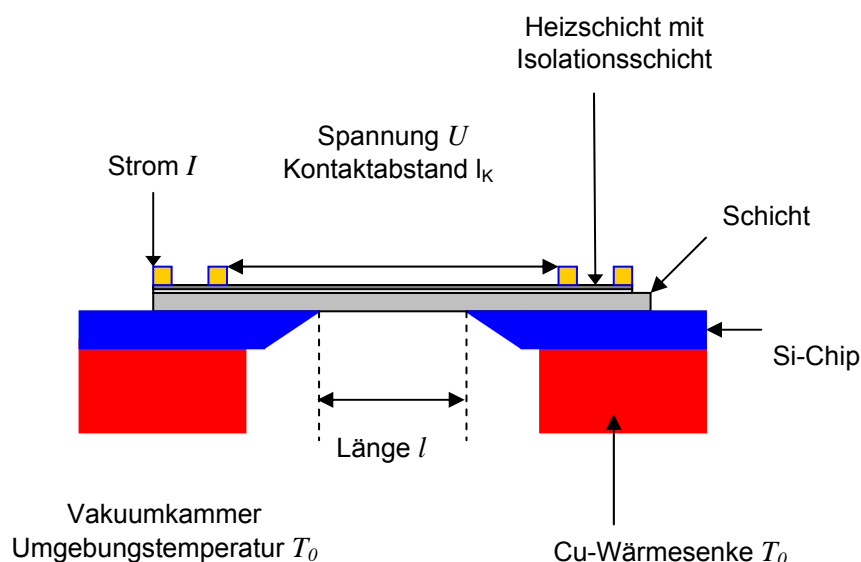


Abbildung 2.15: Aufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit einer frei aufgespannten Schicht unter Verwendung einer Sensorschicht bestehend aus Heiz- und Isolationsschicht.

Anstelle von Gl.2-15 ergibt sich mit der Heizleistung $P = I^2 \cdot R(T_0 + \Delta T)$ für den aus Schichtprobe und Sensorschichtsystem bestehenden Schichtstapel die mittlere Temperaturerhöhung bzw. der thermische Leitwert G_t zu:

$$\Delta T = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{I^2 \cdot R(T_0 + \Delta T)}{\pi^2 \cdot (\kappa \cdot d + \kappa_i \cdot d_i + \kappa_s \cdot d_s) \cdot \frac{b}{l} + 8 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot T_0^3 \cdot l \cdot b} \quad (2-18)$$

$$G_t = \frac{I^2 \cdot R(T_0 + \Delta T)}{\Delta T} = \frac{P}{\Delta T} = \frac{P \cdot R(T_0) \cdot \beta}{\Delta R} = \frac{\pi^2}{8} \cdot \left[\pi^2 \cdot (\kappa \cdot d + \kappa_i \cdot d_i + \kappa_s \cdot d_s) \cdot \frac{b}{l} + 8 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot T_0^3 \cdot l \cdot b \right] \quad (2-19)$$

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit κ der Schicht der Dicke d muss die Größe $(\kappa_i \cdot d_i + \kappa_s \cdot d_s)$ des aufgebrauchten Sensorschichtsystems bekannt sein. Um eine hohe Messgenauigkeit zu gewährleisten, sollte die Forderung $(\kappa_i \cdot d_i + \kappa_s \cdot d_s) \ll \kappa \cdot d$ erfüllt sein.

Als Heizschicht, die diese Bedingungen erfüllt, wurde eine $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ -Schicht mit 150 nm Schichtdicke gewählt. In den anfänglichen Messungen sind Heizschichten mit einer $\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ -Schicht verwendet worden. Jedoch zeigte sich, dass für einige Übergitterstrukturen diese Heizschichten einen zu hohen thermischen Leitwert haben. Durch die Steigerung des Antimon-Gehaltes auf 10% konnte dieser aber reduziert werden. Die Isolationsschicht besteht aus drei Lagen Celluloseacetat, ist insgesamt (50 - 75) nm dick und hat eine vernachlässigbar kleine Wärmeleitfähigkeit gegenüber der Heizschicht.

2.2.4.1 Charakterisierung des Sensorschichtsystems

Der durch die Heiz- und Isolationsschicht bedingte thermische Leitwert des Sensorschichtsystems ist durch separate Messungen ('Referenzmessungen') über den gesamten Temperaturbereich bestimmt worden. In Abb.2.16 ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit und der Größe $(\kappa \cdot d)_H \equiv (\kappa_I \cdot d_I + \kappa_S \cdot d_S)$ des Sensorschichtsystems von Referenzmessungen verschiedener $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ -Celluloseacetat-Schichten als Funktion der Temperatur gezeigt. Die Messungen sind mit der Methode der Direktkontaktierung durchgeführt worden. Zum Vergleich sind Literaturwerte von Schichten ähnlicher Dicke und Zusammensetzung eingetragen [Völ87]. Mit Steigerung des Antimongehaltes zeigt sich eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit und damit eine Reduzierung des Wertes von $(\kappa \cdot d)_H$.

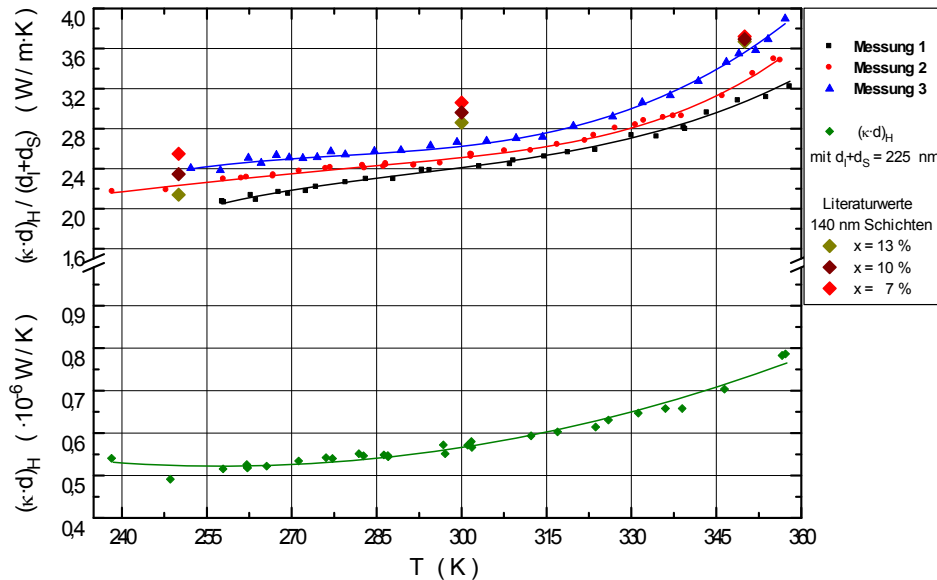


Abbildung 2.16: Wärmeleitfähigkeit und $(\kappa \cdot d)_H$ der verwendeten Sensorschichten, bestehend aus einer 150 nm dicken $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ -Schicht und einer 75 nm dicken Isolationsschicht. Zum Vergleich sind Literaturwerte von Messungen an 140 nm dicken $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten aus [Völ87] eingetragen.

Bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit einer Probe unter Verwendung einer Sensorschicht wird in der Auswertung der Mittelwert dieser Referenzmessungen benutzt, um aus den Messwerten des thermischen Leitwertes der Gesamtanordnung von Probe und Sensorschicht die Wärmeleitfähigkeit der Probe zu ermitteln.

Die Streuung der Wärmeleitfähigkeit um den Mittelwert beträgt max. 12%. Um in späteren Messungen die Heizschicht charakterisieren zu können, ist in Abb.2.17 der spezifische Widerstand der $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ -Schichten als Funktion der Temperatur gezeigt. Im Verlauf tritt kein lokales Maximum oder Minimum auf, so dass der Widerstandskoeffizient von Null verschieden ist und die Wärmeleitfähigkeit im gesamten Temperaturbereich bestimmt werden kann. Auch die Werte des spezifischen Widerstandes zeigen eine Streuung von maximal 12%. Dieser relativ hohe Wert ist weniger auf die unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzung der Schichten, als vielmehr auf die unterschiedliche Positionierung des Schwingquarzes zur Schichtdicken-

messung zurückzuführen. Bei späteren Messungen konnte durch feste Platzierung von Probe und Schwingquarz die Streuung reduziert werden

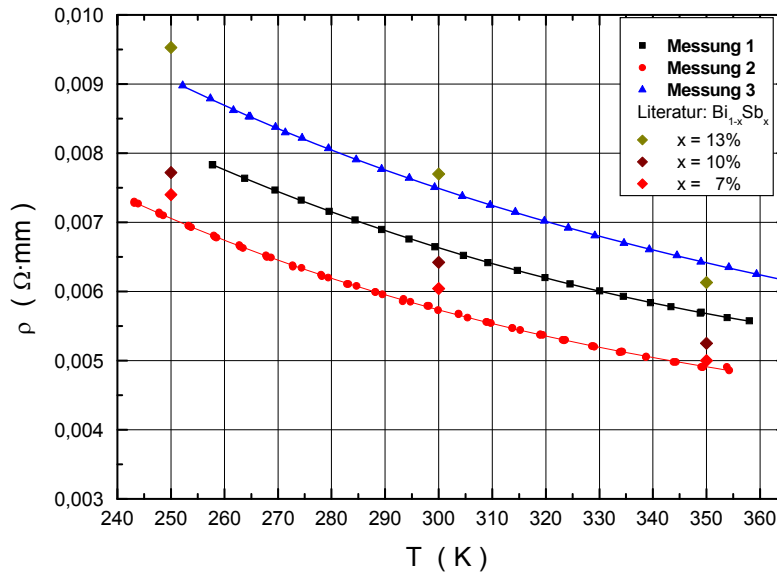


Abbildung 2.17: Spezifischer Widerstand dreier $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ -Heizschichten als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich sind Literaturwerte von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten eingetragen [Völ90]. Der für $x = 10\%$ dargestellte Verlauf wurde extrapoliert.

Aus der gleichzeitigen Messung zweier 10%-Sensorschichten wurde das Emissionsvermögen ermittelt, dargestellt in Abb.2.18. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird für die Emissivität ϵ ein temperaturunabhängiger Wert von 0.3 angesetzt. Für die Bi_2Te_3 -Schichten wurde durch Absorptionsmessungen der gleiche Wert ermittelt [Nur01], auch für die Proben der Bleisalze wird der gleiche Wert verwendet [Bey01]. Von der Probe ist nur die Oberseite mit dem Sensorschichtsystem bedeckt. Die Unterseite zeigt das Emissionsverhalten des jeweiligen Probenmaterials. Für alle hier untersuchten Proben wird für die Emissivität ein Wert von 0.3 angesetzt.

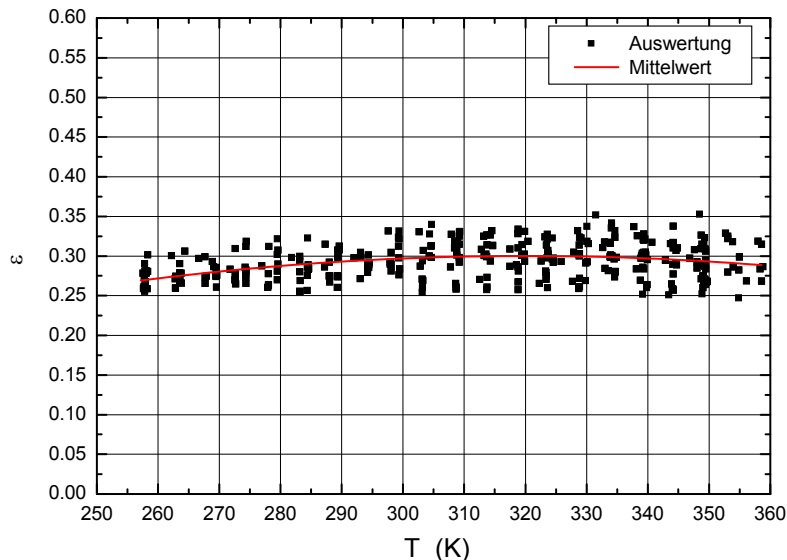


Abbildung 2.18: Emissionsvermögen der 10%-Sensorschicht.

Für die Sensorschicht zeigte sich mit fortlaufender Messdauer eine Abnahme des Widerstandswertes. Um diese Widerstandsänderung zu minimieren, wurde die mit Sensorschicht präparierte Probe nach dem Einbau in die Messapparatur zuerst auf ca. 360 K aufgeheizt und mindestens eine Stunde lang getempert. Dieser Messteil wird in der Auswertung der Wärmeleitfähigkeit nicht berücksichtigt. Die anschließenden Messzyklen werden einzeln ausgewertet.

2.2.4.2 Auswertung der mit Sensorschichtsystem gemessenen Wärmeleitfähigkeit

Im Folgenden werden anhand einer mit Sensorschicht durchgeführten Messung die aufgenommenen Messwerte und der Auswerteformalismus erläutert. Die verwendeten Messgrößen sind dabei die gleichen wie im Fall der Direktkontaktierung, der einzige Unterschied besteht in der Auswerteformel für die Wärmeleitfähigkeit. Bei der zu untersuchenden Schicht handelt es sich um ein Stück der n-Bi₂Te₃-Probe 333 mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $514 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Die Aufnahme der Messwerte zu gegebener Temperatur der Kupferwärmesenke, die mit dem PT-100 ermittelt wird, erfolgt in 3 Schritten. Durch Anlegen eines Messstromes und der Messung der über der Sensorschicht abfallenden Spannung wird der 'unbelastete' Widerstand R_{unb} ermittelt. Der Messstrom liegt im Bereich (0.3 - 0.5) mA und ist so gewählt, dass die Sensorschicht sich nicht erwärmt. Im zweiten Schritt wird durch Einprägen einer zeitlich limitierten Heizleistung in die Heizschicht diese aufgeheizt und nach Ausbildung des thermischen Gleichgewichtes der Widerstand R_{bel} gemessen. Danach erfolgt im dritten Schritt die Temperaturänderung der Kupferwärmesenke um 5 K. Der zur vorgegebenen Heizleistung notwendige Heizstrom wird zu jedem neuen Widerstandswert R_{unb} bestimmt.

Die Messung ist in einzelne Messzyklen aufgeteilt. Ein Zyklus umfasst das ein- oder mehrmalige Durchlaufen des vorgegebenen Temperaturbereichs mit konstanter Heizleistung. Die Heizleistung kann von Zyklus zu Zyklus verändert werden. In Abb.2.19 sind die Messwerte des unbelasteten Widerstandes R_{unb} , des belasteten Widerstandes R_{bel} und der Temperatur der Kupferwärmesenken als Funktion der Messpunktnummer aufgetragen. Zusätzlich ist der jeweilige Heizleistungswert P angegeben. Die Änderung der Temperatur der Kupferwärmesenken um 5 K und die Stabilisierung des thermischen Gleichgewichtes dauert ca. 20 min. Eine Messwertaufnahme geschieht durchschnittlich alle 20 min und dauert pro Probe etwa 90 sec.

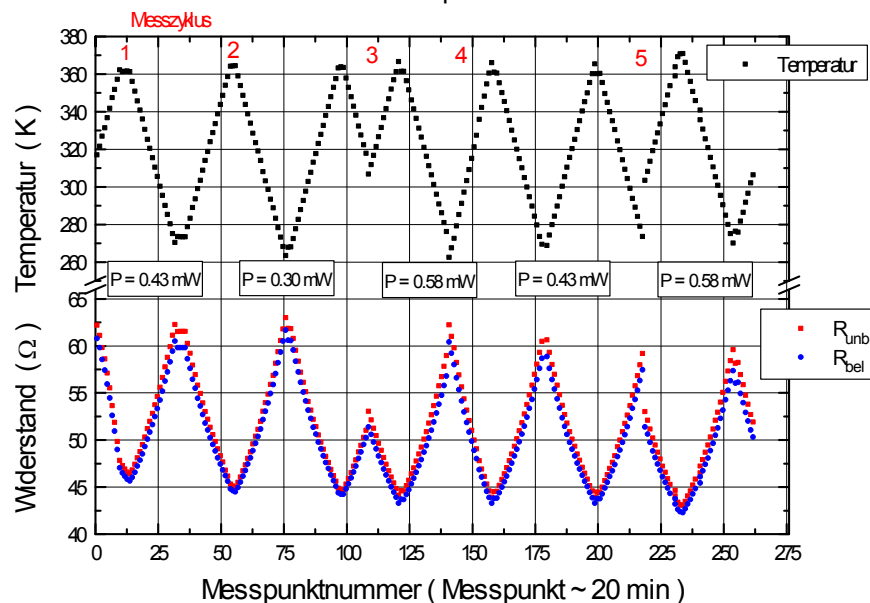


Abbildung 2.19: Verlauf der Temperatur der Wärmesenke und des unbelasteten bzw. belasteten Widerstandes der Sensorschicht als Funktion der Messpunktnummer.

In Abb.2.20 ist der aus dem Temperaturgang des unbelasteten Widerstandes berechnete spezifische Widerstandsverlauf der Sensorschicht für den jeweiligen Messzyklus gezeigt. Durch den Temperprozess zu Beginn des ersten Messzyklus erreicht man für die nachfolgenden Messzyklen eine einheitliche Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes. Jedoch lässt sich weiterhin eine geringe Abnahme des Widerstandswertes für die nachfolgenden Messzyklen feststellen. Der Temperaturkoeffizient wird für jeden Messzyklus durch Ableitung des unbelasteten Widerstandsverlaufes gemäß Gl.2-16 bestimmt und hat mit geringfügigen Abweichungen im oberen bzw. unteren Temperaturbereich einen einheitlichen Werteverlauf, Abb.2.21.

In Abb.2.22 ist der Temperaturgang der Widerstandsänderung ΔR für die mit unterschiedlicher Heizleistung durchgeführten Messzyklen dargestellt.

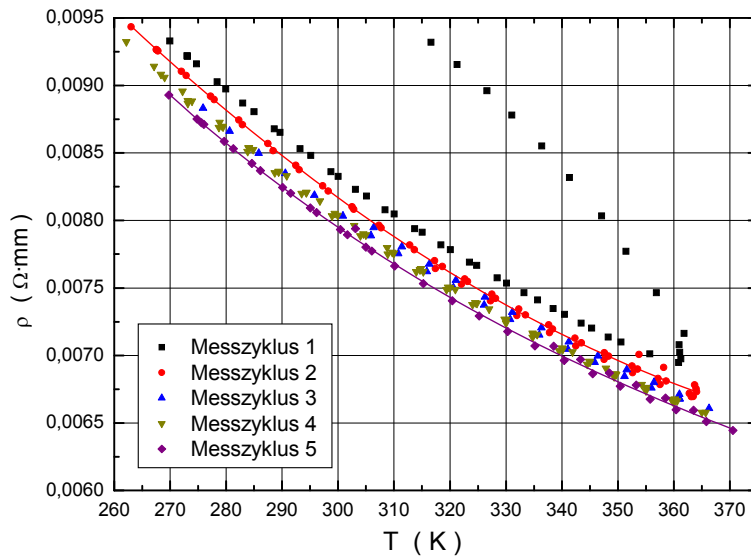


Abbildung 2.20: Spezifischer Widerstand der Sensorschicht während der einzelnen Messzyklen.

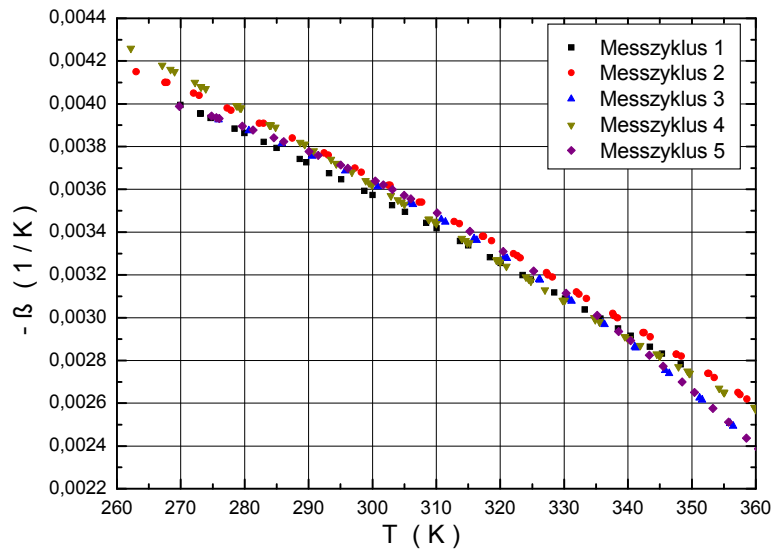


Abbildung 2.21: Temperaturkoeffizienten der $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ -Sensorschicht, ermittelt für jeden Messzyklus.

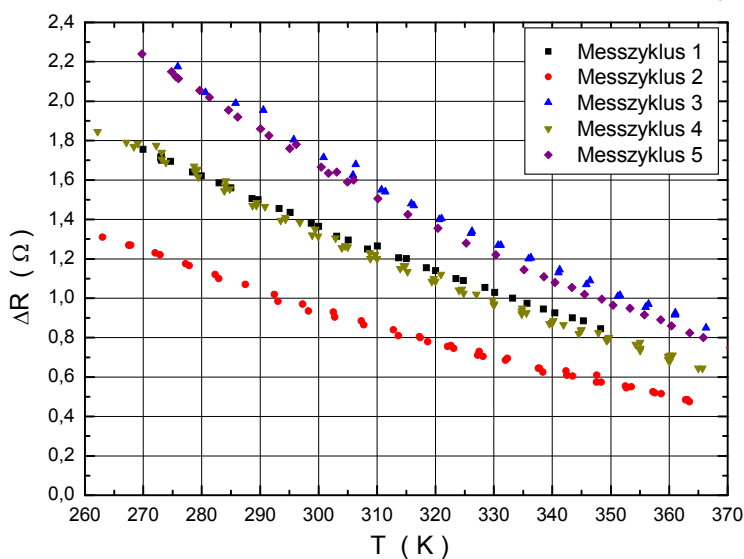


Abbildung 2.22: Betrag der Widerstandsänderung der Sensorschicht durch Einspeisung unterschiedlicher Heizleistungen für die einzelnen Messzyklen.

Mit steigender Temperatur nimmt der Betrag des Temperaturkoeffizienten nahezu linear ab, und damit auch die ermittelte Widerstandsänderung für die verschiedenen Messzyklen. Die mittlere Temperaturerhöhung berechnet sich aus der Widerstandsänderung und dem Temperaturkoeffizienten gemäß:

$$\Delta T = \frac{\Delta R}{\frac{l}{l_k} \cdot \beta \cdot R_{umb}(T_0)} \quad (2-20)$$

Der Faktor l/l_k berücksichtigt, dass die Spannungskontakte nicht genau mit den Kanten der Wärmesenken abschließen. Dies führt dazu, dass sich der Widerstand der Sensorschicht im belasteten Fall aus zwei Anteilen zusammensetzt: dem Widerstand des auf den Wärmesenken befindlichen Schichtanteils, der sich beim Einprägen der Heizleistung nicht erwärmt, und dem Widerstand des frei aufgespannten und erhitzten Schichtanteils. Es gilt:

$$R_{bel} = \frac{l_k - l}{l_k} \cdot R_{umb}(T_0) + \frac{l}{l_k} \cdot R_{umb}(T_0) \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T) = R_{umb}(T_0) + \frac{l}{l_k} \cdot R_{umb}(T_0) \cdot \beta \cdot \Delta T \quad (2-21)$$

Entsprechend wird die gemessene Heizleistung auf die zur Erwärmung des frei aufgespannten Schichtanteils entfallende Heizleistung $P_{korrr} = P \cdot l/l_k$ umgerechnet.

Mit zunehmender Umgebungstemperatur nimmt die Temperaturerhöhung für alle betrachteten Heizleistungen kontinuierlich ab, Abb.2.23. Der thermische Leitwert des frei aufgespannten Anteils der Gesamtanordnung (Sensorschicht und Bi_2Te_3 -Schicht) ergibt sich aus der Heizleistung und der mittleren Temperaturerhöhung:

$$G_t = \frac{P}{\Delta T} \cdot \frac{l}{l_k} = \frac{P \cdot \beta \cdot R_{umb}(T_0)}{\Delta R} \cdot \left(\frac{l}{l_k}\right)^2 \quad (2-22)$$

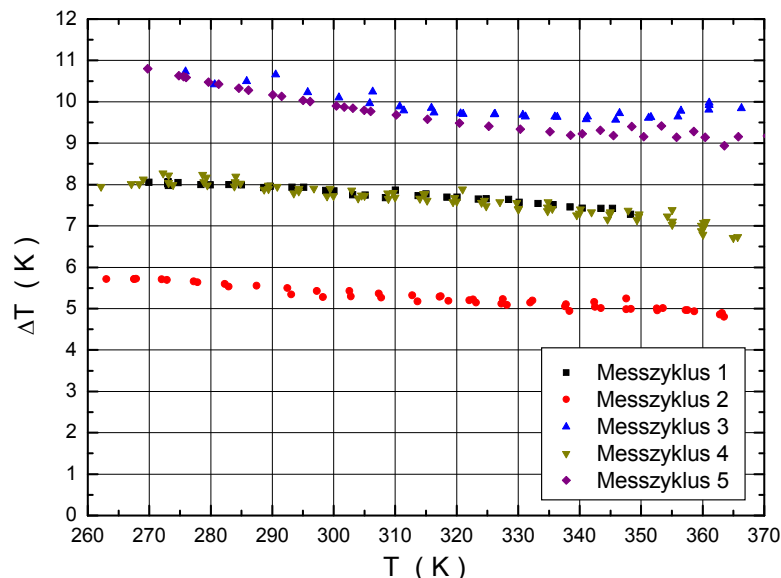


Abbildung 2.23: Mittlere Temperaturerhöhung für die mit unterschiedlicher Heizleistung durchgeführten Messzyklen als Funktion der Temperatur der Wärmesenke.

Unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors berechnet sich für den Fall der Direktkontaktierung die Wärmeleitfähigkeit gemäß:

$$\kappa = \frac{8 \cdot P \cdot l}{\pi^4 \cdot b \cdot d \cdot \Delta T} \cdot \frac{l}{l_k} = \frac{8 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot T_0^3 \cdot l^2}{\pi^2 \cdot d} \quad (2-23)$$

Für den hier betrachteten Fall der Messung mit Sensorschicht ergibt sich:

$$\kappa = \frac{\left(\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{P}{\Delta T} \cdot \frac{l}{l_k} - 8 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot T_0^3 \cdot l \cdot b \right) \cdot \frac{l}{\pi^2 \cdot b} - (\kappa_l \cdot d_l + \kappa_s \cdot d_s)}{d} \quad (2-24)$$

In Abb.2.24 ist die Größe $(\kappa \cdot d)_{\text{ges}}$ der Gesamtanordnung (Bi_2Te_3 -Schicht und Sensorschicht) und der Referenzverlauf $(\kappa \cdot d)_H$ der Sensorschicht gezeigt.

Die Werte des Referenzverlaufes sind über einen weiten Temperaturbereich um fast einen Faktor 6 kleiner als die der Gesamtanordnung. Nur im Temperaturbereich oberhalb 340 K verringert sich dieses Verhältnis aufgrund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Sensorschicht und Bi_2Te_3 -Schicht auf einen Wert von 4.

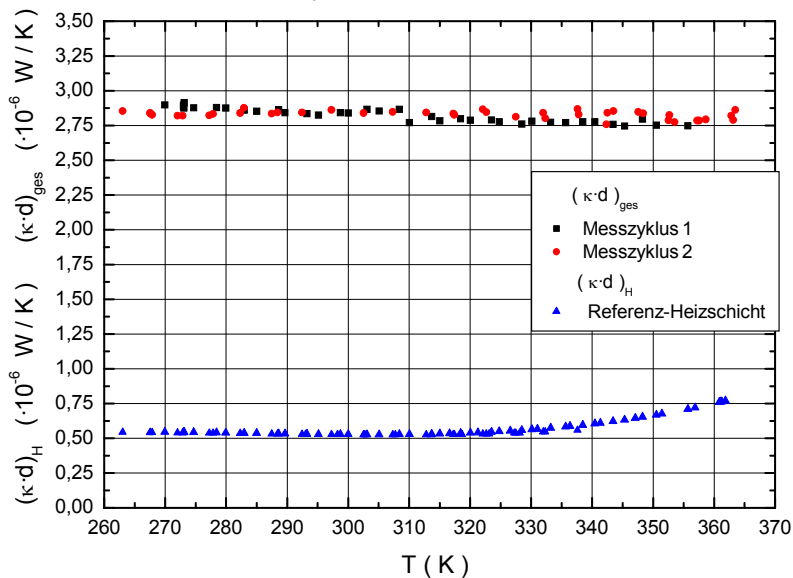


Abbildung 2.24: Temperaturgang der Größe $(\kappa \cdot d)_{\text{ges}}$ des Gesamtsystems Schicht-Sensorschicht und der Referenzwertverlauf $(\kappa \cdot d)_H$ der Sensorschicht.

Für die Wärmeleitfähigkeit der n- Bi_2Te_3 -Schicht mit einer Dicke von $1.14 \mu\text{m}$ ergibt sich die in Abb.2.25 gezeigte Temperaturabhängigkeit. Die aus den einzelnen Messzyklen erhaltenen Werteverläufe streuen um maximal $\pm 7\%$ um den Mittelwert.

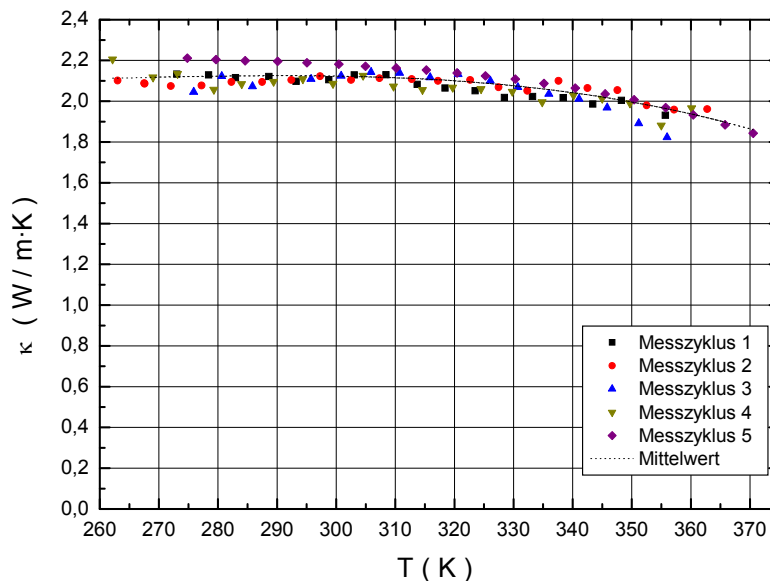


Abbildung 2.25: Ermittelte Wärmeleitfähigkeit der n- Bi_2Te_3 -Schicht 333 als Funktion der Temperatur in den einzelnen Messzyklen.

2.2.5 Kontrollparameter

Der Kontakt der Probe zu den Wärmesenken hat einen wesentlichen Einfluss auf die Messung der Wärmeleitfähigkeit. Ein schlechter Wärmesenkenkontakt führt zu einer reduzierten Wärmeabgabe der Probe an die Senken und damit im Belastungsfall zu einem höheren Temperaturanstieg des freitragenden Schichtbereiches. In diesem Fall werden kleinere Werte der Wärmeleitfähigkeit bestimmt, als die Probe tatsächlich hat. Gleiches bewirkt auch ein schlechter thermischer Kontakt der Sensorschicht zur Probe.

In den Messungen wird zur Kontrolle des thermischen Kontaktes der Probe zu den Wärmesenken der Widerstand zwischen den Strom-Spannungskontakten auf den Wärmesenken für den unbelasteten bzw. belasteten Fall gemessen. Dabei wird der unbelastete Widerstand sowohl vor ($R_{\text{unb}1}$) als auch nach der Erwärmung ($R_{\text{unb}2}$) bestimmt. Bei der Messwertaufnahme kann der Widerstand nur auf einer Senke bestimmt werden. Zur Kontrolle des thermischen Kontaktes zur zweiten Wärmesenke müssen der Probenhalter ausgebaut und die Strom-Spannungskontakte umgepolt werden.

Für die zuvor betrachtete Messung der $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schicht 333 sind diese Widerstandswerte in Abb.2.26 gezeigt. Zu Beginn des dritten Messzyklus wurde die Belegung der Strom-Spannungskontakte vertauscht, so dass der thermische Kontakt der Schicht zur zweiten Wärmesenke kontrolliert werden konnte. Die Übereinstimmung der Widerstandswerte zeigt, dass im belasteten Fall keine Erwärmung des auf den Wärmesenken befindlichen Schichtbereiches - zwischen den Strom-Spannungskontakten - erfolgt, also der thermische Kontakt der Schicht zu den Wärmesenken optimal ist.

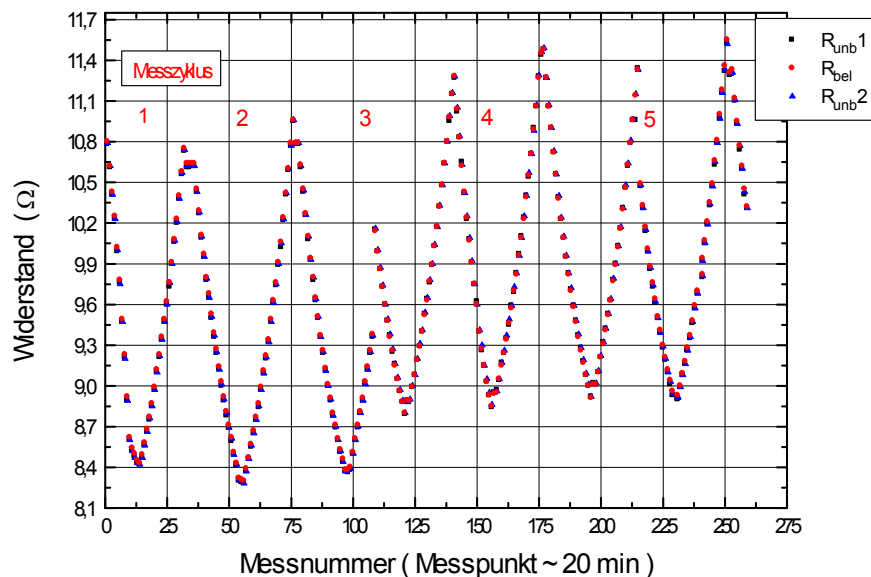


Abbildung 2.26: Widerstand zwischen den Strom-Spannungskontakten auf der Wärmesenke als Funktion der Messpunktnummer (Temperaturdifferenz zwischen zwei Messpunkten beträgt ca. 5 K).

Als weitere Kontrolle wird die Umsetzung der Heizleistung in eine entsprechende Widerstands- bzw. Temperaturerhöhung überprüft. Dazu werden die Heizleistungsverhältnisse mit den zugehörigen Verhältnissen der Widerstands- bzw. der Temperaturerhöhung verglichen.

Die in Abb.2.27 gezeigten Heizleistungsverhältnisse sind bzgl. der höchsten Heizleistung gebildet. Beide Widerstandsverhältnisse zeigen mit zunehmender Temperatur ansteigende Werte. Dies erklärt sich aus dem für die jeweils höhere Heizleistung stärker ausgeprägten Einfluss der Abnahme des Temperaturkoeffizienten mit steigender Temperatur. Auch die stärkere Zunahme des Widerstandsverhältnisses aus Zyklus 2 gegenüber dem aus Zyklus 1 ist darauf zurückzuführen. Für die aus den Temperaturerhöhungen berechneten Verhältnisse lässt sich die gleiche schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit feststellen. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen des zugehörigen Heizleistungsverhältnisses.

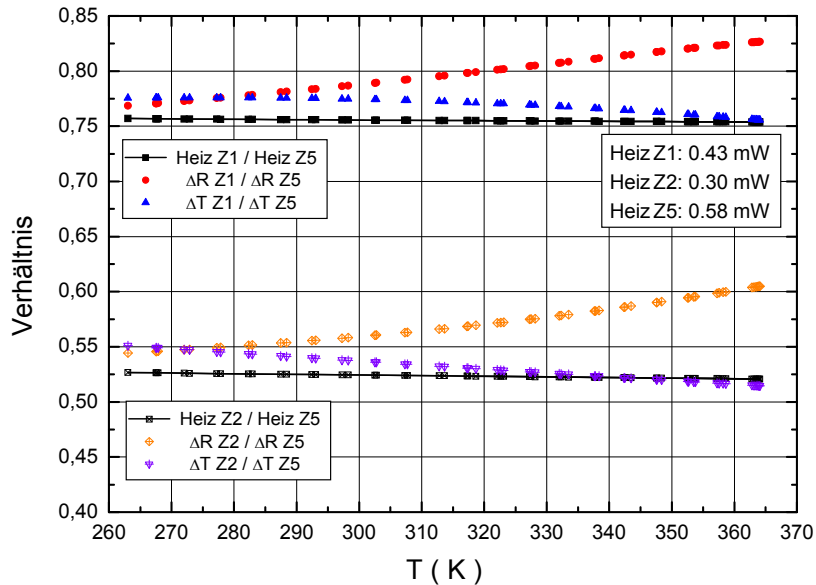


Abbildung 2.27: Temperaturgang der Heizleistungsverhältnisse im Vergleich zu den Verhältnissen der Widerstands- und der Temperaturänderung relativ zu den Werten von Messzyklus 5.

Auch für die mit Direktkontaktierung gemessenen Proben wird eine optimale Umsetzung der Heizleistung festgestellt. Als Beispiel wird die Messung einer PbTe / Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-Übergitterstruktur (MQW 092) betrachtet. Im Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit, dargestellt in Abb.2.28, zeigt sich kein Extremwert und die ermittelten Werte sind über die gesamte Messzeit stabil.

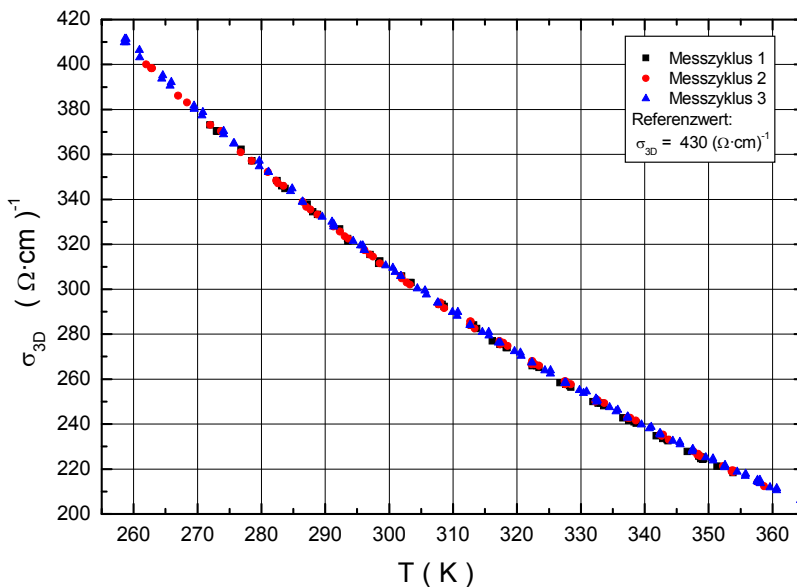


Abbildung 2.28: Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit der MQW 092.

Für das Widerstandsverhältnis aus Messzyklus 2 und Messzyklus 1 zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Wert des Heizleistungsverhältnisses, siehe Abb.2.29. Die etwas höheren Werte des Temperaturverhältnisses ergeben sich aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Werte (max. 5%) der für die einzelnen Messzyklen ermittelten Temperaturkoeffizienten. Für die relativ zu Messzyklus 3 gebildeten Verhältnisse der Widerstands- und der Temperaturänderung zeigen sich größere Abweichungen mit kleineren Werten in Relation zum entsprechenden Heizleistungsverhältnis. Dies erklärt sich aus einem schlechter werdenden thermischen Kontakt der Probe zur Wärmesenke in Messzyklus 3 und entsprechend höheren Werten der Widerstands- und der Temperaturerhöhung. Die ermittelte Wärmeleitfähigkeit ist in Abb.2.30 gezeigt.

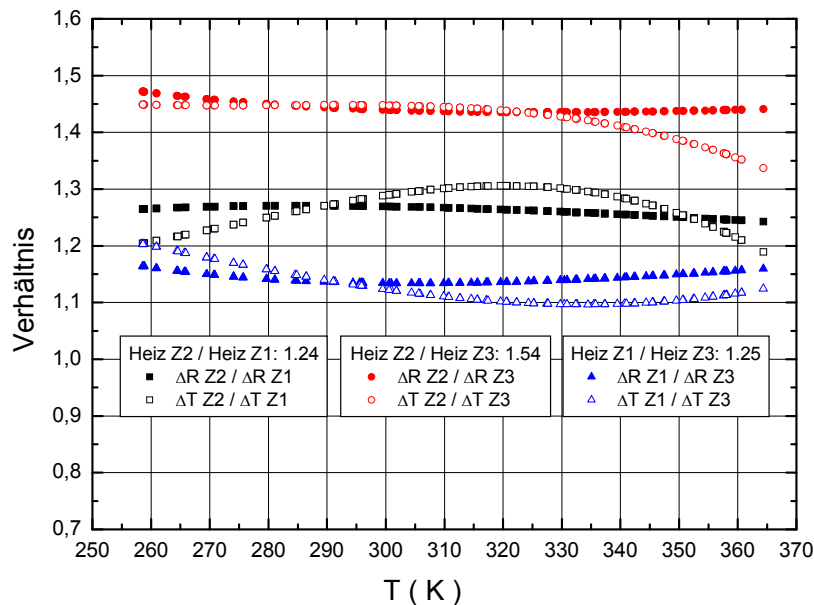


Abbildung 2.29: Temperaturgang der Verhältnisse der Widerstands- und der Temperaturänderungen im Vergleich zu den entsprechenden Heizleistungsverhältnissen.

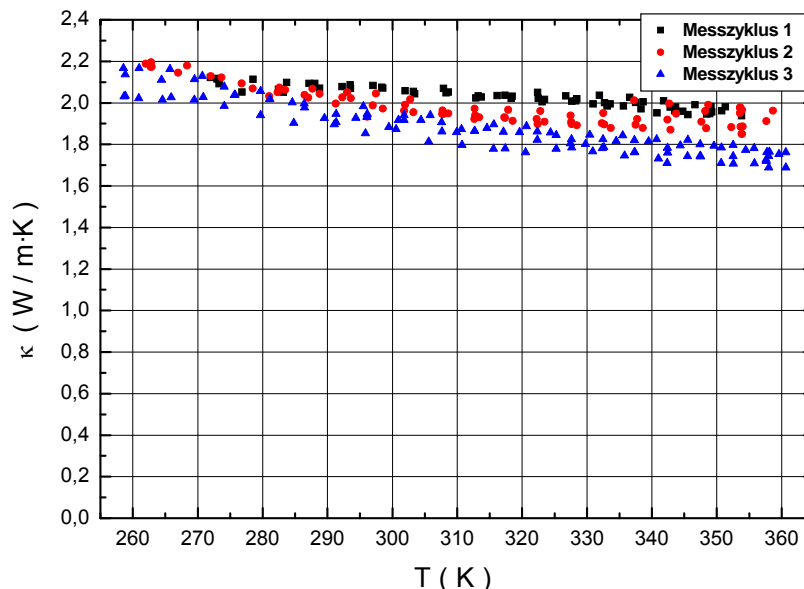


Abbildung 2.30: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit der MQW092 für verschiedene Messzyklen.

Für Messzyklus 1 und Messzyklus 2 lässt sich noch eine Übereinstimmung der ermittelten Wärmeleitfähigkeit feststellen. Die um ca. 10% kleineren Werte aus Messzyklus 3 lassen sich auf den schlechter werdenden thermischen Kontakt der Probe zur Wärmesenke zurückführen.

2.2.6 Widerstandserhöhung bei der Messung mit Direktkontaktierung

Bei der mit Direktkontaktierung ermittelten Wärmeleitfähigkeit von Proben der Verbindungshalbleiter Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ zeigten sich bei einigen Proben zu Messbeginn sehr hohe Widerstandswerte. Solange die Messung im Temperaturbereich unterhalb 340 K erfolgte, ließen sich reproduzierbare Widerstandskurven ermitteln. Wurde die Messung auf einen höheren Temperaturbereich ausgeweitet, traten Änderungen im Widerstandsverlauf auf. Für zwei Präparationen eines $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ -Übergitters (SL 340) ist in Abb.2.31 und Abb.2.32 jeweils der Gesamtverlauf des spezifischen Widerstandes als Funktion der Temperatur gezeigt. Die Kontaktierung erfolgte durch Aufdampfen von 200 nm dicken Silberkontakten.

Bei der Messung der Probe aus Präparation 1 erfolgten die ersten vier Messzyklen im Temperaturbereich von 250 K bis 365 K. Am oberen Temperaturpunkt stellt man mit zunehmender Messzeit eine geringe Reduzierung des spezifischen Widerstandes fest. Insgesamt verringert sich der spezifische Widerstand während diesen vier Messzyklen am oberen Temperaturpunkt um ca. 5%. In den nachfolgenden Messzyklen ist der Temperaturbereich von 250 K bis 385 K erweitert worden. Beim Durchlaufen des oberen Temperaturbereichs bildet sich nun ein verändertes Temperaturverhalten aus. In Aufwärtsmessung zeigt der Temperaturgang im oberen Bereich nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit. In Abwärtsmessung lässt sich demgegenüber eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit mit abnehmenden spezifischen Widerstandswerten feststellen. Der letzte Messzyklus 8 erfolgt wieder in einem kleineren Temperaturbereich von 270 K bis 325 K und ergibt Werte des spezifischen Widerstandes, die nur geringfügig von denen aus Messzyklus 7 abweichen. Im letzten Messzyklus liegt der für Raumtemperatur bestimmte Wert um ca. 7% über dem Referenzwert.

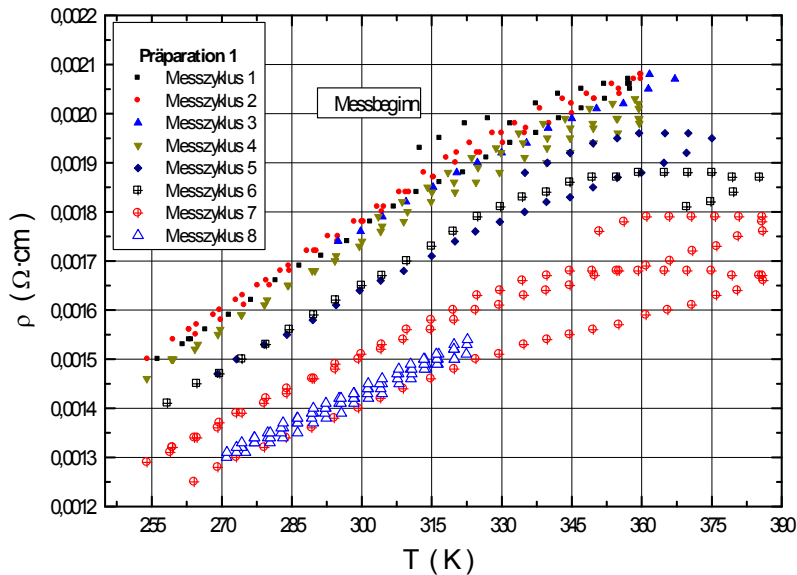


Abbildung 2.31: Temperaturgang des spezifischen Widerstandes des n-Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃-Übergitters 340 aus Präparation 1 in den einzelnen Messzyklen.

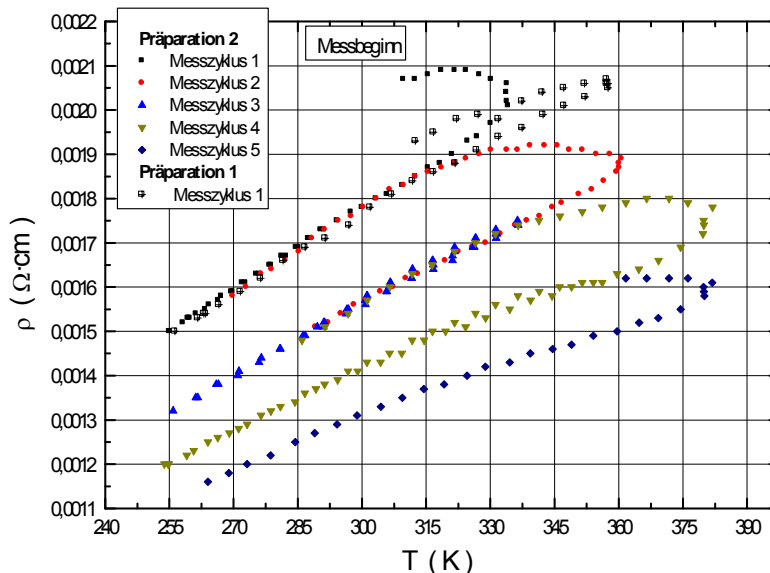


Abbildung 2.32: Temperaturgang des spezifischen Widerstandes des n-Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃-Übergitters 340 aus Präparation 2 in den einzelnen Messzyklen.

Im Gegensatz zur Messaufnahme der Präparation 1 wurde in der Messung der Präparation 2 der erste Messzyklus in einem kleineren Temperaturbereich durchgeführt. In den nachfolgenden

den Messzyklen wurde der Temperaturbereich erweitert. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der spezifischen Widerstandswerte erfolgte der dritte Messzyklus wiederum in einem eingeschränkten Temperaturbereich unterhalb 345 K.

Für beide Präparationen zeigt sich im ersten Messzyklus eine gute Übereinstimmung des ermittelten Temperaturgangs des spezifischen Widerstandes. Wie in Präparation 1 lässt sich auch im Temperaturgang des spezifischen Widerstandes der Probe aus Präparation 2 eine sukzessive Abnahme und ein verändertes Temperaturverhalten nach Durchlauf des höheren Temperaturbereiches feststellen. Mit Ausnahme der spezifischen Widerstandswerte aus dem Messbeginn von Messzyklus 1 liefern die im eingeschränkten Temperaturbereich durchgeführten Messzyklen reproduzierbare Temperaturgänge. Im letzten Messzyklus stimmt der für Raumtemperatur ermittelte spezifische Widerstandswert mit dem Referenzwert überein. Wegen des zunehmend schlechteren thermischen Kontakts der Probe zur Wärmesenke wird dieser Messabschnitt nicht in der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt. Das veränderte Temperaturverhalten des spezifischen Widerstandes im oberen Temperaturbereich ist in den von tieferen zu höheren Temperaturen verlaufenden Messabschnitten durch sehr kleine Werte des Temperaturkoeffizienten geprägt. Diese Messabschnitte werden für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nicht verwendet. Ähnliches Verhalten des spezifischen Widerstandes wird an polykristallinen Bi_2Te_3 - und Bi_2Se_3 -Schichten mit Schichtdicken zwischen $0.1 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ in [Gos68] festgestellt.

In Abb.2.33 und Abb.2.34 ist die aus verschiedenen Messzyklen der beiden Präparationen bestimmte Wärmeleitfähigkeit dargestellt. Die aus den Messdaten der Probe aus Präparation 2, Zyklus 1, die nicht höher als 340 K erhitzt wurde, ermittelte Wärmeleitfähigkeit ist die geringste mit einem Raumtemperaturwert von $1.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Dieser Wert stimmt mit dem aus Raumtemperaturmessungen an Proben der gleichen Übergitterstruktur aus [Nu01] überein. Der hier ermittelte spezifische Widerstandswert ist jedoch um ca. 25% größer. Für alle anderen Messzyklen, bei denen die Probe einen höheren Temperaturbereich durchlaufen hat, werden höhere Werte für die Wärmeleitfähigkeit bestimmt.

Die aus unterschiedlichen Messzyklen bestimmten Wärmeleitfähigkeitswerte zeigen für beide Präparationen jeweils eine maximale Abweichung von 20%. Berücksichtigt man nur die Messzyklen, in denen der spezifische Widerstand weniger als 15% vom Referenzwert abweicht, so streuen die Wärmeleitfähigkeitswerte um maximal 11%. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit dieser Probe unter Verwendung einer Sensorschicht liefert ähnliche Werte, siehe Abb.2.36.

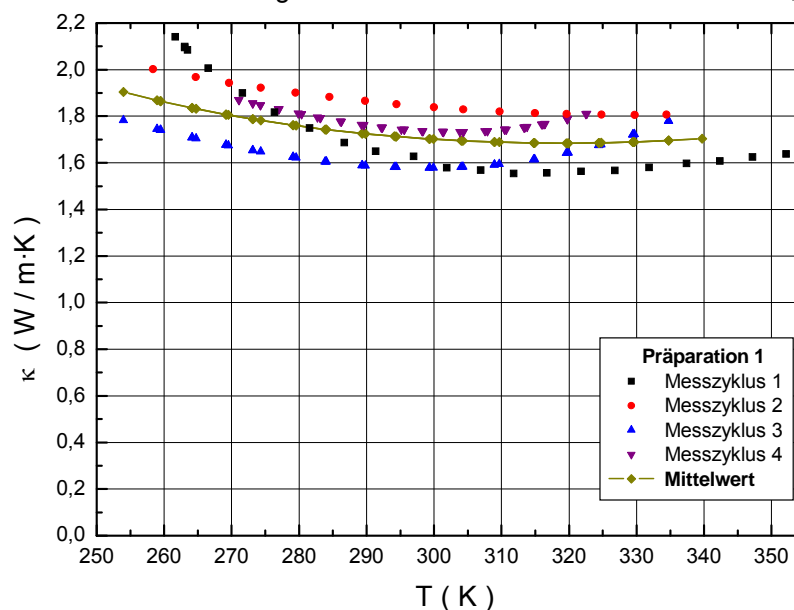


Abbildung 2.33: Wärmeleitfähigkeit des $n\text{-Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ -Übergitters 340 aus verschiedenen Messzyklen der Präparation 1.

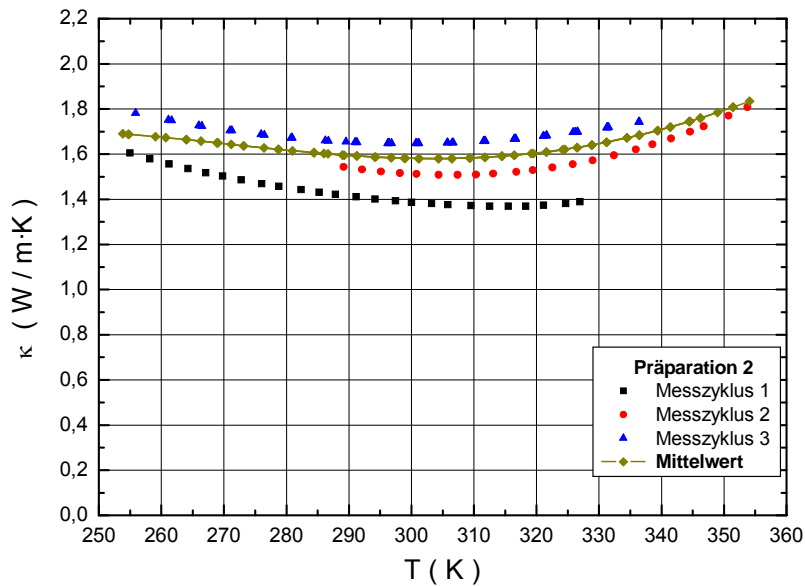


Abbildung 2.34: Wärmeleitfähigkeit des n-Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃-Übergitters 340 aus verschiedenen Messzyklen der Präparation 2.

Gegenüber dem von Nurnus genannten Wärmeleitfähigkeitswert von 1.4 W / m·K liegt der in dieser Arbeit gemittelte Wert für Raumtemperatur um maximal 15% höher. Untersuchungen der Transportgrößen von Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ weisen auf eine Abhängigkeit von der Anordnung der Selenatome im Kristallverbund hin. So wird z.B. das Auftreten des lokalen Maximums der Wärmeleitfähigkeit von Bi₂Te₂Se auf die höhere Ordnung der Kristallstruktur zurückgeführt. Im Vergleich zu den von Nurnus durchgeführten Raumtemperaturmessungen werden hier die Proben einem höheren Temperaturbereich ausgesetzt. Eine mögliche Homogenisierung des Selengehalts über die Gesamtprobe könnte zur Erhöhung der hier festgestellten Wärmeleitfähigkeit beitragen.

Eine Erklärung für die hohen Widerstandswerte könnte ein Kontaktwiderstand zwischen den aufgedampften Kontakten und der Probe sein. Beim Aufziehen der Probe auf den mit Photolack benetzten Si-Chip war es teilweise aufgrund von ungenauer Platzierung notwendig, diese vom Si-Chip abzulösen. Dies erfolgte unter Verwendung von Isopropanol und destilliertem Wasser. Nach dem erneuten Aufziehen der Probe auf den Si-Chip wurde der Probenhalter zum Aushärten des Photolacks für 20 Minuten auf 370 K erwärmt. Nachdem die Probe unter einem Mikroskop optisch überprüft wurde, erfolgte das Aufdampfen der Kontakte. Ist bei der Präparation Flüssigkeit in die Probe diffundiert, könnte trotz der Erwärmung ein Teil davon in der Probe verblieben sein. Erst im Laufe der Messung kann diese bei genügend hoher Erwärmung entweichen.

Im Gegensatz zur Kontaktierungsmethode von Nurnus wurde hier keine NiCr-Schicht als Diffusionsbarriere verwendet, sondern die elektrischen Kontakte direkt auf die Probe aufgedampft. Somit lässt sich eine Diffusion von Kontaktierungsmaterial (Gold bzw. Silber) in die Probe nicht ausschließen. Die Simulation dieses Effektes zeigt aber, dass der zur Auswertung verwendete Widerstand des freitragenden Schichtbereiches unverändert bleibt, wenn die Diffusion gering ist. Der entstehende Kontaktwiderstand wird durch die 4-Punkt-Messgeometrie eliminiert, wenn sich die Diffusion auf den Probenbereich unterhalb der Kontakte beschränkt. Erfolgt die Diffusion über einen größeren Probenbereich verändert dies das Widerstandsverhalten der Schicht. Der Spannungsabfall über die Probe entlang der Länge l_k , der den Abstand zwischen den beiden vorderen Spannungskontakten definiert, siehe Abb.2.5, beinhaltet dann auch den durch Eindiffusion von Kontaktmaterial veränderten Probenbereich. Will man in der Berechnung des spezifischen Widerstandes diese Veränderung berücksichtigen, muss die Länge l_k auf den Bereich der Probenlänge eingeschränkt werden, der nicht durch Diffusion verändert wurde. Entsprechend muss in der Auswertung der Wärmeleitfähigkeit auch die Heizleistung korrigiert werden.

Findet eine Diffusion von Kontaktmaterial in die Probe statt, so erfolgt dies über die gesamte Messzeit. In aufeinander folgenden Messzyklen sollte sich zu gegebener Temperatur ein unterschiedlicher Widerstandswert feststellen lassen. Jedoch zeigt die Messung einer PbTe-Probe, Abb.2.28, wie auch die einer $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ -Probe, Abb.2.31, Messzyklus 8, einen stabilen spezifischen Widerstandsverlauf.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden von Beyer mehrere PbTe / $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -PbTe / $\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ -Übergitter sowie PbTe-Schichten für 10 Stunden unter UHV-Bedingung bei 340 K bzw. 375 K getempert. Bei allen Proben stellte sich eine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit um bis zu einen Faktor 4 ein. Dies kann durch die Interdiffusion von Strontium bzw. Selen in die PbTe-Schichtbereiche bzw. das Ausgasen von Tellur erklärt werden. Demgegenüber ergaben temperaturabhängige Widerstandsmessungen, bei denen die Proben bis zu 60 Minuten auf konstanter Temperatur gehalten wurden, bis in den Temperaturbereich von 450 K keine Änderung des elektrischen Transportverhaltens [Bey01]. Für den 10 Stunden dauernden Temperprozess erhält man mit einer Diffusionskonstanten von $2.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die Diffusionslänge von Strontium in Bleitellurid einen Wert von 18 nm. Die Erhöhung des spezifischen Widerstandes der hier untersuchten Proben lässt sich auch auf Tempereffekte zurückführen.

2.2.7 Fehlerabschätzung

- **Direktkontaktierung:** Die Bestimmung der Geometriedaten (Länge l , l_k und Breite b) der präparierten Schichten erfolgte mit einem Lichtmikroskop. Für die damit ermittelten Werte wird ein Ablesefehler von 4% ($\sim 0.04 \text{ mm}$) angesetzt. Aus der Analyse aller durchgeführten Präparationen ergibt sich für die Bestimmung der Geometriedaten ein Fehler von 3%. Für die Schichtdicke wird eine Abweichung gegenüber den Herstellungsdaten von 2% [Nur01] angenommen und für den Fehler in der Bestimmung des Emissionskoeffizienten ein Wert von $\pm 10\%$. Unter Berücksichtigung dieser Abweichungen ergibt sich ein maximaler Fehler für die Wärmeleitfähigkeit von $\pm 15\%$ und $\pm 8\%$ für die elektrische Leitfähigkeit.

Die Reproduzierbarkeit dieser Messmethode ist durch Messungen von zwei Präparationen der PbSe-Probe 1669 überprüft worden. In Abb.2.35 sind die Ergebnisse dargestellt. Die beiden mit der Direktkontaktierung ermittelten Wärmeleitfähigkeitskurven zeigen über den gesamten Temperaturbereich eine maximale Abweichung von ca. 7%. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit aus der Messung mit einer Sensorschicht gezeigt. Die Abweichung zwischen den mit unterschiedlichen Messmethoden bestimmten Mittelwerten beträgt maximal 10%.

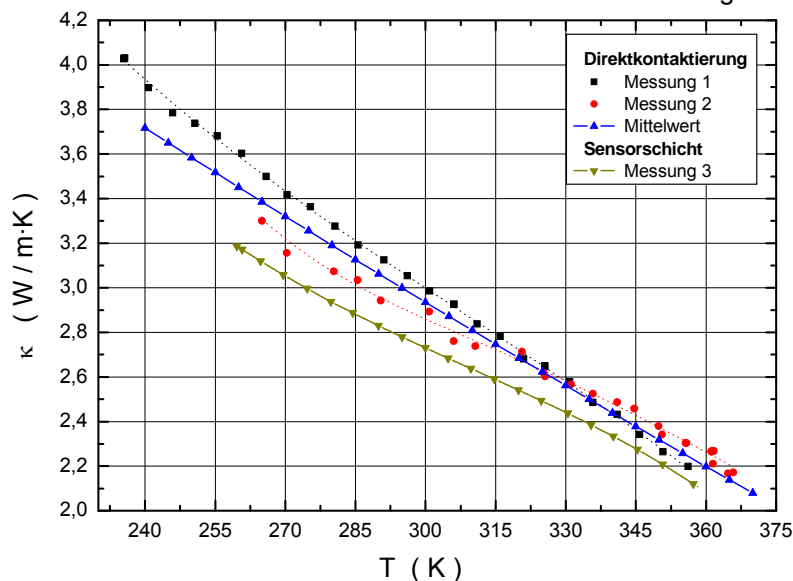


Abbildung 2.35: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit ermittelt aus Messungen an verschiedenen Präparationen der n-PbSe-Probe 1669.

-Sensorschicht-Messung: Für den Ablesefehler in der Bestimmung der Geometriedaten wird analog zur Direktkontaktierung ein Wert von 3% angesetzt. Aufgrund einer geschätzten Dicke der Isolationshäutchen wird für die Bestimmung der Gesamtdicke der Sensorschicht ein Fehler von 10% veranschlagt. Damit ergibt sich für die Bestimmung des Referenzwertes der Größe $(\kappa \cdot d)_H$ der Sensorschicht ein maximaler Fehler von $\pm 22\%$. Für die an der $3.4 \mu\text{m}$ dicken n-PbTe-Probe 1669 mit Sensorschicht-Messung ermittelte Wärmeleitfähigkeit, Abb.2.35, ergibt sich unter Berücksichtigung aller Messfehler ein mittlerer Fehler von 14% für den bei 240 K ermittelten Wärmeleitfähigkeitswert. Mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit der Probe erhöht sich aufgrund der proportionalen Zunahme von $(\kappa \cdot d)_H$ der Messfehler für den bei 355 K bestimmten Wärmeleitfähigkeitswert auf maximal 18%. Für Proben mit geringerer Schichtdicke und Wärmeleitfähigkeit erhöht sich der Messfehler.

In Abb.2.36 ist als weiteres Beispiel für die mit beiden Messmethoden ermittelten Ergebnisse die Wärmeleitfähigkeit der MQW 340 gezeigt. Mit einer maximalen Abweichung von 17% lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit eine Übereinstimmung der erhaltenen Ergebnisse über einen weiten Temperaturbereich feststellen. Nur im unteren Temperaturbereich zeigt sich eine größere Abweichung von 20% zwischen der mit einer Sensorschicht ermittelten Wärmeleitfähigkeit und der mit Direktkontakten ermittelten Wärmeleitfähigkeit aus Messung 1.

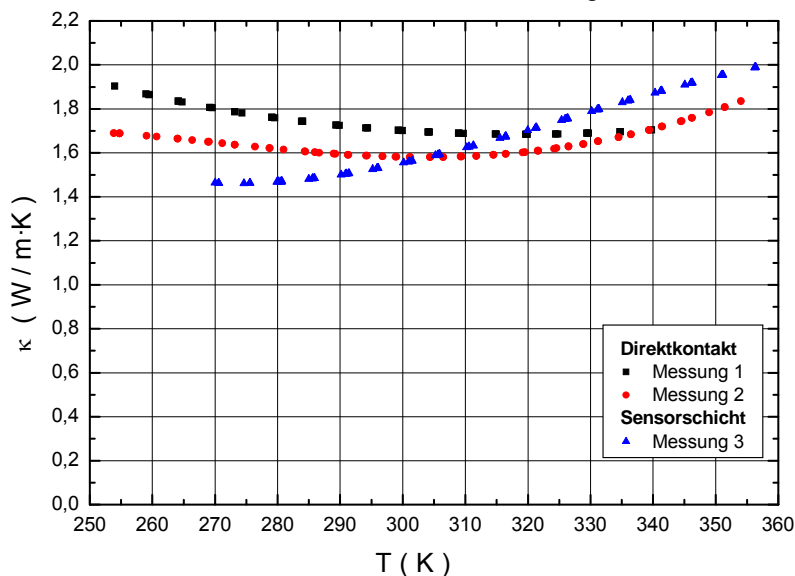


Abbildung 2.36: Vergleich der Mittelwerte des Temperaturgangs der Wärmeleitfähigkeit, ermittelt mit den beiden Messmethoden an verschiedenen Präparationen der MQW 340.

2.2.8 Präparation

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit werden die vom Substrat abgelösten Schichten benötigt. Die hier untersuchten Schichten sind auf BaF_2 gewachsen, welches in verdünnter HNO_3 lösbar ist. Die Probe wird zuvor in kleinere Stücke geschnitten. Damit die Schichtoberseite nicht durch die Säure angegriffen wird, wird sie mit Photolack bedeckt. Durch Eintauchen der abgelösten Schicht in destilliertes Wasser wird der Ätzprozess gestoppt.

Der Photolack wird mit Aceton abgespült und die Schicht wird unter einem Mikroskop auf Risse kontrolliert. Mit einer Rasierklinge lässt sich die geforderte rechteckige Schichtgeometrie zuschneiden. Für die weitere Präparation der Schicht auf den Probenträgern wird ein rechteckiger Si-Chip und passende Aufdampfmasken verwendet. Das Haften der Schicht auf dem Chip erfolgt durch einen dünnen Photolackfilm.

Im Fall der Direktkontaktierung wird durch Verwendung einer entsprechenden Aufdampfmaske, Abb.2.37.a, die Strom-Spannungskontaktanordnung mittels eines Aufdampfprozesses hergestellt. Die aufgedampften Goldkontakte haben eine Dicke von ca. 200 nm. Für den Fall der Sen-

sorschicht-Messung sind vor dem Aufdampfen der Strom-Spannungskontakte noch zwei Präparationsschritte notwendig: Zur elektrischen Isolation der Probe gegen die $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ -Heizschicht werden 3 Cellulose-Acetathäutchen mit jeweils einer Dicke von ca. 25 nm über den gesamten Si-Chip gespannt. Diese Isolationshäutchen werden einzeln, faltenfrei und ohne Einschluss von Luftblasen aufgezogen. Dann wird mittels einer der Probengeometrie angepassten Maske die $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ -Heizschicht aufgedampft siehe Abb.2.37.b. Die danach aufgedampften Strom-Spannungskontakte werden anschließend mit 30 μm dicken Golddrähten mit den Außenkontakten elektrisch leitend verbunden.

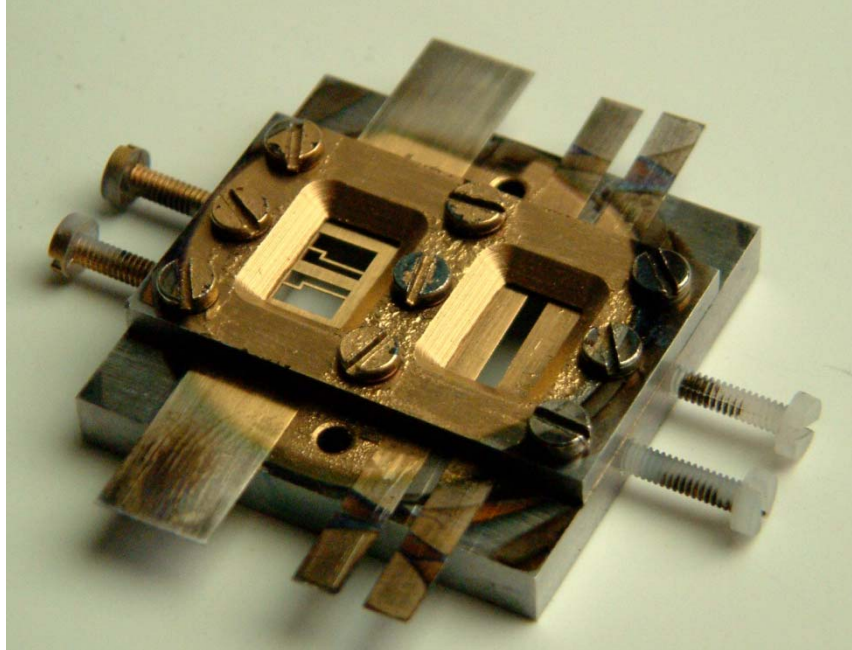


Abbildung 2.37: a) Links, Aufdampfmaske zur Beschichtung der Gold- bzw. Silberkontakte. b) Rechts, Aufdampfmaske zur Beschichtung der Heizschicht auf der zu untersuchenden Probe.

Abb.2.38 zeigt eine präparierte Schicht mit den Verbindungsdrähten auf einem Doppelproben-träger. Der Probenhalter mit dem über Kopf angebrachten Doppelproben-träger ist in Abb.2.39 zu sehen.

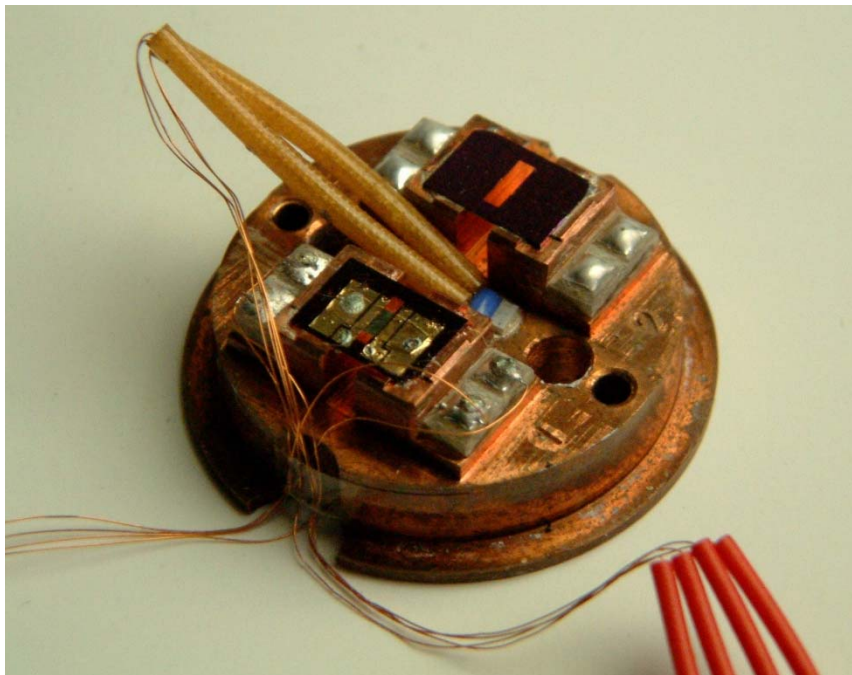


Abbildung 2.38: Freitragend präparierte Sensorschicht mit Strom-Spannungskontakten und den an den Kontakten angebrachten Strom- und Spannungszuleitungen.

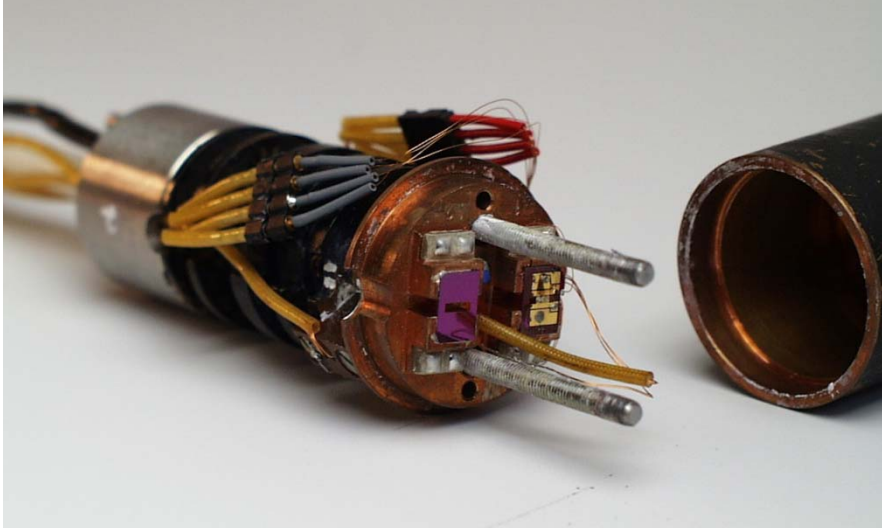


Abbildung 2.39: Probenhalter mit Doppelprobenträger zur Messung der Wärmeleitfähigkeit.

2.3 Seebeck-Messanordnung

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten erfordert kein Ablösen der Schicht vom BaF_2 -Substrat, da dieses elektrisch nicht leitend ist. Von der zu vermessenden Probe wird ein rechteckiges Stück (Länge ca. 1 cm, Breite ca. 2 - 3 mm) präpariert und mit Wärmeleitpaste auf zwei Kupfer-Wärmesenken aufgebracht. Die Wärmesenken haben einen Abstand von 6 mm und befinden sich auf einem Probenhalter. Die Messung erfolgt im Temperaturbereich von 100 K bis 380 K in Temperaturschritten von 5 K mit dem in Abb.2.40 schematisch dargestellten Messaufbau.

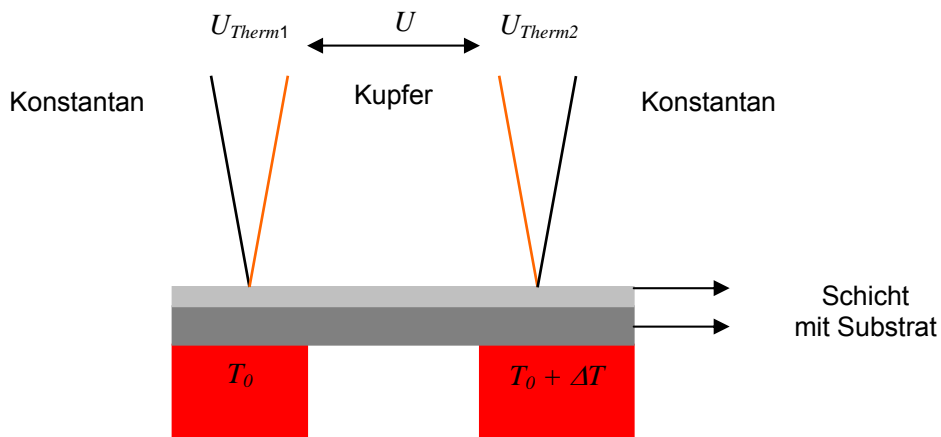


Abbildung 2.40: Schematischer Aufbau zur Messung des Seebeck-Koeffizienten.

Damit sich zu gegebener Temperatur T_0 entlang der Probelänge eine materialspezifische Spannungsdifferenz ausbildet, mit der der Wert des Seebeck-Koeffizienten α der Probe bestimmt wird, muss ein definierter Temperaturunterschied zwischen den auf den Kupferwärmesenken befindlichen Probenenden erzeugt werden. Dazu wird eine Wärmesenke mittels eines Leistungstransistors definiert aufgeheizt. Die Steuerung des Leistungstransistors erfolgt über einen Digital-Analog-Wandler.

In Höhe der Wärmesenken befinden sich federgelagerte Kupfer-Konstantan-Thermoelemente, die auf das Probenstück aufdrücken. Mit der zwischen den jeweiligen Thermoelementschenkeln gemessenen Thermospannung U_{Therm} wird die Temperatur der Probe auf der jeweiligen Wärmesenke bestimmt. Aus der Thermospannung U der beiden Kupferschenkel der Thermoelemente

und der Temperaturdifferenz ΔT (~ 5 K) zwischen den beiden Wärmesenken bestimmt sich der Seebeck-Koeffizient. Unter Berücksichtigung des Beitrags α_{Cu} der Kupferschenkel gilt:

$$\alpha = \frac{U}{\Delta T} + \alpha_{Cu} \quad (2.25)$$

In der ursprünglichen Version erfolgte die Abkühlung des Probenhalters mit flüssigem Stickstoff. Im weiterentwickelten Messstand wird analog zur Messung der Wärmeleitfähigkeit ein Kryostat verwendet. Die Messung erfolgt bei einem Druck von etwa 10^{-2} mbar. Der verwendete Probenhalter ist in Abb.2.41 zu sehen.

Zur Kontrolle der Messergebnisse wurden Vergleichsmessungen am Institut für Festkörper- und Werkstofforschung (IFW) in Dresden und am Fraunhofer Institut für Messtechnik (IPM) in Freiburg [Bit99] durchgeführt. Die ermittelten Ergebnisse stimmen überein und zeigen eine gute Reproduzierbarkeit, Abb.2.42. Weitere Messungen, Kapitel 3, Abb.3.47, Abb.3.48, erzielen im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 5\%$) eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen in [Bey01], [Nur01]. Die maximale Abweichung von 10% an Messungen von MQW-Strukturen lässt sich auf die unterschiedlichen vorliegenden Proben einer Herstellungscharge und die damit probenspezifischen Eigenschaften zurückführen.

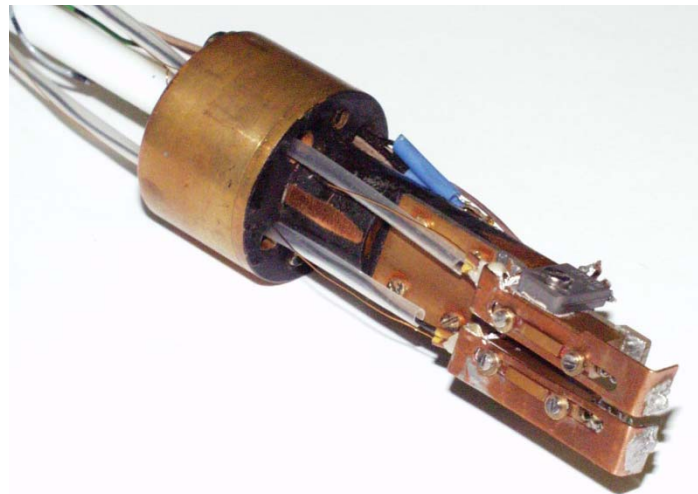


Abbildung 2.41: Probenhalter zur Messung des Seebeck-Koeffizienten.

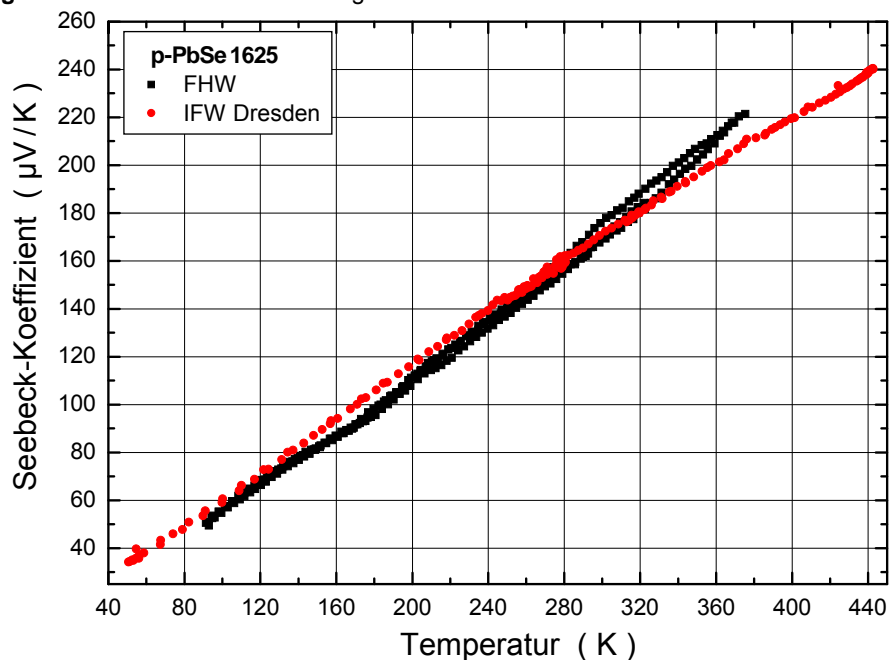


Abbildung 2.42: Vergleichsmessungen des Seebeck-Koeffizienten der p-PbSe 1625.

3 IV-VI-Verbindungshalbleiter

Die IV-VI-Verbindungshalbleiter wurden in den 40er-Jahren mit ihrem Vertreter PbS unter Anwendungsaspekten in die Halbleiterphysik eingeführt. PbS-Photowiderstände erwiesen sich als exzellente Infrarotdetektoren. Schnell wurde auch die Eignung der schmallückigeren Verbindungshalbleiter PbSe und PbTe für längerwellige Strahlung verifiziert. Einen weiteren Schub erhielt die Physik dieser Halbleiter durch die Entwicklung von Diodenlasern, als die gute Mischbarkeit und die Mischungsabhängigkeit der Energielücke dieser Materialien erkannt wurden [Ver86]. Im Temperaturbereich von 700 K zeigen Verbindungen dieser Materialklasse eine hohe thermoelektrische Gütezahl. In Abb.3.1 und Abb.3.2 ist die Temperaturabhängigkeit der Gütezahl von verschiedenen n- und p-leitenden thermoelektrischen Materialien dargestellt [Bey01].

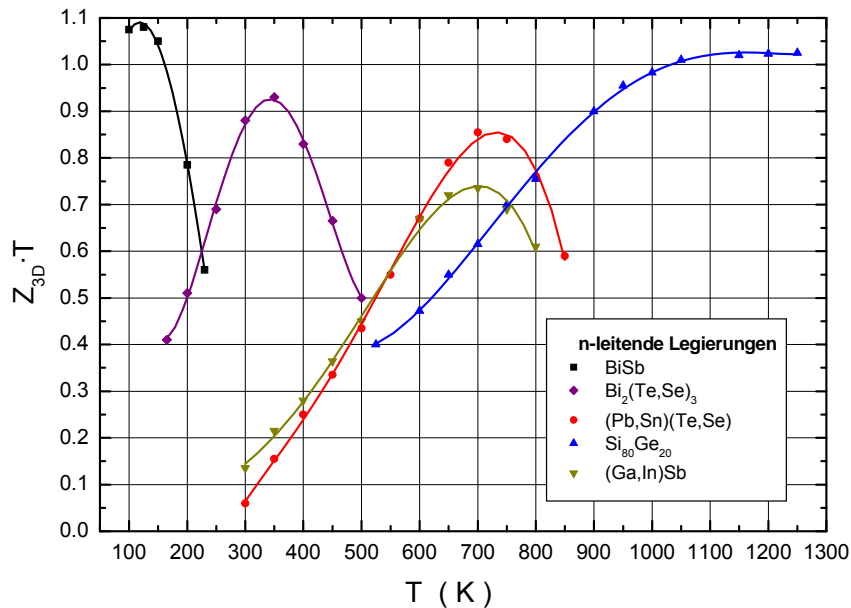


Abbildung 3.1: Temperaturabhängigkeit der Gütezahl von verschiedenen n-leitenden Massivmaterialien.

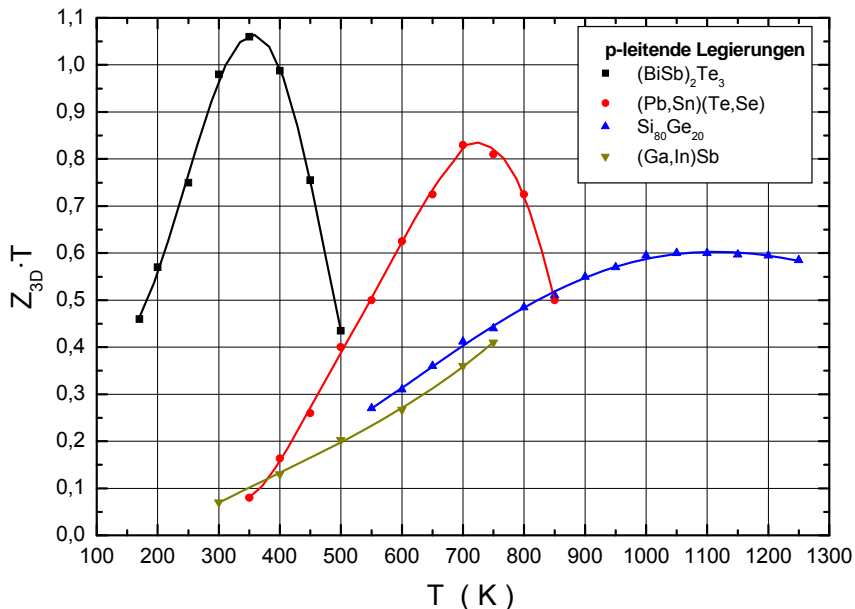


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit der Gütezahl von verschiedenen p-leitenden Massivmaterialien.

Die Effizienz von thermoelektrischen Bauelementen wird wesentlich durch die Werte der thermoelektrischen Gütezahl der verwendeten Materialien bestimmt. Deshalb werden Materialien mit hoher thermoelektrischer Gütezahl verwendet.

3.1 Substanzübersicht

Die Elemente der 4.Hauptgruppe Germanium (Ge), Blei (Pb), Zinn (Sn) bilden mit den Chalkogeniden Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se) und Tellur (Te) stöchiometrische Verbindungen. Abhängig von Druck und Temperatur existieren die IV-VI-Verbindungen in unterschiedlichen Kristallgittern. Bei Raumtemperatur treten diese Materialien in drei stabilen Strukturen auf. Abb.3.3 gibt eine Übersicht der Kristallstruktur als Funktion der Ordnungszahl und der Ionizität. Neben der Steinsalzstruktur treten eine rhomboedrisch und eine orthorhombisch verzerrte NaCl-Struktur auf.

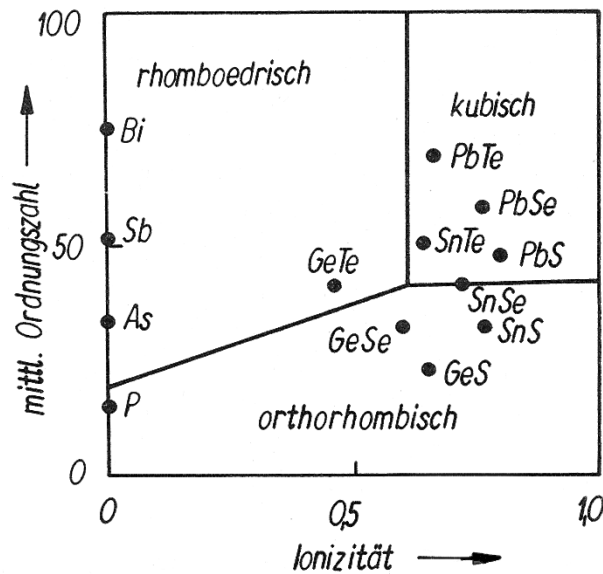


Abbildung 3.3: Kristallstruktur als Funktion der Ordnungszahl und der Ionizität [Ver86].

PbS, PbSe und PbTe werden als Blei-Sulfide oder Blei-Salze bezeichnet und kristallisieren in der Steinsalzstruktur. Das Kristallgitter ist kubisch flächenzentriert (fcc) und die Basis besteht aus einem Bleiatom und einem Chalkogenatom. Das Kristallgitter lässt sich aus zwei äquidistant ineinander gestellten fcc-Untergittern mit jeweils einer Atomsorte zusammensetzen. Die Untergitter sind dabei um die halbe Untergitterkantenlänge zueinander versetzt. Das reziproke Gitter der fcc-Struktur ist kubisch flächenzentriert und die erste Brillouin-Zone hat die Form eines an den Ecken abgeflachten Oktaeders, dargestellt in Abb.3.4.

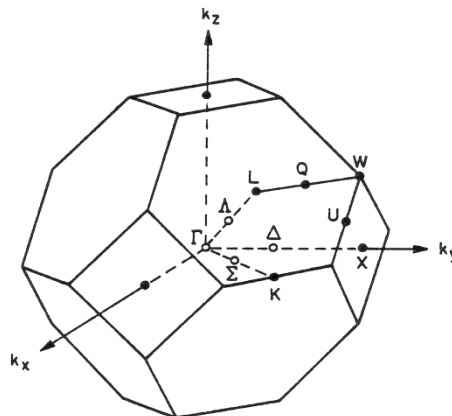


Abbildung 3.4: Erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters [Dal73].

Im Vergleich zu anderen Verbindungshalbleitern besitzen die IV-VI-Halbleiter und deren Mischkristalle ein breites Stabilitätsgebiet in der Umgebung der Stöchiometriegeraden. In undotierten IV-VI-Halbleitern sind der Leitungstyp und die Ladungsträgerkonzentration durch die Stöchiometrieabweichung bestimmt. In Bleitellurid liefert eine Tellur-Leerstelle zwei freie Elektronen, eine Metall-Leerstelle liefert zwei Löcher, ein Blei-Zwischengitteratom ein freies Elektron, während ein Te-Zwischengitteratom elektrisch neutral ist [Hei80].

3.1.1 Bandstruktur

Die Bandstruktur der binären Chalkogenide mit NaCl-Struktur ist experimentell und theoretisch gut untersucht. Eine Übersicht geben z.B. [Rav70] und [Dal73].

Die Bleisalze sind direkte Halbleiter. Die minimalen Energielücken zwischen Leitungs- und Valenzband liegen in den L-Punkten der 1.Brillouin-Zone. Die Flächen konstanter Energie lassen sich durch insgesamt vier vollständig beitragende Rotationsellipsoide beschreiben. Die Energiebänder sind anisotrop und stark nicht-parabolisch. Die Werte der effektiven Massen können aus Bandstrukturrechnungen bestimmt werden. Die sowohl theoretisch als auch experimentell ermittelten Werte der effektiven Massen zeigen eine starke Anisotropie K . Der Unterschied der Anisotropiewerte von Bleitellurid ($K = 10$) gegenüber Bleiselenid ($K = 2$) erklärt sich durch die unterschiedliche Symmetrie der Leitungsbandzustände [Ber70]. Bandstrukturdaten und den Verlauf der Zustandsdichte von Bleiselenid findet man in [Mar74], für Bleitellurid in [Lan83].

Der Wert und die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke E_{Gap} und der longitudinalen bzw. obliquen Massenkomponenten m_{\parallel} und m_{\perp} des Leitungs- bzw. Valenzbandes sind in Tabelle 3.1 angegeben [Gru80]. In die Berechnung der Massenkomponente geht die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ein.

<i>PbSe</i>	<i>PbTe</i>
$E_{\text{Gap}} = 125 + \sqrt{400 + 0.256 \cdot T^2}$ in meV	$E_{\text{Gap}} = 171 + \sqrt{128^2 + 0.19 \cdot (20+T)^2}$ in meV
$m_{\perp,n} = \left(20.7 \cdot \frac{E_{\text{Gap}}(0)}{E_{\text{Gap}}(T)} + 4.3 \right)^{-1} \cdot m_0$	$m_{\perp,n} = \left(3058 \cdot \frac{E_{\text{Gap}}(0)}{E_{\text{Gap}}(T)} + 1429 \right)^{-1} \cdot m_0$
$m_{\parallel,n} = \left(11.4 \cdot \frac{E_{\text{Gap}}(0)}{E_{\text{Gap}}(T)} + 2.9 \right)^{-1} \cdot m_0$	$m_{\parallel,n} = \left(3058 \cdot \frac{E_{\text{Gap}}(0)}{1025 \cdot E_{\text{Gap}}(T)} + 2.42 \right)^{-1} \cdot m_0$
$m_{\perp,p} = \left(20.7 \cdot \frac{E_{\text{Gap}}(0)}{E_{\text{Gap}}(T)} + 8.7 \right)^{-1} \cdot m_0$	$m_{\perp,p} = \left(3058 \cdot \frac{E_{\text{Gap}}(0)}{E_{\text{Gap}}(T)} + 10 \right)^{-1} \cdot m_0$
$m_{\parallel,p} = \left(11.4 \cdot \frac{E_{\text{Gap}}(0)}{E_{\text{Gap}}(T)} + 3.3 \right)^{-1} \cdot m_0$	$m_{\parallel,p} = \left(3058 \cdot \frac{E_{\text{Gap}}(0)}{1025 \cdot E_{\text{Gap}}(T)} + 1.25 \right)^{-1} \cdot m_0$

Tabelle 3.1: Bandstrukturdaten gemäß [Gru80], [Pre79]. Angabe der Temperatur in Kelvin.

3.1.2 Materialeigenschaften

Im Vergleich zu anderen Halbleitermaterialien zeigen die Bleisalze in den folgenden Eigenschaften ein abweichendes Verhalten [Dal73], [Luc74]:

- i.a. zeigen binäre Halbleiterverbindungen einen negativen Temperaturkoeffizienten der minimalen Bandlücke. Für die Bleisalze ist der Temperaturkoeffizient positiv
- die statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{stat} sind im Vergleich zu anderen Halbleitern sehr groß
- für binäre Halbleiterverbindungen XY nimmt mit zunehmender Ordnungszahl der Komponente Y der Wert der minimalen Bandlücke monoton ab. Die einzige Ausnahme findet man bei den Bleisalzen. Hier ist der Wert der Bandlücke von PbSe (mit der Ordnungszahl 34 für Se und 52 für Te) kleiner als der von PbTe

- binäre Halbleiterverbindungen zeigen die Tendenz, mit zunehmender Ordnungszahl eine einfache, weniger gestörte Kristallstruktur anzunehmen. Dieses Verhalten resultiert aus der Zunahme des metallischen Bindungsanteils und erklärt auch die Abnahme der Bandlücke. Mit abnehmender Ordnungszahl bilden sich komplexere Strukturen mit zunehmend kovalentem Bindungstyp. Die Bleisalzverbindungen weichen von diesem Verhalten ab, d.h. hier nimmt mit abnehmender Ordnungszahl der polare Bindungsanteil teilweise zu

In Tabelle 3.2 sind für Bleitellurid und Bleiselenid die Debyetemperatur θ_D , die Werte der statischen und der optischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} , ϵ_{∞} , des Deformationspotentials Ξ sowie der spezifischen Wärmekapazität C_p und C_v angegeben [Rav71], [Bey01], [Par54].

	PbTe	PbSe
θ_D	130 K	160 K
ϵ_{stat}	400 für T= 77 K 380 für T=300 K	250 für T= 77 K 204 für T=300 K
ϵ_{∞}	38 für T= 77 K 33 für T=300 K	27 für T= 77 K 22 für T=300 K
Ξ	(24-25) eV	23 eV
C_p	42.7 J/mol K für T= 77 K 50.2 J/mol K für T=260 K	39.6 J/mol K für T= 77 K 49.8 J/mol K für T=240 K
C_v	42.2 J/mol K für T= 77 K 49.0 J/mol K für T=260 K	49.8 J/mol K für T= 77 K 48.9 J/mol K für T=240 K

Tabelle 3.2

3.2 Das Kane-Modell

Für die Bleisalze gibt es zwei etablierte Methoden, die Nichtparabolizität der Energiebänder in der Beschreibung der Transportgrößen zu berücksichtigen: das Cohen- und das Kane-Modell [Rav70]. Für die Beschreibung experimenteller Daten liefert das Kane-Modell für die Bleisalze wesentlich bessere Ergebnisse als das Modell parabolischer Bänder (Standardmodell) oder das Cohen-Modell [Rav71], [Nur98].

Die Nichtparabolizität der Energiebänder drückt sich neben einer veränderten Dispersionsrelation auch in einer modifizierten Abhängigkeit der Blochwellenamplitude vom Wellenvektor aus. Letztere bewirkt eine Wellenvektorabhängigkeit der Streuung zwischen Elektronen und Phononen.

Für die Dispersionsrelation gilt mit den Komponenten k_{\perp} , k_{\parallel} des Wellenvektors und den entsprechenden Komponenten des Effektivmassentensors [Rav71]:

$$\frac{\hbar^2 \cdot k_{\perp}^2}{2 \cdot m_{\perp 0}^*} + \frac{\hbar^2 \cdot k_{\parallel}^2}{2 \cdot m_{\parallel 0}^*} = E \cdot \left(1 + \frac{E}{E_{Gap}} \right) \quad (3-1)$$

Mit der Beziehung $\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{\hbar^2 \cdot k_i} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_i}$ ergibt sich die Energieabhängigkeit der effektiven Massenkomponten zu:

$$m_i^* = m_{i0}^* \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot E}{E_{Gap}} \right) \quad (3-2)$$

Die Berechnung der Transportgrößen erfolgt nach Kapitel 1 unter Voraussetzung isotroper Energiebänder. Mit der Einführung der effektiven Zustandsdichtemasse m_{D0s}^* und den zuvor gegebenen effektiven Massenkomponten gilt:

$$m_{D0s}^* = M^{\frac{2}{3}} \cdot \left(m_{\parallel}^* \cdot (m_{\perp}^*)^2 \right)^{\frac{1}{3}} = M^{\frac{2}{3}} \cdot \left(m_{\parallel} \cdot (m_{\perp})^2 \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot E}{E_{Gap}} \right) = m_{D0s,0}^* \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot E}{E_{Gap}} \right) \quad (3-3)$$

Unter Berücksichtigung der Nichtparabolizität berechnet sich die Zustandsdichte [Rav71]:

$$\rho(E) = \frac{\sqrt{2} \cdot (m_{D_{os,0}}^*)^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot \sqrt{E} \cdot \sqrt{1 + \frac{E}{E_{Gap}}} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot E}{E_{Gap}}\right) \quad (3-4)$$

Mit den reduzierten Darstellungen der Energie $z = E - E_c / k_B \cdot T$, der relativ zur unteren Leitungsbandkante definierten Fermi-Energie $\zeta = F - E_c / k_B \cdot T$ und $\beta = k_B \cdot T / E_{Gap}$ erhält man für die Ladungsträgerkonzentration die folgende Darstellung:

$$n = \int_0^\infty f_0(E) \cdot \rho(E) dE = \frac{1}{2 \cdot \pi^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot (m_{D_{os,0}}^*)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty f_0(z, \zeta) \cdot \sqrt{z} \cdot \sqrt{1 + \beta \cdot z} \cdot (1 + 2 \cdot \beta \cdot z) dz \quad (3-5)$$

Für $\beta = 0$ ergibt sich die Formel für das Standardmodell Gl.1-38.b. Mit der Kenntnis der effektiven Zustandsdichtemasse lässt sich zu gegebener Ladungsträgerkonzentration der Temperaturgang der Fermi-Energie bestimmen. Im Temperaturbereich von 400 K bis 200 K liegt der Wertebereich von β für PbTe zwischen 0.097 und 0.064 bzw. für PbSe zwischen 0.1 und 0.075.

3.2.1 Streumechanismus

Die den Transportphänomenen der Bleisalze zugrunde liegenden Ladungstreumechanismen werden im Folgenden kurz erläutert. Weiterführende Literatur und Berechnungen der Relaxationszeit findet man z.B. in [Rav70], [Rav71].

Die wesentlichen Streueffekte der Ladungsträger sind neben der Streuung der Ladungsträger untereinander die Streuung an polar-optischen Phononen bzw. an akustischen Phononen. Die Bestimmung der Relaxationszeit bei Streuung an akustischen Phononen erfolgt mit der Methode des Deformationspotentials. Die relevanten Gitterschwingungen werden durch harmonische Wellen der Frequenz $\omega(\vec{k})$ beschrieben. Diese Wellen erzeugen im Kristallgitter lokale Deformationen, die Volumenänderungen verursachen. In kubischen Kristallen treten diese Volumenänderungen nur bei longitudinalen Wellen auf und führen zu Verschiebungen der Energiebänder, deren Ausmaß durch das Deformationspotential bestimmt wird.

Zur Beschreibung der Ladungsträgerstreuung an optischen Gitterschwingungen verwendet man das Polarisationspotential. Im Gegensatz zu den akustischen Schwingungen erfolgt die Auslenkung der Gitterbausteine in der Elementarzelle nun mit entgegengesetzter Phase. Die dadurch erzeugte Ladungsverschiebung verursacht ein elektrisches Feld, das sich als ebene Welle im Kristall fortpflanzt und die Streuung der Ladungsträger bewirkt (weiteres z.B. [Kir74]).

3.2.2 Seebeck-Koeffizient und Lorenz-Zahl

Für die theoretische Beschreibung des Seebeck-Koeffizienten gilt nach dem Kane-Modell mit einer energieabhängigen Relaxationszeit die Beziehung:

$$S = \frac{k_B}{e} \cdot \frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial}{\partial z} f_0\right) \cdot \tau(z) \cdot (z - \zeta) \cdot \frac{(z + \beta \cdot z^2)^{\frac{3}{2}}}{1 + 2 \cdot \beta \cdot z} dz}{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial}{\partial z} f_0\right) \cdot \tau(z) \cdot \frac{(z + \beta \cdot z^2)^{\frac{3}{2}}}{1 + 2 \cdot \beta \cdot z} dz} \quad (3-6)$$

Die Relaxationszeit für die Ladungsträgerstreuung an akustischen bzw. polar optischen Phononen ist mit der Konzentration N der Atome durch die folgenden Ausdrücke gegeben [Rav70]:

$$\frac{1}{\tau_{ak}(z)} = \frac{\pi}{c_1 \cdot N} \cdot \frac{k_B \cdot T}{\hbar} \cdot \rho(z) \cdot \Xi^2 \cdot \left[1 - \frac{8 \cdot \beta \cdot (z + \beta \cdot z^2)}{3 \cdot (1 + 2 \cdot \beta \cdot z)^2} \right] \quad (3-7)$$

$$\frac{1}{\tau_{opt}(z)} = \frac{\sqrt{2} \cdot k_B \cdot T \cdot e^2}{\hbar^2 \cdot \sqrt{z \cdot k_B \cdot T}} \cdot \sqrt{m_{Dos,0}^*} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_{stat}} \right) \cdot \frac{1 + 2 \cdot \beta \cdot z}{\sqrt{1 + \beta \cdot z}} \quad (3-8)$$

$$\cdot \left\{ \left[1 - \delta(z) \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{\delta(z)} \right) \right] - \frac{2 \cdot \beta \cdot (z + \beta \cdot z^2)}{(1 + 2 \cdot \beta \cdot z)^2} \cdot \left[1 - 2 \cdot \delta(z) + 2 \cdot \delta(z)^2 \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{\delta(z)} \right) \right] \right\}$$

mit

$$\delta(z) = \frac{1}{(2 \cdot k(z) \cdot \pi_{sc})^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\pi_{sc}^2} = 4 \cdot e^2 \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot k_B \cdot T}}{\pi \cdot \hbar^3 \cdot \varepsilon_\infty} \cdot (m_{Dos,0}^*)^{\frac{3}{2}} \cdot L_1^{0.5}$$

Die Größe $m_{Dos,0}^*$ wird dabei mit der Vielfachheit $M = 1$ berechnet. Das verallgemeinerte Fermi-Integral ${}^n L_k^m$ ist definiert als [Bha85]:

$${}^n L_k^m(\zeta, \beta) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial}{\partial z} f_0(z, \zeta_{3D}) \right) \cdot z^n \cdot (z + \beta \cdot z^2)^m \cdot (1 + 2 \cdot \beta \cdot z)^k dz \quad (3-9)$$

Für den Fall der akustischen Streuung der Ladungsträger findet man für die Berechnung des Seebeck-Koeffizienten oft die vereinfachte Form [Rav70], die sich unter der Annahme ergibt, dass die Relaxationszeit umgekehrt proportional zur Zustandsdichte ist:

$$S = \frac{k_B}{e} \cdot \left(\frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial}{\partial z} f_0 \right) \cdot z \cdot \frac{(z + \beta \cdot z^2)}{1 + 2 \cdot \beta \cdot z} dz}{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial}{\partial z} f_0 \right) \cdot \frac{(z + \beta \cdot z^2)}{1 + 2 \cdot \beta \cdot z} dz} - \zeta_{3D} \right) \quad (3-10)$$

Für $\beta = 0$ geht Gl.3-10 über in den Ausdruck nach dem Standardmodell, Gl.1-38.c. In Abb.3.5 ist der Seebeck-Koeffizient als Funktion von ζ_{3D} für unterschiedliche Werte von β für den Fall der akustischen Streuung nach Gl.3-10 gezeigt.

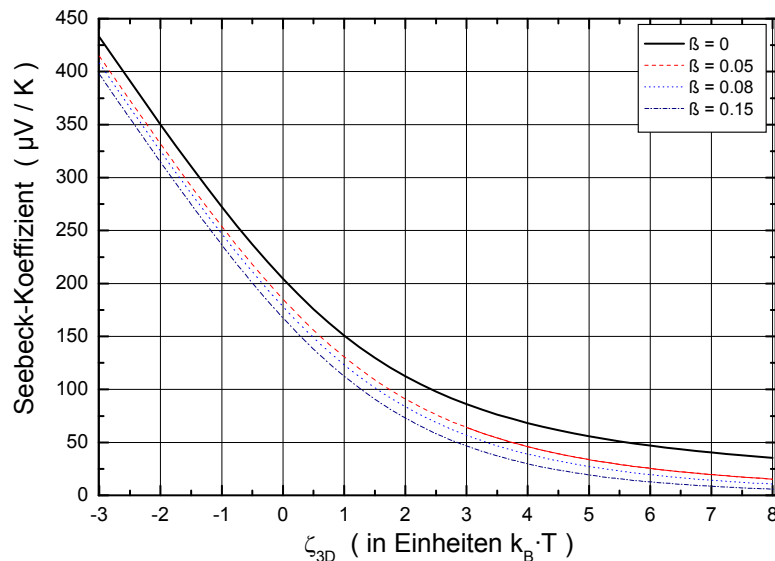


Abbildung 3.5: Verlauf des Seebeck-Koeffizienten als Funktion von ζ_{3D} unter Berücksichtigung der Streuung an akustischen Phononen. Die Berechnung erfolgt nach dem Kane-Modell mit approximierter Relaxationszeit nach Gl.3-10 für verschiedene Werte des Parameters β .

Die Berechnung für $\beta = 0$ ist identisch mit dem in Abb.1.3 gezeigten Verlauf für das parabolische Bandmodell. Die für das nicht-parabolische Bandmodell durchgeführten Berechnungen zeigen bei gleichem Wert von ζ_{3D} kleinere Werte des Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zur Berechnung nach dem Standardmodell. Der betragsmäßig kleinere Seebeck-Koeffizient in der Berechnung nach dem Kane-Modell erklärt sich aus der größeren Zustandsdichte. Zu gegebener Ladungsträgerkonzentration ist ζ_{3D} größer im Vergleich zu dem nach dem Standardmodell berechneten Wert.

Im Gegensatz zum Standardmodell zeigt sich aufgrund der Berücksichtigung der temperaturabhängigen Bandlücke in der Berechnung nach dem Kane-Modell eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten. Verwendet man in der Auswertung der Messergebnisse die Berechnungsformel Gl.3-10, so erhält man im Vergleich zum Standardmodell bei gleichem Streumechanismus kleinere Werte für ζ_{3D} .

Die Berücksichtigung der Nichtparabolizität ergibt für die Lorenz-Zahl bei Ladungsträgerstreuung an akustischen bzw. an polar optischen Phononen die in Abb.3.6 bzw. Abb.3.7 dargestellte Abhängigkeit von ζ_{3D} . Die Berechnung erfolgt nach den in [Bha85] gegebenen Formeln.

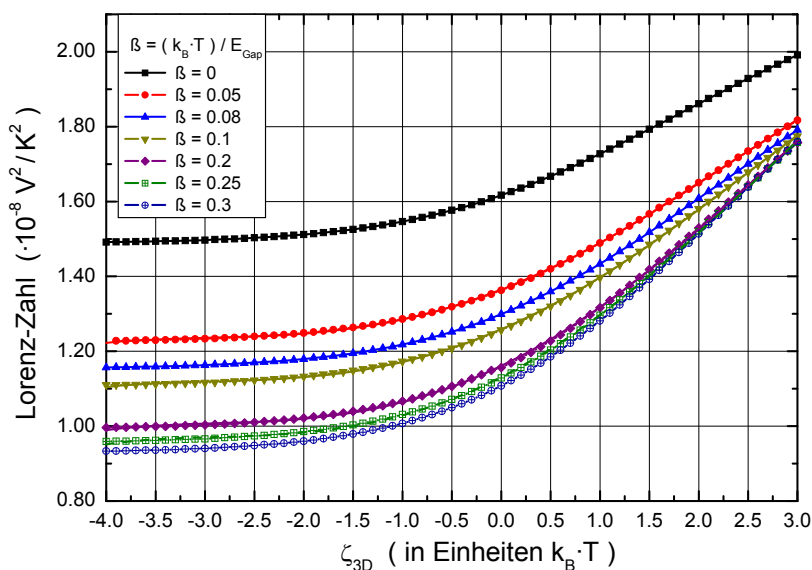


Abbildung 3.6: Lorenz-Zahl als Funktion von ζ_{3D} für verschiedene Werte des Parameters β . Berechnung erfolgt nach dem Kane-Modell für Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen.

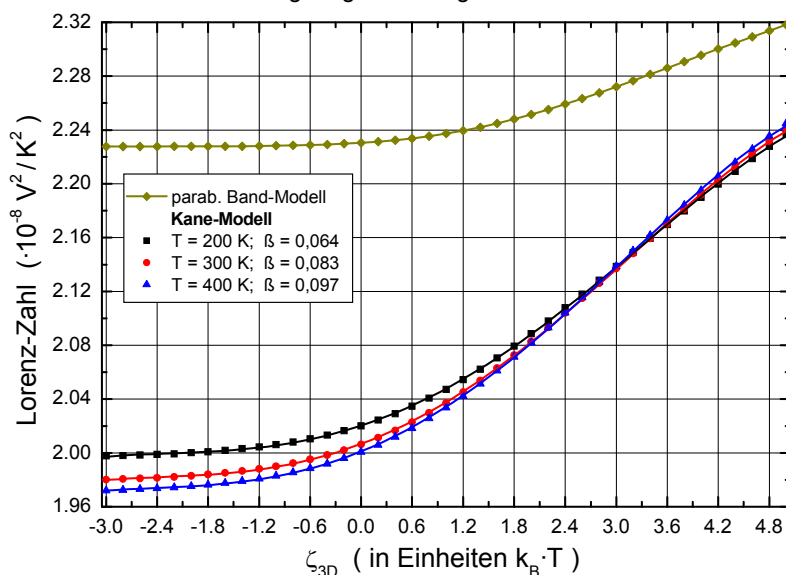


Abbildung 3.7: Lorenz-Zahl für n-PbTe als Funktion von ζ_{3D} für verschiedene Temperaturen, unter Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an optischen Phononen. Die Berechnung der Bandlücke und damit des Wertes von β bzw. der Zustandsdichtemasse erfolgt mit den in Tabelle 3.1 gegebenen Formeln.

Die Berücksichtigung der nicht-parabolischen Bandstruktur führt zu deutlich kleineren Werten der Lorenz-Zahl als die Berechnung nach dem Standardmodell nach Gl.1-38.e. Wie schon bei der Darstellung des Seebeck-Koeffizienten zeigt sich auch für die Lorenz-Zahl eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit.

3.3 Untersuchung der Transporteigenschaften der PbTe-Schichten

3.3.1 Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Ladungsträgerbeweglichkeit der Bleisalze ist z.B. von Allgaier und Scanlon an Massivmaterialproben untersucht worden [All58]. Dabei zeigt sich, dass für vergleichbare Ladungsträgerkonzentrationen die Beweglichkeit der Bleisalze mit abnehmender Ordnungszahl abnimmt. Die Reduzierung der Beweglichkeit wird durch die Zunahme des polaren Bindungsanteils und damit der Zunahme des polaren Streumechanismus entlang der Serie PbTe - PbSe - PbS erklärt. Der akustische Streumechanismus ist zu gegebener Ladungsträgerkonzentration in allen drei Materialien etwa gleich stark ausgeprägt. Für die Ladungsträgerbeweglichkeit von PbTe- und PbSe-Massivmaterial wurde im Temperaturbereich von 77 K bis 300 K eine Temperaturabhängigkeit T^{-s} mit einem Wert des Exponenten zwischen 2.2 und 2.5 ermittelt. Nach [Smi60], [Rav70] ergibt sich ein Wert von 2.5 durch den Einfluss der als temperaturabhängig angenommenen effektiven Ladungsträgermasse und der Streuung an akustischen Phononen. Für Ladungsträgerkonzentrationen kleiner $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist im Temperaturbereich um 77 K die Streuung an optischen Phononen dominant. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration sinkt aufgrund von Abschirmeffekten der polare Streuanteil. Für PbTe wird ab Ladungsträgerkonzentrationen größer als $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. für PbSe größer als $9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ die Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen dominierend.

Oberhalb 77 K bis hin zum Raumtemperaturbereich ist die Streuung an akustischen wie auch an optischen Phononen zu berücksichtigen. Aufgrund der gleichen Temperaturabhängigkeit führen beide Streumechanismen zu einer Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Form $\mu \approx T^{-2.5}$. Oberhalb Raumtemperatur ist der Beitrag der polaren Streuung vernachlässigbar.

In Abb.3.8 sind für Raumtemperatur verschiedene Literaturwerte der Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu Berechnungen aus [Rav71] für n-PbTe-Massivmaterial gezeigt.

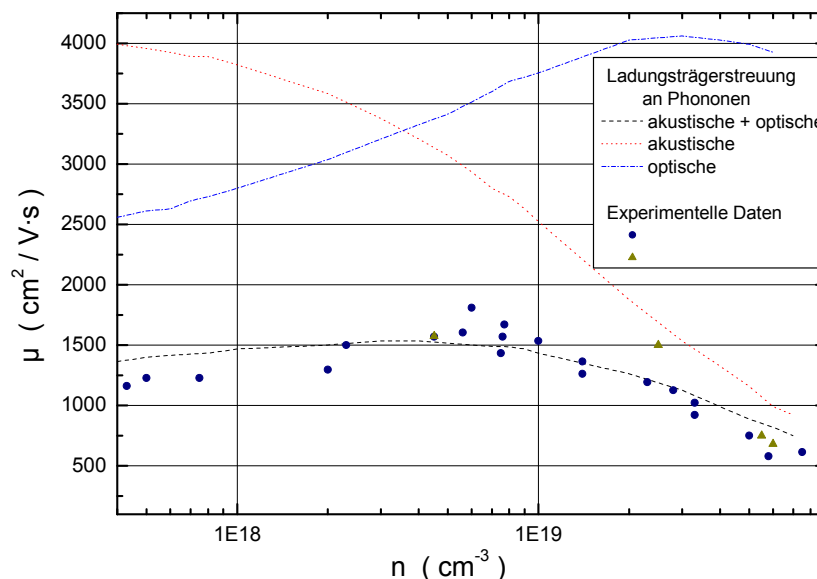


Abbildung 3.8: Ladungsträgerbeweglichkeit in n-PbTe-Massivmaterial für Raumtemperatur als Funktion der Ladungsträgerkonzentration. Neben den experimentellen Daten sind auch Berechnungen für die im Text genannten Streumechanismen angegeben, Werte aus [Rav71].

Die Berechnung für gemischt akustisch-optische Ladungsträgerstreuung beschreibt die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration verschiebt sich der dominante Streuanteil von der an polaren bis hin zu der an akustischen Gitterschwingungen.

Die Beweglichkeitsdaten der hier untersuchten n-PbTe-Schichten findet man bei [Bey01]. Als Beispiel ist der Temperaturgang der Beweglichkeit von unterschiedlich stark dotierten n-PbTe-Proben in Abb.3.9 gezeigt.

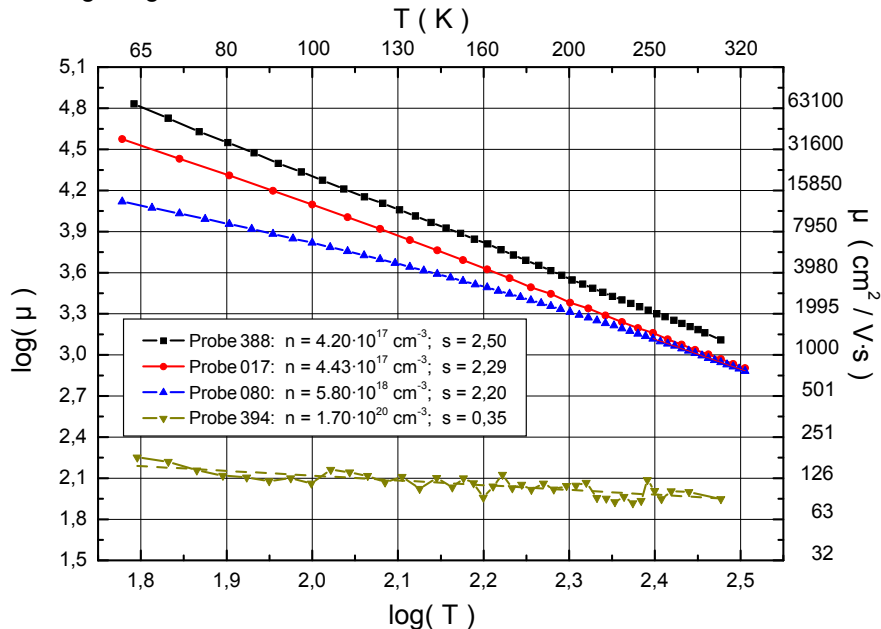


Abbildung 3.9: Doppel-logarithmischer Auftrag des Temperaturganges der Ladungsträgerbeweglichkeit für verschieden stark dotierte n-PbTe-Schichten. In der Legende sind die Probennummern mit den zugehörigen Ladungsträgerkonzentrationswerten für Raumtemperatur und der ermittelte Wert des Exponenten s genannt, Messwerte aus [Bey01] und [Spr01].

Für die undotierte n-PbTe-Probe 388 findet man einen Wert von s , der vergleichbar ist mit dem von Messungen an Massivmaterial. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration ändert sich das Steigungsverhalten, der Wert von s nimmt ab. Bis zu einer Ladungsträgerkonzentration von $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist für den Bereich oberhalb 200 K das Temperaturverhalten der Beweglichkeit nahezu gleich. Dagegen zeigt sich für die Beweglichkeit der höchst dotierten Probe eine sehr schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, was auf einen hohen Beitrag von Streuung an Störstellen und Versetzungen hinweist.

Mit abnehmender Temperatur verringert sich die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit umso stärker, je höher die Ladungsträgerkonzentration ist, was auch durch die Reduzierung des polaren Streuanteils zustande kommt. Zusätzlich führt der zunehmende Beitrag der Streuung an Störstellen zu einem veränderten Temperaturverhalten. Ähnliches wurde an PbJ-dotierten PbTe-Proben gemessen [Ori98]. Auch Messungen an Bi-dotierten PbTe-Schichten im Temperaturbereich von 77 K bis 300 K mit Ladungsträgerkonzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit [Uet97]. Die dort für akustische Gitterstreuung berechnete Kurve beschreibt den Messwertverlauf am besten. Davon abweichend zeigen Proben mit Ladungsträgerkonzentrationen größer als $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ über den gesamten Temperaturbereich eine geringere Beweglichkeit im Vergleich zu den Berechnungen für die Streuung an akustischen Phononen, optischen Phononen bzw. ionisierten Störstellen.

3.3.2 Fermi-Energie

Die Bestimmung der Fermi-Energie erfolgt durch Auswertung der Ladungsträgerkonzentration nach Gl.3-5 mit einer Vielfachheit von $M = 4$ [Rav71]. Ausgehend von der Ladungsträgerkonzentration

tration für die Temperaturen 300 K und 77 K und einer angenommenen linearen Temperaturabhängigkeit, ergeben sich die in Abb.3.10 dargestellten Werte der Fermi-Energie als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich sind die nach dem Standard-Modell ermittelten Werte angegeben.

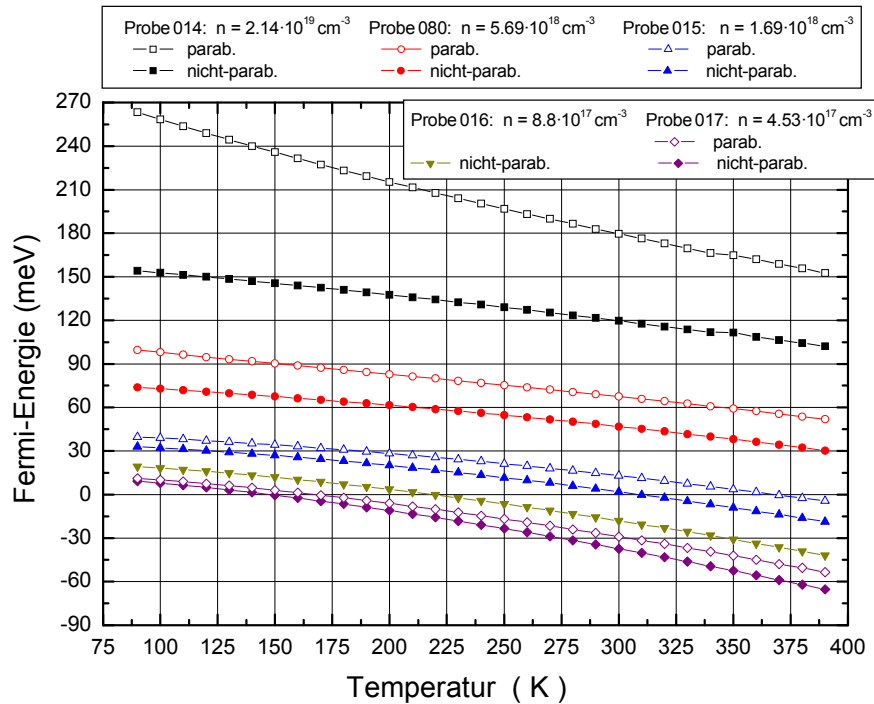


Abbildung 3.10: Berechneter Temperaturgang der Fermi-Energie von unterschiedlich hoch dotierten PbTe-Schichten nach dem Standard-Modell bzw. dem nicht-parabolischen Bandmodell. Probennummern und Raumtemperaturwerte der Ladungsträgerkonzentration sind in der Legende angegeben.

Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration verschiebt sich das Fermi-Energieniveau zu höheren Werten und liegt für Konzentrationswerte größer $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im Leitungsband. Mit abnehmender Temperatur nimmt die effektive Zustandsdichte ab, was die Zunahme der Fermi-Energie erklärt. Die hier ermittelten Fermi-Energien sind größer als die in [Gru80] genannten Werte. Die in [Gru80] für die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration angegebene Formel (1) ist bzgl. des Vorfaktors inkorrekt wiedergegeben. Ersetzt man in dieser Formel (1) das Quadrat des Plankschen Wirkungsquantums h^2 durch h^3 , lässt sich diese mit Gl.3-9 in Gl.3-5 umschreiben. Führt man die Berechnung mit einer Vielfachheit von $M = 8$ durch, ergeben sich die in [Gru80] dargestellten Werte. Die in Abb.3.10 dargestellten Fermi-Energiewerte stimmen für Raumtemperatur mit Angaben in [Xu07] und im Tieftemperaturbereich mit Angaben in [Rav70] überein.

Zur Berechnung bzw. Abschätzung der mittleren freien Weglängen der Elektronen wird von folgenden Überlegungen ausgegangen. Ohne äußeres elektrisches Feld E ist die Geschwindigkeit der Ladungsträger in einer Probe durch ihre thermische Energie bestimmt und es kommt aufgrund der ungerichteten Ladungsträgerbewegung zu keinem Stromfluss. Der Betrag der mittleren thermischen Geschwindigkeit ergibt sich gemäß:

$$E = \frac{1}{2} \cdot m^* \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \rightarrow v_{therm} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{m^*}} \quad (3-10)$$

Liegt an der Probe ein elektrisches Feld an, führt dies zu einer gerichteten Ladungsträgerbeweglichkeit. Die resultierende elektrische Stromdichte ist nach Gl.1-20 durch die elektrische Leitfähigkeit und die elektrische Feldstärke gegeben. In dieser Formulierung beschreibt die Ladungsträgerbeweglichkeit die mittlere Driftgeschwindigkeit v_D der Ladungsträger in einem elektrischen Feld. Die Begrenzung der Driftgeschwindigkeit durch Stoßprozesse wird in der Ladungsträgerbeweglichkeit durch die Relaxationszeit berücksichtigt:

$$\vec{v}_{drift} = \mu \cdot \vec{E} \quad \text{und} \quad \mu = \frac{\tau \cdot e}{m_c} \quad (3-11)$$

mit
$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2}{m_{\perp}} + \frac{1}{m_{\parallel}} \right)$$

Mit zunehmender Feldstärke lässt sich die Driftgeschwindigkeit erhöhen, überschreitet aber nicht den durch Gl.3-10 gegebenen Maximalwert [Göl11].

Mit dem Wert der Ladungsträgerbeweglichkeit und der effektiven Leitfähigkeitsmasse m_c kann mit Gl.3-11 die Relaxationszeit ermittelt und die mittlere freie Weglänge berechnet werden:

$$l = v_{therm} \cdot \tau \quad (3-12)$$

Ersetzt man in Gl.3-10 die Energie durch den Wert der Fermi-Energie, verwendet in der Berechnung von v_{therm} die effektive Bandmasse und berücksichtigt die Nichtparabolizität der Bandstruktur durch Gl.3-2, dann ergibt sich mit Gl.3-11 für die mittlere freie Weglänge der Ausdruck:

$$l = v_{therm} \cdot \tau = \frac{\mu}{e} \cdot m_c \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot F}{E_{gap}} \right) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot F}{\left(1 + \frac{2 \cdot F}{E_{gap}} \right) \cdot m^*}} \quad (3-13)$$

Mit den in Tabelle 3.1 genannten Werten für die Bandmassenkomponenten, den in Abb.3.9 dargestellten Temperaturgang der Ladungsträgerbeweglichkeit der Probe 080 bzw. der Probe 014 und den entsprechenden Fermi-Energiewerten aus Abb.3.10, bestimmen sich mit Gl.3-13 die in Abb.3.10.a gezeigten Werte für die mittlere freie Weglänge.

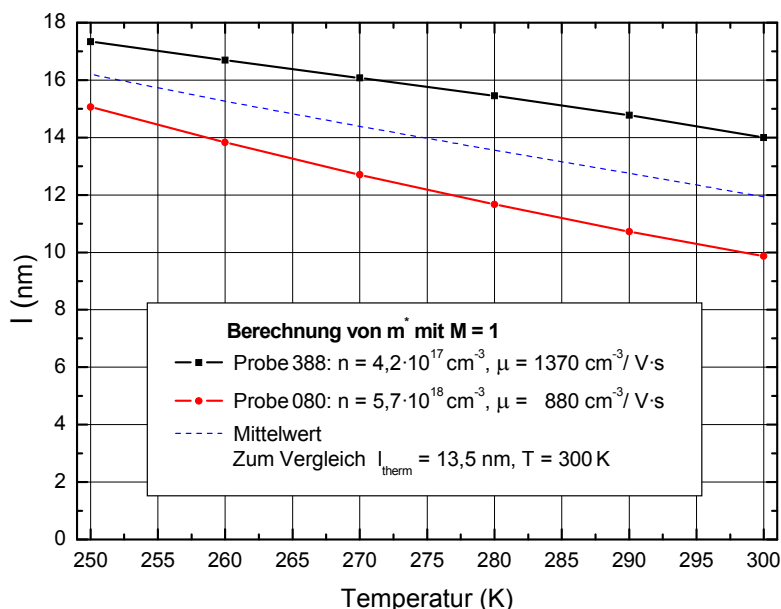


Abbildung 3.10.a: Temperaturgang der mittleren freien Weglänge in n-PbTe für zwei unterschiedliche Ladungsträgerkonzentrationen.

Mit Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration um einen Faktor 10 - von $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ auf $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ - nimmt der Raumtemperaturwert der mittleren freien Weglänge von 14 nm auf 10 nm ab. Mit sinkender Temperatur zeigt sich für beide Ladungsträgerkonzentrationswerte eine Erhöhung der mittleren freien Weglänge. Der gemittelte Verlauf ergibt für Raumtemperatur einen Wert von 12 nm.

3.3.3 Seebeck-Koeffizient

In Abb.3.11 ist der Seebeck-Koeffizienten von unterschiedlich stark n-dotierten PbTe-Schichten als Funktion der Temperatur dargestellt. Mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration und zunehmender Temperatur steigen die Werte kontinuierlich an. Mit Ausnahme der Probe 017, welche die geringste Ladungsträgerkonzentration aufweist, zeigen alle Messungen über den gesamten Temperaturbereich ein nahezu lineares Temperaturverhalten und erreichen die an Massivmaterialproben ermittelten Werte [Dev62a].

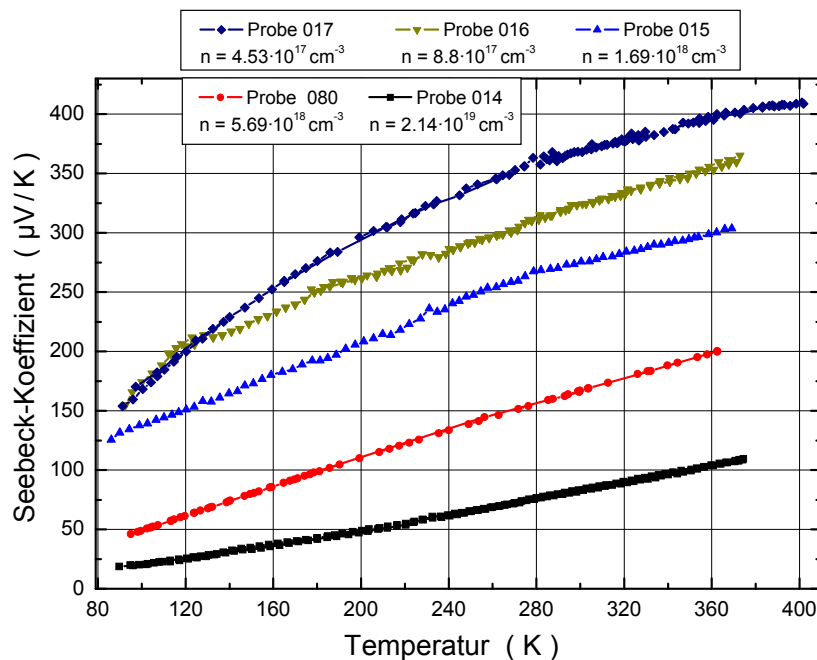


Abbildung 3.11: Temperaturgang des Absolutwertes des Seebeck-Koeffizienten von unterschiedlich stark dotierten n-PbTe-Schichten. In der Legende sind die Probennummer und die Raumtemperaturwerte der Ladungsträgerkonzentration angegeben.

Mit der ermittelten Fermi-Energie und der Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von dieser (Gl.1-38.c, Abb.1.2 bzw. Gl.3-6) lassen sich die Messkurven auf den dominanten Streumechanismus hin untersuchen. Für das parabolische Bandmodell werden die Berechnungen für einen Streuparameterwert von 0 (Ladungsträgerstreuung an akustischen und optischen Phononen) und 0.5 (Ladungsträgerstreuung an optischen Phononen) durchgeführt. Die Auswertung nach dem Kane-Modell erfolgt für einen Streuparameterwert von 0.5. Um eine mögliche Abhängigkeit des Streumechanismus von der Ladungsträgerkonzentration zu berücksichtigen, erfolgen die Berechnungen für Proben mit niedriger, mittlerer und hoher Ladungsträgerkonzentration.

In Abb.3.12, 3.13, 3.14 sind die Messwerte im Vergleich zu den berechneten Kurven des Seebeck-Koeffizienten als Funktion der Temperatur dargestellt. Für die am niedrigsten dotierte Probe 017, Abb.3.12, zeigt sich für den Temperaturbereich oberhalb 200 K eine gute Übereinstimmung des Messwertverlaufs mit dem für Streuparameterwert von 0.5 nach dem parabolischen Bandmodell berechneten Verlauf. Im unteren Temperaturbereich lässt sich eine bessere Übereinstimmung von Messwertverlauf und der Berechnung für einen Streuparameterwert von 0 ermitteln. Demgegenüber ergibt die Auswertung nach dem Kane-Modell für Ladungsträgerstreuung an optischen Phononen für den gesamten Temperaturbereich größere Werte des Seebeck-Koeffizienten. Mit steigender Temperatur zeigt sich eine Annäherung der Messwerte an diese Berechnung. Für beide Bandmodelle ergibt die Analyse des Seebeck-Koeffizienten im Raumtemperaturbereich einen dominanten optischen Streumechanismus.

einem anderen Ergebnis. Die nach diesem Modell berechneten Werte liegen für den gesamten Temperaturbereich deutlich über den Messergebnissen. Eine gute Beschreibung des Messwertverlaufs ergibt sich, wenn die nach dem Kane-Modell ermittelte Fermi-Energie zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten nach dem Standardmodell mit einem Streuparameterwert von 0 verwendet wird.

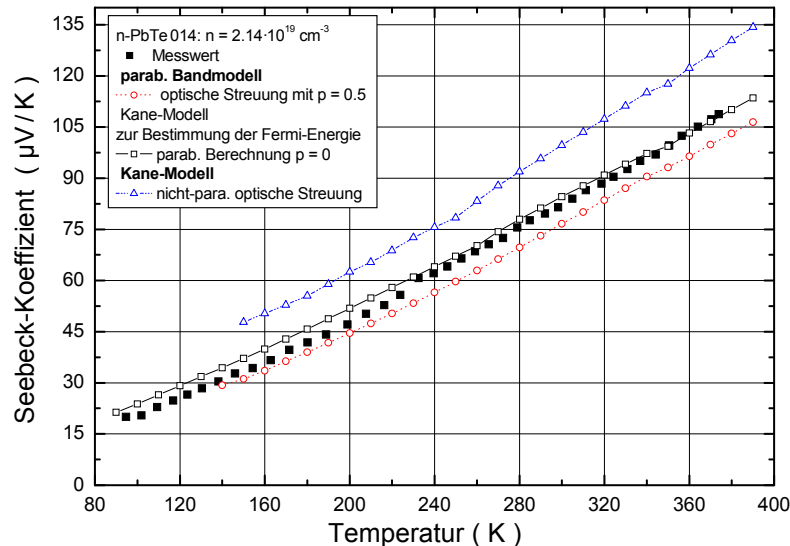


Abbildung 3.14: Vergleich der Messwerte und der berechneten Werte des Betrages des Seebeck-Koeffizienten der Probe 014 mit einem hohen Ladungsträgerkonzentrationswert.

Der für den gleichen Streuparameterwert uneinheitliche Verlauf der Berechnungen erklärt sich aus den modellabhängigen Werten der Fermi-Energie. Die Auswertung der Ladungsträgerkonzentration nach dem parabolischen Bandmodell liefert aufgrund der kleineren Zustandsdichtemasse ein höher gelegenes Fermi-Energieniveau, Abb.3.10. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration und damit steigender Fermi-Energie nimmt der Seebeck-Koeffizient betragsmäßig ab. Andererseits nimmt der Betrag des Seebeck-Koeffizienten mit steigendem Streuparameter zu, Abb.1.2. Zu gegebenem Messwert des Seebeck-Koeffizienten führt die Auswertung nach dem Standardmodell gegenüber dem Kane-Modell zu einem höheren Streuparameterwert. Die Auswertung nach dem Kane-Modell liefert im Raumtemperaturbereich einen mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration sinkenden Anteil der Ladungsträgerstreuung an optischen Phononen in Einklang mit den Ergebnissen der Ladungsträgerbeweglichkeit in Abb.3.8. Die Reduzierung des optischen Streuanteils ergibt sich auch in der Berechnung des Seebeck-Koeffizienten nach dem parabolischen Bandmodell, wenn man die nach dem Kane-Modell bestimmten Fermi-Energiewerte verwendet. Die Auswertung nach dem parabolischen Bandmodell liefert dem gegenüber einen mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration ansteigenden Streuparameter. Die Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit zwischen den Berechnungen und den Messkurven lässt sich im Wesentlichen auf die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der reduzierten Massenkomponenten zurückführen [Rav71].

Verwendet man die mit einer Vielfachheit $M = 8$ bestimmten Werte der Fermi-Energie, ergibt sich für das parabolische Bandmodell, anhand von Messungen der Probe 017 und der Probe 080 überprüft, qualitativ das gleiche Ergebnis. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration und steigender Temperatur können die Messwerte nur unter Berücksichtigung höherer Streuparameterwerte approximiert werden.

Für die Raumtemperaturwerte des Seebeck-Koeffizienten, siehe Abb.3.15, findet man eine gute Übereinstimmung mit Messungen an n-PbTe-Massivmaterial und epitaktisch gewachsenen Schichten [Har00]. Die hier untersuchten Proben ergeben über den gesamten Konzentrationsbereich Werte, die den Maximalwerten von Massivmaterial entsprechen. Die für beide Bandmodellbetrachtungen durchgeführten Berechnungen zeigen für die Ladungsträgerstreuung an optischen Phononen die bessere Übereinstimmung mit den Messwerten.

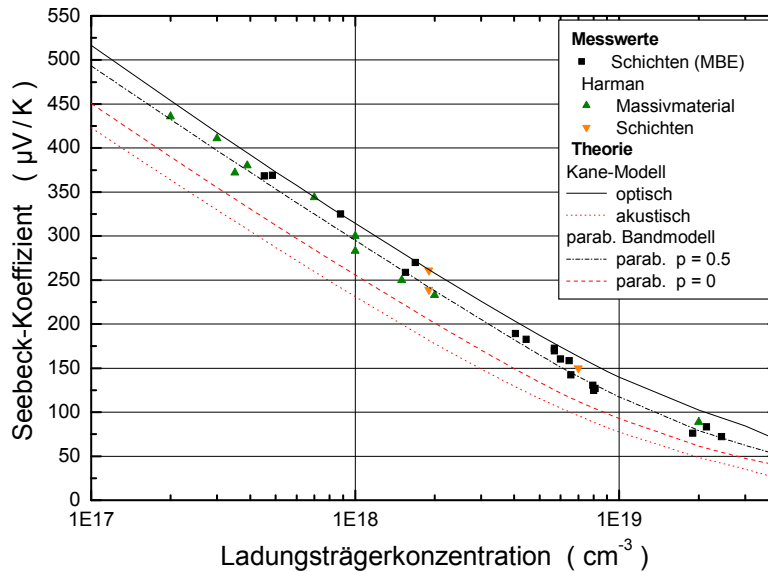


Abbildung 3.15: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Absolutwerte des Seebeck-Koeffizienten von n-PbTe-Schichten als Funktion der Ladungsträgerkonzentration für Raumtemperatur, Messwerte aus dieser Arbeit und [Bey01]. Zum Vergleich sind Literaturwerte von Messungen an Massivmaterial [Har96] und n-PbTe-Schichten [Har00] dargestellt.

3.3.4 Leistungsfaktor

Die an unterschiedlich stark dotierten PbTe-Schichten ermittelten Transportgrößen ergeben einen Leistungsfaktor $S^2 \cdot \sigma$, wie er für Massivmaterial ermittelt wird. In Abb.3.16 sind die Raumtemperaturwerte aus [Nur98] und [Bey01] im Vergleich zu Literaturwerten von Messungen an Massivmaterial [Har96] dargestellt. Für beide Ladungsträgertypen zeigt sich für den Leistungsfaktor der PbTe-Schichten die für Massivmaterial typische Konzentrationsabhängigkeit. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration steigt der Leistungsfaktor zuerst kontinuierlich an und nimmt im Bereich einer Ladungsträgerkonzentration von $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ seinen Maximalwert an. Mit weiterer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration nimmt der Leistungsfaktor dann ab. Zusätzlich sind die an PbSe-Schichten ermittelten Werte des Leistungsfaktors aus [Nur98] dargestellt, die eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit aufweisen. Der für die PbTe-Schichten ermittelte Maximalwert ist mit fast $36 \mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$ um ca. 35% größer als der für PbSe-Schichten bestimmte Maximalwert von $23 \mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$.

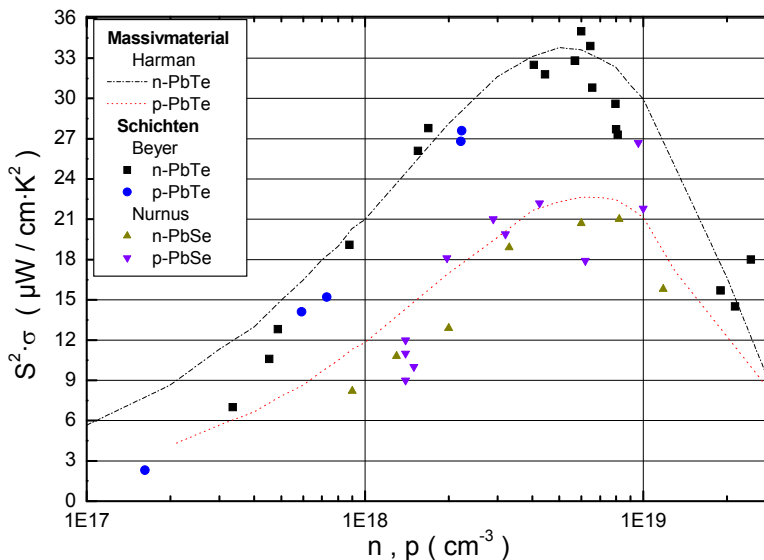


Abbildung 3.16: Raumtemperaturwerte des Leistungsfaktors ermittelt an PbTe- und an PbSe-Schichten aus [Bey01] und [Nur98] im Vergleich zu Werten von Massivmaterial [Har96], [Har97].

3.4 Untersuchung der Transporteigenschaften der PbSe-Schichten

Die hier in ihrer Wärmeleitfähigkeit untersuchten PbSe-Schichten wurden bzgl. ihrer strukturellen Eigenschaften und ihrem Transportverhalten (elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient) in [Nur98] analysiert. Deshalb wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben.

3.4.1 Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in n-PbSe-Schichten ist vergleichbar mit der in n-PbTe-Schichten, was sich im Wert des Exponenten s widerspiegelt. In Abb.3.17 sind für drei verschiedene Ladungsträgerkonzentrationswerte die Beweglichkeiten dargestellt. Auch hier zeigt sich mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration eine schwächer werdende Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit. Die ermittelte Temperaturabhängigkeit ist ähnlich der von Massivmaterial mit einer Abhängigkeit der Form $\mu \approx T^{-2.4}$ und wird als Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen interpretiert [Smi60], [Rav70].

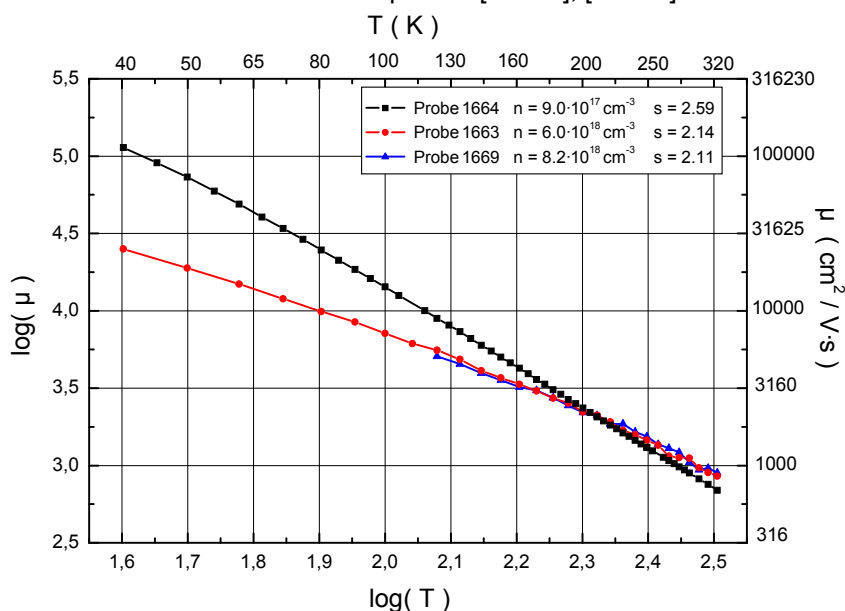


Abbildung 3.17: Doppel-logarithmischer Auftrag des Temperaturganges der Ladungsträgerbeweglichkeit in n-PbSe-Schichten. In der Legende sind die Probennummern mit den zugehörigen Ladungsträgerkonzentrationen für Raumtemperatur und der Wert des Exponenten s angegeben.

3.4.2 Fermi-Energie

Die Bestimmung der Fermi-Energie erfolgt für beide Bandmodellbetrachtungen mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Formeln zur Berechnung der Bandstrukturparameter und einer Vielfachheit von $M = 4$. In Abb.3.18 ist der Temperaturverlauf der Fermi-Energie dargestellt.

Die ermittelten Werte stimmen mit Auswertungen in [Gru80], [Nur98] überein. Bei gleichem Wert der Ladungsträgerkonzentration liegt das Fermi-Energieniveau wegen der größeren effektiven Zustandsdichtemasse im Vergleich zu PbTe energetisch tiefer.

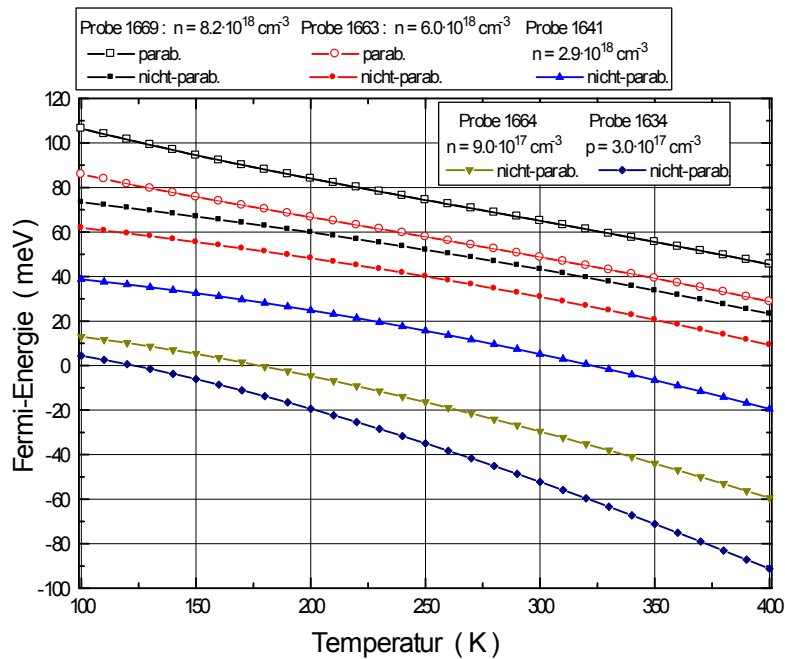


Abbildung 3.18: Temperaturverlauf der Fermi-Energie von unterschiedlich stark dotierten PbSe-Schichten. Die Auswertung der Ladungsträgerkonzentration der Probe 1669 und der Probe 1663 erfolgt für beide Bandmodellbetrachtungen. Probennummer und Raumtemperaturwert der Ladungsträgerkonzentration sind in der Legende angegeben.

3.4.3 Seebeck-Koeffizient

Bei gleicher Ladungsträgerkonzentration nimmt der Seebeck-Koeffizient für Raumtemperatur, dargestellt in Abb.3.18, etwa um (10 - 15)% kleinere Werte an als die an n-PbTe-Schichten ermittelten Ergebnisse und stimmt mit Messungen an Massivmaterial und Schichten überein [Dev60], [Smi60].

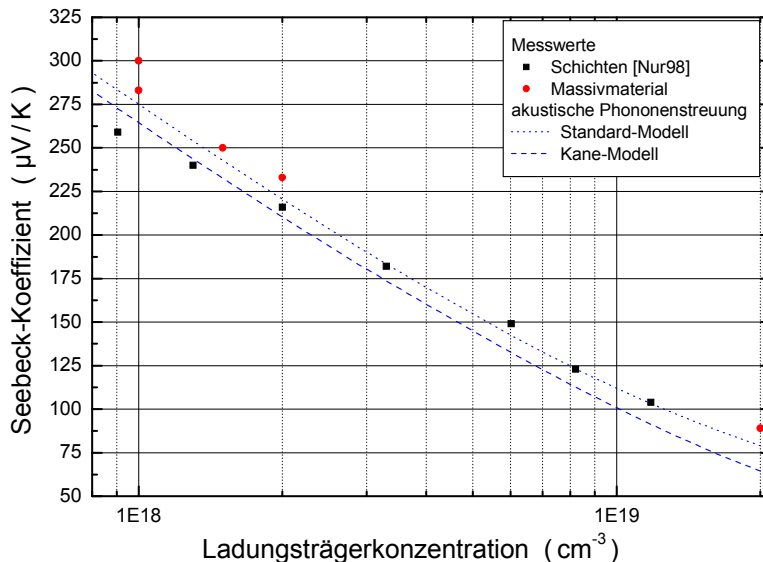


Abbildung 3.19: Betrag der Raumtemperaturwerte des Seebeck-Koeffizienten [Nur98] als Funktion der Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zu Literaturwerten für Massivmaterial und Berechnungen unter Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen. Die für die Berechnung verwendeten Bandmodelle sind angegeben.

Zu gegebenem Ladungsträgerkonzentrationswert hat PbSe gegenüber PbTe die kleinere Fermi-Energie. Bei gleichem dominanten Streumechanismus erwartet man einen größeren See-

beck-Koeffizienten für PbSe. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch einen größeren Seebeck-Koeffizienten für PbTe. Somit sollte in PbSe ein anderer Streumechanismus mit einem kleineren Streuparameterwert vorliegen. Wie in [Nur98] ausgeführt, ist im Temperaturbereich von 77 K bis 300 K der Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten wesentlich durch die Streuung an akustischen Gitterschwingungen bestimmt.

Die nach dem Standardmodell (Gl.1-38.c) bzw. für das nicht-parabolische Bandmodell (Gl.3-6) durchgeführten Berechnungen sind in Abb.3.19 im Vergleich zu den Raumtemperaturwerten des Seebeck-Koeffizienten gezeigt.

3.4.4 Leistungsfaktor

Für n- als auch für p-dotierte Proben zeigt der Leistungsfaktor die gleiche Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration, siehe Abb.3.16. Zu gegebener Ladungsträgerkonzentration ist für beide Dotierungen sein Raumtemperaturwert nahezu identisch mit einem Maximalwert von $23 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ im Konzentrationsbereich von $7 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

3.5 Quasi-binäre Bleisalzverbindungen

Die Verwendung der Bleichalkogenide findet besonders dort Anwendung, wo eine Stapelstruktur notwendig ist. In Lasersystemen stellt das aktive Medium und die sie umgebende Schicht eine solche Struktur dar. Die Verwendung des aktiven Mediums als Wellenleiter erfordert einen höheren Brechungsindex gegenüber der umgebenden Schicht. Da der Brechungsindex der quasi-binären Verbindungen mit steigender Bandlücke sinkt, z.B. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ [Par87], $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ [Her93], [Yan02] und $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ [Uet97], [Che89] werden Substitutionsmischkristallsysteme mit möglichst großer Bandlücke als umgebendes Schichtmaterial verwendet.

Die Verwendung von Schichtstapeln (Übergitter- und MQW-Strukturen) für thermoelektrische Anwendungen beruht auf den schichtdickenabhängigen Veränderungen der Transporteigenschaften. Die Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Ladungsträger auf die Wellschichten in MQW-Strukturen, das sogenannte Ladungsträger-Confinement, ist umso besser gewährleistet, je höher der Potentialtopf ist. Deshalb sollte die Bandlücke des Barrierenmaterials möglichst groß gegenüber der des Wellmaterials sein.

3.5.1 Bandstrukturparameter

Die Bandstrukturen der Mischkristallsysteme lassen sich in guter Näherung mit Modellen deuten, in denen zwischen den Termlagen der binären Halbleiter interpoliert wird [Ver86], [Her93]. Der Verlauf der Bandlücke steigt für die ternären Bleichalkogenidverbindungen mit zunehmendem Anteil des beigemischten Erdalkalielementes.

Für die ternären Verbindungen mit Strontium ist der Verlauf der Bandlücke als Funktion des Strontiumgehalts in Abb.3.20 gezeigt und berechnet sich für $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ gemäß [She02]:

$$E_{\text{Gap}}(x, T) = 0.150 + 3.608 \cdot x - 1.314 \cdot x^2 + (0.430 - 3.093 \cdot x + 6.496 \cdot x^2) \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3-14)$$

$$\text{für } 0 \leq x \leq 0.276 \text{ und } 0 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$$

Erste Erkenntnisse für ternäre Verbindungen mit Europium wurden aus Untersuchungen der Photolumineszenzspektren von epitaktisch hergestellten $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ - und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ -Schichten gewonnen [Tom94]. Aufgrund der ähnlichen Elektronenstruktur von Eu^{2+} und Sr^{2+} zeigen die entsprechenden binären Verbindungen mit Selen ähnliche Bandstrukturen. Das erklärt, warum die mit Bleiselenid gebildeten Mischkristallsysteme $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ ähnliche Eigenschaften besitzen. Für gleichen Mischungsparameter ist die Bandlücke von $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ größer als die von $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Weitergehende Untersuchungen ergeben für den Bereich des Misch-

ungsparameters $0 \leq x \leq 0.276$ neben den empirisch ermittelten Formeln der Bandlücke auch Aussagen über die Massenkompone m_{\parallel} [She02]. Für die Abhängigkeit der Massenkompone m_{\parallel} von der Bandlücke und damit vom Mischungsparameter gilt:

$$m_{\parallel} / m_{\perp} = 0.3013 \cdot E_{\text{Gap}} + 0.00407 \quad \text{für} \quad 0.2 \text{ eV} \leq E_{\text{Gap}} \leq 1.2 \text{ eV} \quad (3-15)$$

Der Wert für m_{\perp} ergibt sich aus dem von m_{\parallel} bei gegebenem Anisotropiefaktor $K(x)$. Dieser lässt sich durch lineares Interpolieren der Anisotropiefaktoren der binären Ausgangsmaterialien ($K = 1.8$ für PbSe bzw. $K = 3$ für SrSe) ermitteln. Für die Raumtemperaturwerte ist die Abhängigkeit der Bandlücke und der Massenkompone m_{\parallel} vom Mischungsparameter in Abb.3.21 dargestellt. Die Massenkompone m_{\parallel} gelten für p-leitende Verbindungen. Mit einer Vielfachheit von $M = 4$ berechnet sich mit den beiden Massenkompone m_{\parallel} und m_{\perp} die effektive Zustandsdichtemasse. Die Bandlücke und die Massenkompone m_{\parallel} nehmen mit Steigerung des Sr-Gehalts zu. Diese Erhöhung wirkt sich auf die Lage des Fermi-Energieniveaus aus. Die Transporteigenschaften der ternären Materialsysteme werden neben der Dotierung auch durch die stoffliche Zusammensetzung bestimmt.

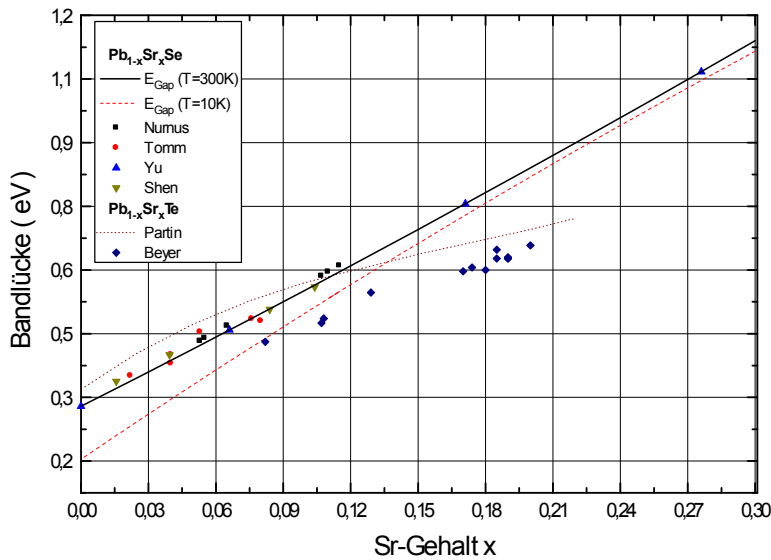


Abbildung 3.20: Bandlücke der quasi-binären Verbindungen $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ als Funktion des Sr-Gehalts. Die Literaturwerte sind den Arbeiten [Nur98], [Tom94], [Gyu01], [She02], [Par87] und [Bey01] entnommen und gelten für Raumtemperatur.

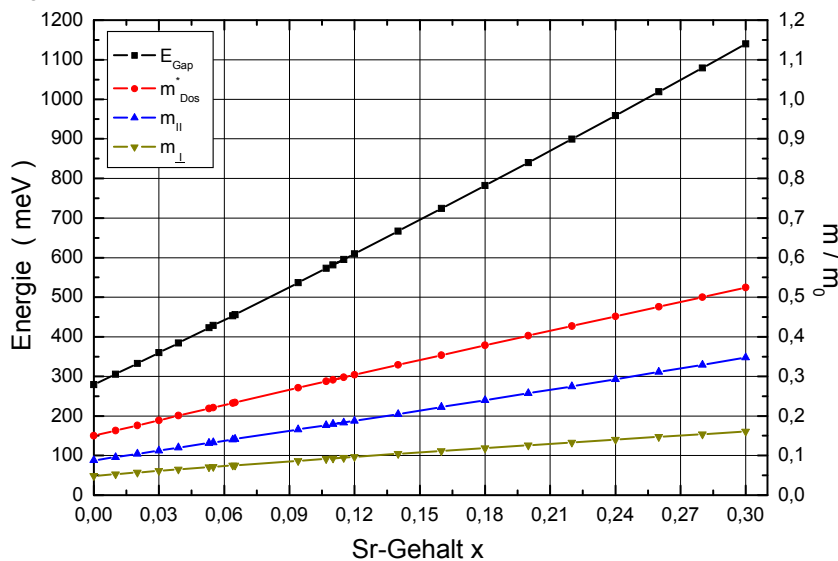


Abbildung 3.21: Verlauf der Bandlücke, der Massenkompone und der effektiven Zustandsdichtemasse für Raumtemperatur als Funktion des Sr-Gehalts für p- $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$.

3.5.2 Transporteigenschaften von $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ - und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ -Schichten

In Abb.3.22 ist die Ladungsträgerbeweglichkeit einer n-PbTe-Schicht im Vergleich zu Messungen an n- $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ -Schichten mit Ladungsträgerkonzentrationswerten von $(3 - 5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ aus [Bey01] gezeigt.

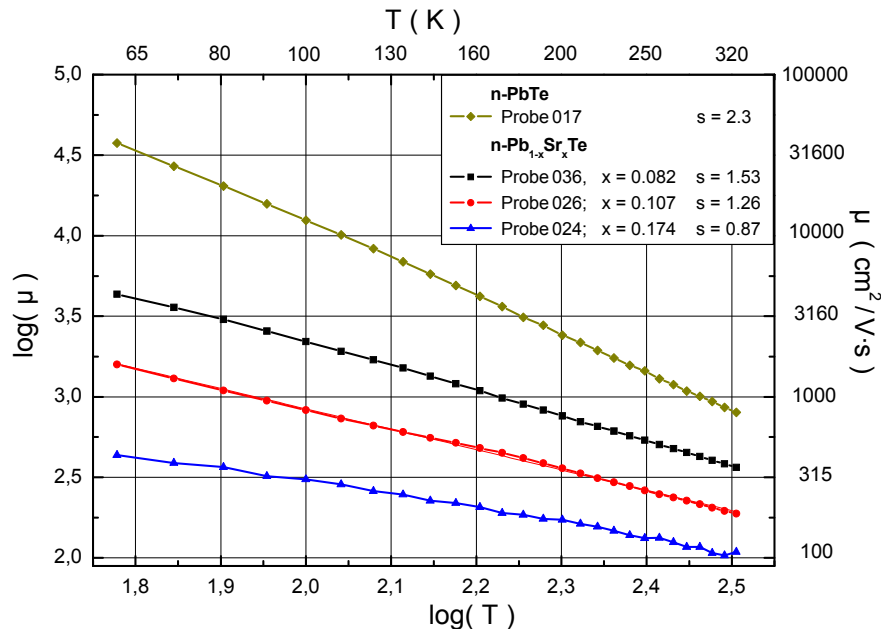


Abbildung 3.22: Doppel-logarithmischer Auftrag des Temperaturgangs der Ladungsträgerbeweglichkeit von n- $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ -Schichten mit nahezu gleichem Ladungskonzentrationswert nach Daten aus [Bey01]. Die Probenbezeichnung, der Sr-Gehalt und der ermittelte Exponent s der Temperaturabhängigkeit sind angegeben.

Mit zunehmendem Sr-Anteil nimmt sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Ladungsträgerbeweglichkeit ab. In den Substitutionsmischkristallen ist wegen zusätzlicher Punktdefektstreuung die Beweglichkeit gegenüber den binären Ausgangsmaterialien reduziert. Für das in den Übergitterstrukturen verwendete Barrierenschichtmaterial mit $x = 0.19$ ist die Beweglichkeit gegenüber n-PbTe um mindestens einen Faktor 12 geringer. Die schwächer ausgeprägte Temperaturabhängigkeit wird auch bei $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [Hoh76] und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [Che89] festgestellt.

Bei gleicher Ladungsträgerkonzentration und gleichem dominanten Streumechanismus erwartet man für die Substitutionsmischkristalle wegen der höheren effektiven Zustandsdichtemasse und der damit energetisch tiefer liegenden Fermi-Energie einen größeren Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu den binären Ausgangsmaterialien. In Abb.3.23 und Abb.3.24 ist der an PbSe- bzw. an PbTe-Schichten und an Schichten der ternären Verbindungen $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ ($0.029 \leq x \leq 0.107$) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ ($0.082 \leq x \leq 0.20$) für Raumtemperatur gemessene Seebeck-Koeffizient als Funktion der Ladungsträgerkonzentration gezeigt.

Über den gesamten Konzentrationsbereich zeigen die ternären Verbindungen größere Seebeck-Koeffizienten. Bei gleichem Konzentrationswert haben n- $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ -Schichten mit einem Strontiumgehalt größer als $x = 0.12$ über den gesamten Temperaturbereich einen größeren Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu den n-PbTe-Schichten, Abb.3.25.

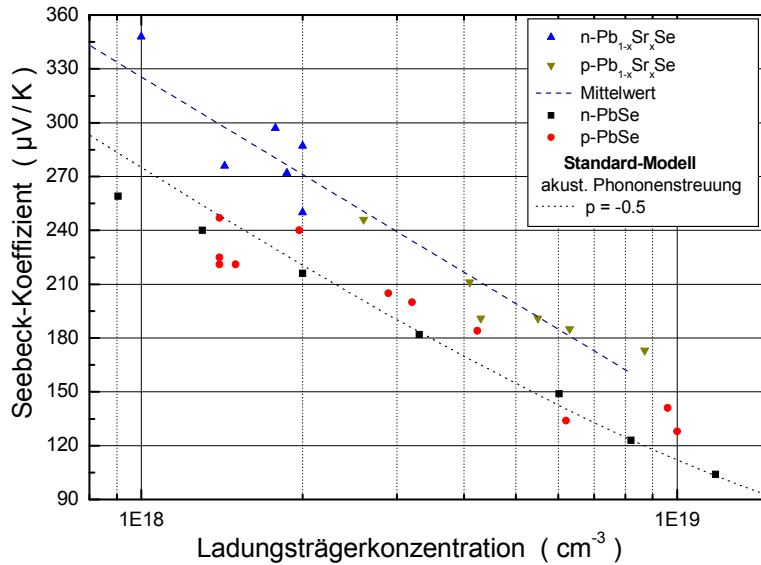


Abbildung 3.23: Betrag des Seebeck-Koeffizienten von epitaktisch gewachsenen PbSe-Schichten und $Pb_{1-x}Sr_xSe$ -Schichten nach Daten aus [Nur98] und [Bey00].

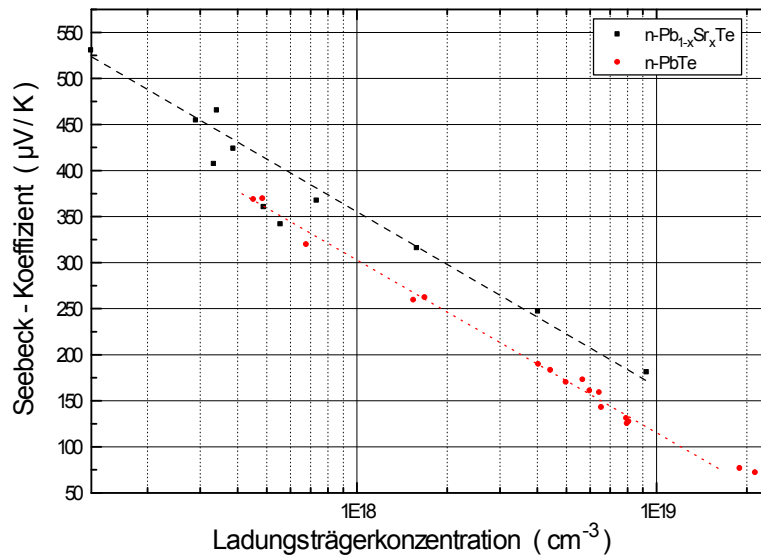


Abbildung 3.24: Betrag des Seebeck-Koeffizienten von epitaktisch gewachsenen PbTe-Schichten und $Pb_{1-x}Sr_xTe$ -Schichten nach Daten aus [Bey01].

Mit der Annahme, dass sich für $p-Pb_{1-x}Sr_xSe$ die in Abb.3.21 gezeigte Abhängigkeit der Massenkomponenten vom Mischungsparameter und die in [She02] ermittelte Temperaturabhängigkeit der Bandlücke auf das n-leitende Materialsystem übertragen lassen, werden die Bandparameter für die Mischungsparameterwerte $x = 0.174$ und 0.129 berechnet. Für die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichtemasse wird die von n-PbTe-Massivmaterial angesetzt.

$$m_{D_{os}}^*(x=0.174, T) \approx 1.9 \cdot m_{D_{os}}^*(T) \quad \text{bzw.} \quad m_{D_{os}}^*(x=0.129, T) \approx 1.75 \cdot m_{D_{os}}^*(T) \quad (3.15)$$

Mit der aus der Ladungsträgerkonzentration der Probe 024 bzw. der Probe 025 ermittelten Fermi-Energie ergeben sich die in Abb.3.25 nach dem Standardmodell berechneten Temperaturgänge des Seebeck-Koeffizienten. Für die Probe 024 zeigt die mit einem Streuparameter $p = 0$ berechnete Kurve eine gute Beschreibung des Messwertverlaufs. Demgegenüber lässt sich für den Messwertverlauf der Probe 025 mit einer vergleichbaren Ladungsträgerkonzentration, aber einem kleineren Sr-Gehalt, nur für den Bereich oberhalb 300 K eine Übereinstimmung mit dem für einen Streuparameter $p = 0$ berechneten Temperaturverlauf feststellen.

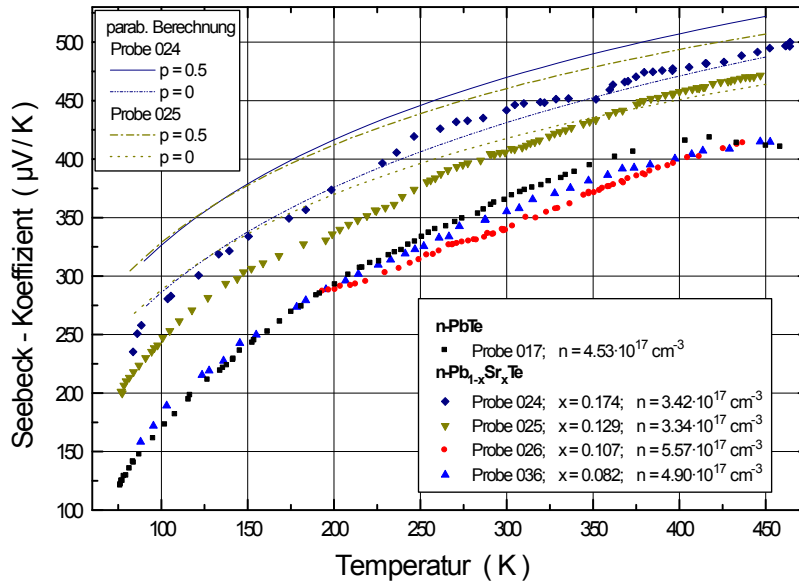


Abbildung 3.25: Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten, ermittelt an $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ -Schichten. Die nach dem Standard-Modell berechneten Kurven ergeben sich mit der Fermi-Energie der Probe 024 bzw. der Probe 025. Messungen aus [Bey01].

Für die betrachteten Bleisalzverbindungen ergibt sich für Raumtemperatur die in Abb.3.26 dargestellte Abhängigkeit des Leistungsfaktors von der Ladungsträgerkonzentration.

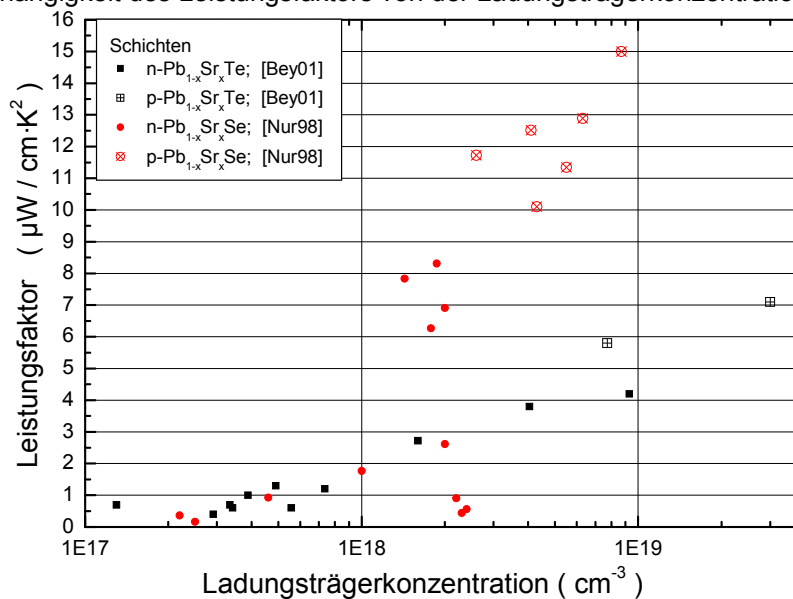


Abbildung 3.26: Raumtemperaturwert des Leistungsfaktors von $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ - bzw. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ -Schichten als Funktion der Ladungsträgerkonzentration nach Werten aus [Nur98], [Bey01].

Gegenüber den n-dotierten Proben erreichen die p-dotierten Proben den größeren Leistungsfaktor. Aufgrund der bis zu einem Faktor 12 geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit sind alle Werte deutlich reduziert gegenüber den an PbTe - bzw. PbSe -Schichten ermittelten Ergebnissen in Abb.3.16.

3.6 Gütezahl

Mit der in dieser Arbeit ermittelten Wärmeleitfähigkeit, Kapitel 6, und den in [Bey01] bzw. [Nur98] genannten Maximalwerten des Leistungsfaktors ergeben sich für Raumtemperatur die in Abb. 3.27 dargestellten Werte der Gütezahl $Z_{3D} \cdot T$ als Funktion der Ladungsträgerkonzentration.

Zum Vergleich sind Berechnungen der Gütezahl unter Verwendung des in Abb.3.16 gezeigten Leistungsfaktors für n-PbTe-Massivmaterial bzw. für PbSe-Schichten eingetragen. Der Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit wird berücksichtigt. Für die Gitterwärmeleitfähigkeit werden die ermittelten Werte von 2.2 W / m·K für n-PbTe, 2.0 W / m·K, für n-PbSe und 1.7 W / m·K für p-PbSe verwendet.

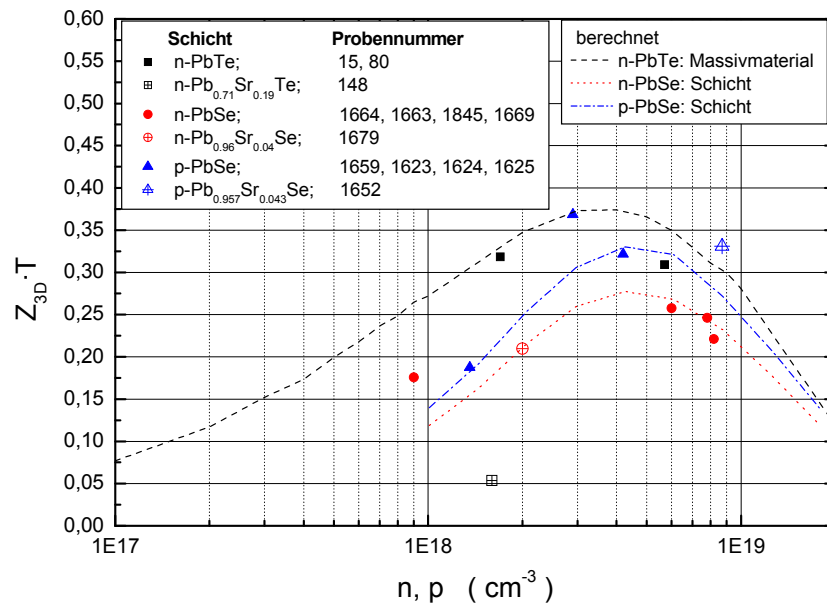


Abbildung 3.27: Raumtemperaturwerte der Größe $Z_{3D} \cdot T$ als Funktion der Ladungsträgerkonzentration von epitaktisch gewachsenen Schichten der in der Legende angegebenen Bleisalzverbindungen. Die Probennummern sind in der Legende mit ansteigender Ladungsträgerkonzentration dargestellt.

Mit dem Wert der Gitterwärmeleitfähigkeit, einer Ladungsträgerbeweglichkeit von 1500 cm / V·s für n-PbTe ergibt sich mit Gl.1-41 für Streuparameter $p = 0$ und für $M = 8$ ein Materialparameterwert von $B = 0.048$. Mit Abb.1.1.d bestimmt sich für $Z_{3D} \cdot T$ ein Wert von 0,37 in Übereinstimmung mit dem Maximalwert des in Abb.3.27 dargestellten Werteverlaufs.

Für n-PbTe-Massivmaterial wird in der Literatur für $Z_{3D} \cdot T$ ein maximaler Raumtemperaturwert im Bereich von 0.38-0.46 genannt [Dre97], [Hik96], [Rav70]. In [Har96] wird unter Verwendung der Wärmeleitfähigkeit von Massivmaterial ($\sim 2 \text{ W / m} \cdot \text{K}$) ein Wert von $Z_{3D} \cdot T = 0.45$ für eine Ladungsträgerkonzentration von $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Bei optimaler Dotierung erreicht das n-dotierte Massivmaterial die größere Gütezahl im Vergleich zum p-dotierten, für das der Maximalwert bei $Z_{3D} \cdot T = 0.41$ liegt, siehe Abb.3.28 bzw. Abb.3.29. Die hier an zwei n-PbTe-Schichten für Raumtemperatur ermittelten Werte zeigen nahezu einen einheitlichen Wert von $Z_{3D} \cdot T = 0.32$.

Der an PbTe-Schichten ermittelte Leistungsfaktor ist um einen Faktor 1.6 größer gegenüber dem von PbSe-Schichten, Abb.3.16. Obwohl zu gegebener Ladungsträgerkonzentration die PbTe-Schichten die größere Wärmeleitfähigkeit zeigen, besitzen diese die größere Gütezahl. Bei Raumtemperatur beträgt der in dieser Arbeit an n-PbSe-Schichten ermittelte Maximalwert $Z_{3D} \cdot T = 0.26$. Für Massivmaterial wird in der Literatur ein Wert von 0.38 angegeben, Abb. 3.30. Für die p-PbSe-Schichten wird im Konzentrationsbereich $(2 - 4) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mit $Z_{3D} \cdot T = 0.39$ ein höherer Wert erreicht. Für geringere bzw. höhere Konzentrationen liegen die Werte der Gütezahl unter denen von n-PbSe bzw. n-PbTe.

Im Vergleich zu den PbTe- und PbSe-Schichten ist die an Schichten ternärer Bleisalzverbindungen bestimmte Gütezahl teilweise stark reduziert. Der für die n-Pb_{0.96}Sr_{0.04}Se-Schicht 1679 ermittelte Wert für $Z_{3D} \cdot T$ beträgt 0.2. Der niedrige Wert von 0.055 für die n-Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-Probe 148 bzw. der hohe Wert von 0.33 für die p-Pb_{0.98}Sr_{0.02}Se-Probe 1652 ist auf den sehr niedrigen ($2.7 \mu\text{W / cm} \cdot \text{K}^2$) bzw. hohen Wert ($15 \mu\text{W / cm} \cdot \text{K}^2$) des Leistungsfaktors zurückzuführen. Zum Vergleich der hier ermittelten Werte der Gütezahl Z_{3D} sind in den Abb.3.28, 3.29, 3.30 die Ergebnisse von Messungen an Massivmaterial aus [Rav70] gezeigt.

Der in Abb.3.28 dargestellte Temperaturgang der Güte­ziffer der Probe 080 wurde mit dem zu­gehörigen Wert des Leistungs­faktors bestimmt. Da dieser kleiner ist als der maximale Wert von Messungen an anderen Proben der gleichen Her­stellung­scharge, Abb.3.16, ist der Raumtemperaturwert der Güte­ziffer kleiner im Vergleich zu dem in Abb.3.27 gezeigten Wert.

Der von [Rav70] an unterschiedlich stark dotierten Massivmaterialproben ermittelte Temperaturgang für Z_{3D} nimmt für alle Ladungsträgerkonzentrationen einen Maximalwert an. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration nimmt dieser ab und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Für Raumtemperatur wird der Maximalwert von $1.5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, was einen Wert von $Z_{3D} \cdot T = 0.46$ ergibt, bei einer Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ angenommen. Der für die Probe 015 bestimmte Werteverlauf zeigt eine ähnliche Temperaturcharakteristik wie das Massivmaterial.

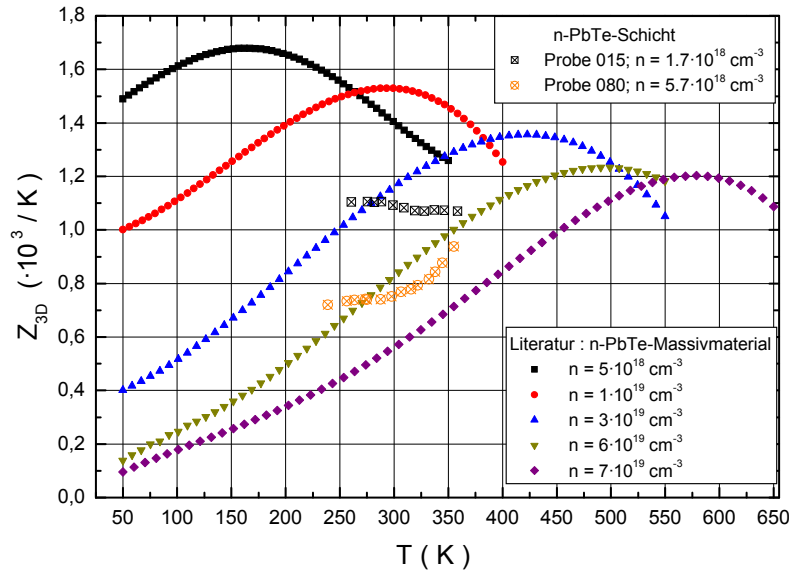


Abbildung 3.28: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Güte­ziffer von n-PbTe-Massivmaterial und n-PbTe-Schichten, Massivmaterialwerte aus [Rav70].

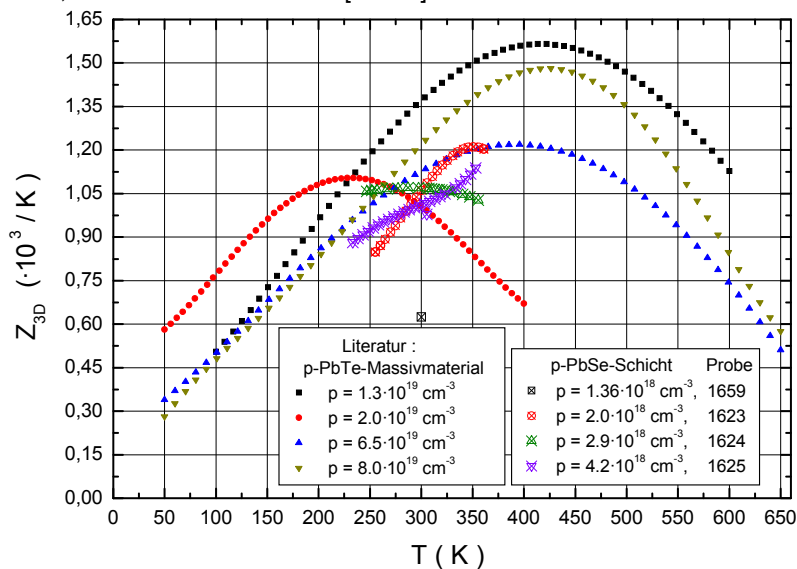


Abbildung 3.29: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Güte­ziffer von p-PbTe-Massivmaterial und p-PbSe-Schichten, Massivmaterialwerte aus [Rav70].

Auch für p-PbTe lässt sich ein Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf die Güte­ziffer fest­stellen, Abb.3.29. Im Gegensatz zu n-PbTe zeigt sich für höhere Ladungsträgerkonzentrationen ein nahezu einheitliches Temperaturverhalten der Güte­ziffer mit der Ausbildung eines Maximalwertes bei 410 K. Für Ladungsträgerkonzentrationen bis $2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ hat p-PbTe im Raumtemperaturbereich die kleinere Güte­ziffer mit einem Maximalwert von $Z_{3D} \cdot T = 0.41$. Für höhere Werte

der Ladungsträgerkonzentration hat p-PbTe dann die größere Gütezahl gegenüber n-PbTe-Massivmaterial.

Nach [Rav70] erwartet man für p-PbSe im Vergleich zu p-PbTe kleinere Werte von Z_{3D} . Für den Leistungsfaktor ist dies für Massivmaterial wie auch für die epitaktisch gewachsenen Schichten in Abb.3.16 zu erkennen. Für PbSe nimmt für beide Dotierungen der Leistungsfaktor seinen Maximalwert bei einer Ladungsträgerkonzentration von $(6-7) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an. Für Raumtemperatur ist der an p-PbSe-Schichten mit Ladungsträgerkonzentrationen von $(2-3) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bestimmte Maximalwert $Z_{3D} = 1.08 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, was einen Wert von $Z_{3D} \cdot T = 0.32$ ergibt. Der Temperaturgang der Gütezahl der Probe 1623 und 1625 sind ähnlich, geprägt durch ansteigende Werte. Demgegenüber zeigt sich ein nahezu konstanter Temperaturgang für die Probe 1624. In Abb.3.30 sind die an n-PbSe-Schichten bestimmten Raumtemperaturwerte der Gütezahl im Vergleich zu Literaturwerten von Massivmaterial mit einem Maximalwert von $Z_{3D} \cdot T = 0.38$ dargestellt. Für die Schichten wird ein kleinerer Maximalwert von 0.26 bestimmt, der auch niedriger ist gegenüber dem an den p-leitenden Schichten ermittelten Wert.

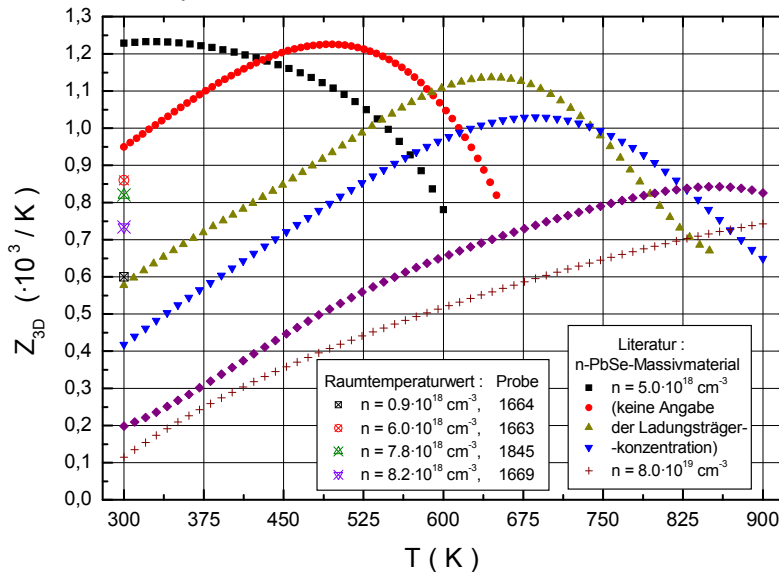


Abbildung 3.30: Temperaturabhängigkeit der Gütezahl von n-PbSe-Massivmaterial [Rav70] und Raumtemperaturwerte von Messungen an n-PbSe-Schichten.

3.7 Übergitterstrukturen

Die in dieser Arbeit untersuchten (111)-Übergitterstrukturen wurden von Beyer am Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik in Freiburg hergestellt. Die strukturelle Charakterisierung sowie die Auswertung der gemessenen Transporteigenschaften (elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient und Raumtemperaturmessungen der Wärmeleitfähigkeit) nach verschiedenen Modellvorstellungen (ideales Quantum-Well-Modell, Stapel-Modell) sind in [Bey01] erläutert. Die wesentlichen Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und mit den in Kapitel 1 gezeigten Modellberechnungen bzw. mit verschiedenen experimentellen und theoretischen Literaturdaten verglichen. Mit den hier ermittelten Wärmeleitfähigkeiten wird der Wert der Gütezahl für verschiedene Modellbetrachtungen bestimmt.

Wichtige geometrische Parameter einer Übergitterstruktur sind die Gesamtschichtdicke d , die Periode p_{SL} , die sich aus der Summe der Einzelschichtdicke der binären und der quasi-binären Materialschicht ergibt, und die Anzahl m der Perioden. Im Falle einer MQW-Struktur werden die Einzelschichten als Well- und Barrierenschicht bezeichnet und die Periode ergibt sich gemäß $p_{SL} = d_{well} + d_{bar}$. Eine Übergitterstruktur bzw. MQW-Struktur wird als symmetrisch bezeichnet wenn die Einzelschichten gleiche Dicke besitzen d.h. $d_{bar} = d_{well}$.

Aufgrund abweichender Gitterparameter von PbTe und dem Substrat (111)BaF₂ wird vor dem Aufdampfen der Übergitterstruktur zur Minimierung der Gitterfehlpassung eine sogenannte Aufwachsschicht aus Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te auf das Substrat aufgewachsen. Die Dicke dieser Schicht beträgt zwischen 150 nm und 190 nm. Die Gesamtdicke einer Probe ergibt sich aus der Dicke der Aufwachsschicht und der Dicke der aufgewachsenen Übergitterstruktur.

Zur Untersuchung des Effektes des Ladungsträger-Confinements und der damit möglichen Erhöhung der Gütezahl wurden unterschiedliche Serien von Übergitterstrukturen hergestellt. Um den Einfluss des Dotierungsprofils sowie der Dotierungsstärke auf die Transporteigenschaften zu studieren, erfolgte bei einigen Übergitterstrukturen die Dotierung ausschließlich in den Well- bzw. den Barrierenschichten. Zum Dotieren wurde Wismut (Bi) als Donator- bzw. Silber (Ag) oder Bariumfluorid (BaF₂) als Akzeptormaterial verwendet.

Um die Abhängigkeit der Transporteigenschaften von der Wahl der Well- und Barrierenschichtdicke zu untersuchen, wurden Übergitterstrukturen mit unterschiedlichen Verhältnissen der Well- und Barrierenschichtdicke bei gleicher Anzahl der Periode hergestellt. Auch die Auswirkung der Periode auf die Transporteigenschaften wurde durch Variation der Well- bzw. der Barrierenschichtdicke untersucht.

3.7.1 n-PbTe / Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-MQW-Strukturen

- **Well-dotierte Strukturen** mit den Probennummern MQW 054 bis MQW 057 und MQW 088 bis MQW 092.

Bei diesen Strukturen erfolgte die Dotierung mit Wismut ausschließlich in den PbTe-Bereichen, welche die Wellschichten bilden. Unter der Voraussetzung, dass sich die Ladungsträgerkonzentration auf den von den Wellschichten eingenommenen Bereich der Gesamtstruktur beschränkt, wird diese als n_{well} bezeichnet. Für die erst genannte Probengruppe mit 13 nm dicken Barrierenschichten ist $n_{well} = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Für die zweite Probengruppe mit 15 nm dicken Barrierenschichten beträgt diese $1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die Wellschichtdicke variiert zwischen 1 nm und 10 nm.

Diese Übergitter bilden MQW-Strukturen, d.h. es zeigt sich ein ausgeprägtes Ladungsträger-Confinement. Der Ladungsträgertransport findet in den Wellschichten statt und der Beitrag der Barrierenschicht ist vernachlässigbar.

Es wird ein 2-dimensionales Transportverhalten angesetzt und die 2D-Ladungsträgerkonzentration wird der in den Wellschichten gleich gesetzt: $n_{2D} = n_{well}$. Ausgehend von der experimentell ermittelten Ladungsträgerkonzentration n bestimmt sich n_{well} gemäß: $n_{well} = n \cdot (d_{well} + d_{bar}) / d_{well}$

- **Barriere-dotierte Strukturen** mit den Probennummern MQW 139 bis MQW 142 und MQW 130 bis MQW 133.

Alle Proben haben 15 nm dicke Barrierenschichten, die Wellschichtdicke variiert zwischen 1 nm und 5 nm.

Für diese Strukturen wird ein Ladungsträger-Confinement festgestellt. Der Ladungsträgertransport erfolgt im Wesentlichen in den Wellschichten. Es wird ein 2-dimensionales Transportverhalten angesetzt. Die 2D-Ladungsträgerkonzentration wird der in den Wellschichten gleich gesetzt: $n_{2D} = n_{well}$.

Die Dotierung mit Wismut erfolgte ausschließlich in den $Pb_{0,91}Sr_{0,19}Te$ -Bereichen, welche die Barrierenschichten darstellen. Die Ladungsträgerkonzentration n_{bar} beträgt für die erst genannte Probengruppe $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für die zuletzt genannte Probengruppe. Unter der Annahme eines vollständigen Ladungsträgertransfers aus den Barrieren- in die Wellschichten, ergibt sich die Ladungsträgerkonzentration gemäß: $n_{well} = n_{bar} \cdot d_{bar} / d_{well}$.

Aufgrund der Dotierung der Barrierenschichten befinden sich im Vergleich zu den well-dotierten Strukturen keine Wismutatome in den Wellschichten. Die Reduzierung der Ladungsträgerstreuung in den Wellschichten sollte zu einer größeren Ladungsträgerbeweglichkeit der barriere-dotierten MQW-Strukturen führen.

3.7.1.1 Strukturelle Eigenschaften und Bandparameter

Die strukturellen Eigenschaften (Gesamtdicke, Dicke der Well- und Barrierenschicht bzw. der Periode, Rauigkeit der Zwischenschichten), die effektiven Bandmassen und die Ausbildung von Subbändern werden als erste Überprüfung zur Ausbildung eines Ladungsträger-Confinements durch AFM- und Röntgenmessungen sowie IR-spektroskopische Untersuchungen ermittelt. Aus dem Vergleich der gemessenen Energiewerte der Bandübergänge zwischen den longitudinalen bzw. obigen Subbandniveaus mit den nach dem Kronig-Penney-Modell berechneten Werten zeigt sich die Richtigkeit der gemessenen Geometriewerte sowie der experimentell bestimmten Werte der Bandmassen.

Zur Beschreibung der thermoelektrischen Eigenschaften der n-PbTe/ $Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te$ -MQW-Strukturen ist ein Zweiband-Modell erforderlich. Die Potentialtopftiefe dieser Strukturen beträgt 165 meV, die Werte der effektiven Bandmassen und der Zustandsdichtemassen des longitudinalen bzw. obigen Subbandniveaus sind bei Raumtemperatur $m_z^{long} = 0.273 \cdot m_0$, $m_{D_{os}}^{long} = 0.0305 \cdot m_0$, $m_z^{obl} = 0.0335 \cdot m_0$, $m_{D_{os}}^{obl} = 0.0915 \cdot m_0$. Die Zustandsdichtemassen verringern sich mit abnehmender Temperatur und haben bei 5 K die Werte $m_{D_{os}}^{long} = 0.0224 \cdot m_0$ bzw. $m_{D_{os}}^{obl} = 0.0672 \cdot m_0$. Untersuchungen der Photoleitfähigkeit zeigen, dass die Bandkantenanordnung der MQW-Strukturen vom Typ 1 sind. Der sprunghafte Verlauf des Absorptionskoeffizienten und die ermittelte Zunahme des Brechungsindex mit abnehmender Wellschichtdicke lassen auf den charakteristischen stufenförmigen Verlauf der 2D-Zustandsdichte schließen. Für dicke Wellschichten zeigt sich der Übergang in das für Massivmaterial typische Verhalten der 3D-Zustandsdichte. Die Analyse des Dämpfungsparameters gibt Aufschluss über die Bandverbreiterung. Für die Proben zeigt sich eine deutliche Verbreiterung der Subbänder mit abnehmender Dicke der Wellschicht, was in Einklang mit der ermittelten Änderung der Zustandsdichte steht. Als Ursache der Bandverbreiterung werden folgende Möglichkeiten genannt [Bey01]:

- Rauigkeit der Zwischenschichten und der damit verbundenen lokalen Fluktuation der Wellschichtdicke
- Ausbildung von Minibändern für Wellschichtdicken im Bereich von 1 nm und Barrierenschichtdicken kleiner 15 nm aufgrund des Einsetzens des Tunneleffektes
- Thermische Fluktuationen und die damit verbundene Verbreiterung der Fermi-Energiekante im Raumtemperaturbereich

Die Berechnung des Subbandverlaufs als Funktion der Wellschichtdicke bei einer Dicke der Barrierenschicht von 15 nm erfolgt mit dem Kronig-Penney-Modell, Kapitel 1, Gl.1-66. Die nicht-

parabolische Bandstruktur in PbTe wird durch die Multiplikation der Bandmasse mit dem Faktor $(1 + 2 \cdot E / E_{\text{Gap}})$ berücksichtigt. Für die betrachteten Strukturen mit einer Potentialtopftiefe von 165 meV und einer Bandlücke von 310 meV sind unter Verwendung der Bandparameterwerte m_z^{long} , m_z^{obl} die berechneten Subbänder und das Fermi-Energieniveau als Funktion der Wellenschichtdicke in Abb.3.31 dargestellt.

In den Potentialtöpfen der PbTe-Schichten bilden sich aufgrund der unterschiedlichen Werte der Bandmassen m_z^{long} , m_z^{obl} und der damit unterschiedlich ausgebildeten Quantisierung zwei Subbandstrukturen aus, die longitudinale und die oblige. Wegen des kleineren Wertes der obliquen Bandmasse liegen die zugehörigen Energieniveaus energetisch höher und haben einen größeren energetischen Abstand voneinander als die zur longitudinalen Energieleiter gehörenden Energieniveaus. Für eine Potentialtopftiefe von 165 meV liegen zwei oblige und fünf longitudinale Subniveaus vor. Mit abnehmender Wellenschichtdicke verschieben sich alle Subniveaus zu energetisch höheren Energiewerten. Die longitudinalen Subbänder zeigen ein stärkeres Ansteigen mit abnehmender Wellenschichtdicke im Vergleich zu den obliquen Subbändern.

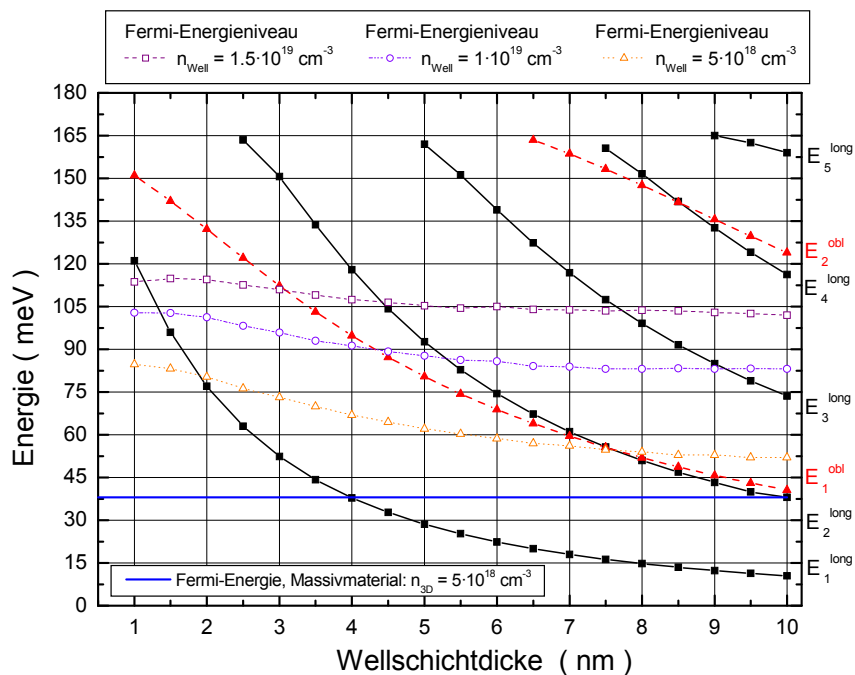


Abbildung 3.31: Bandverlauf der longitudinalen und obliquen Subbandniveaus und des Fermi-Energieniveaus als Funktion der Wellenschichtdicke. Die Berechnungen gelten für n-PbTe / $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen mit einer Potentialtopftiefe von 165 meV. In der Legende sind die Ladungsträgerkonzentrationswerte angegeben, zu denen die Fermi-Energieniveaus berechnet sind.

Die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration in den Wellschichten erfolgt unter Verwendung der zuvor genannten Werte der Zustandsdichtemassen und der Vielfachheit M^v gemäß:

$$n_{\text{well}} = \sum_{i=1}^v n_i^v = \sum_v M^v \cdot \sum_i \frac{1}{d_{\text{well}}} \cdot \frac{k_B \cdot T}{\pi \cdot \hbar^2} \cdot m_{\text{Dos}}^v \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot E_i^v}{E_{\text{Gap}}}\right) \cdot F_0 \quad (3-16)$$

Abhängig vom Wert der Wellenschichtdicke ändern sich die Anzahl der Subniveaus im Potentialtopf und damit die Besetzungsverhältnisse der beiden Subbandstrukturen zu gegebenem Wert der Ladungsträgerkonzentration. Aus der Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n_i^v des i-ten Subniveaus von der Fermi-Energie lassen sich die Besetzungsverhältnisse zu gegebener Ladungsträgerkonzentration n_{well} bzw. zur Fermi-Energie bestimmen.

Für Strukturen mit Wellenschichtdicken von 8 nm werden beide Grundzustandsniveaus besetzt, wobei das oblige stärker besetzt ist. Mit zunehmender Dotierung lässt sich eine verstärkte Besetzung des zweiten obliquen Subniveaus im Vergleich zu den longitudinalen feststellen. Der Beitrag der einzelnen Subniveaus zur Gesamtbesetzung ist in Kapitel 1, Abb.1.32 gezeigt.

Für eine qualitative Bestimmung der Transportgrößen genügt die Kenntnis des in Abb.3.32 gezeigten Besetzungsverhältnisses $n_{\text{ges}}^v / n_{\text{well}}$ der jeweiligen Subband-Leiter als Funktion der Wellschichtdicke. Die Berechnungen sind für verschiedene Werte der Ladungsträgerkonzentration n_{well} gezeigt und gelten für Raumtemperatur.

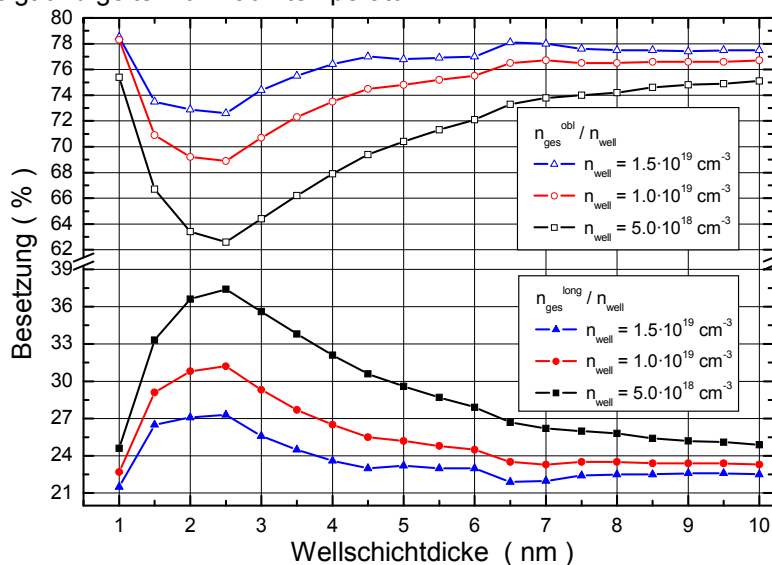


Abbildung 3.32: Abhängigkeit der Ladungsträgerbesetzung der longitudinalen und der obigen Subbandstruktur von der Wellschichtdicke. In der Legende sind die Ladungsträgerkonzentrationswerte angegeben.

Für Strukturen mit Wellschichten dicker als 6 nm zeigt sich eine dominante Besetzung der obigen Subbänder. Mit abnehmender Dicke der Wellschicht nimmt die Besetzung der longitudinalen Subbänder auf Kosten der obigen Subbandbesetzung zu und zeigt für Wellschichtdicke von (2 - 3) nm einen Maximalwert. Mit weiterer Reduzierung der Wellschichtdicke nimmt der Anteil der Ladungsträger in den longitudinalen Subbändern wieder ab, die der obigen zu. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration werden verstärkt die obigen Energieniveaus besetzt.

Ein verstärkter Beitrag der longitudinalen Subbandstruktur zum Ladungsträgertransport führt aufgrund der geringeren Massenkomponente zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit. Andererseits bewirkt die kleinere Zustandsdichte, dass mit abnehmender Wellschichtdicke die Subbandniveaus sich energetisch stärker verschieben. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration werden die longitudinalen Subbandniveaus weniger stark besetzt und tragen geringer zum Ladungsträgertransport bei. Für Strukturen mit Wellschichten dicker als 6 nm wird das Transportverhalten wesentlich durch die Ladungsträger der obigen Subbandstruktur beeinflusst. Mit abnehmender Wellschichtdicke bis zu einer Dicke von (2 - 3) nm prägen dann beide Subbandstrukturen das Transportverhalten. Mit weiterer Reduzierung der Wellschichtdicke wirkt die verstärkte Besetzung durch die Ladungsträger im obigen Subband auf das Transportverhalten.

Die mit der Wellschichtdicke variierende Besetzung der beiden Subbandstrukturen zeigt sich auch in der Abhängigkeit der Fermi-Energie von der Wellschichtdicke. Wegen der dominanten Besetzung des obigen Grundzustandsniveaus steigt für Wellschichtdicken kleiner als 2 nm das Fermi-Energieniveau als Funktion der Wellschichtdicke nur schwach an, siehe Abb.3.31. Auch für MQW-Strukturen mit Wellschichten dicker als 4 nm lässt sich zu gegebener Ladungsträgerkonzentration nur eine geringe Änderung der Fermi-Energie feststellen, was sich auch im Wert des Seebeck-Koeffizienten wiederfindet.

Anhand der Besetzungsstärke und der Lage des Fermi-niveaus lässt sich der qualitative Verlauf des Seebeck-Koeffizienten beschreiben. Für geringe Ladungsträgerkonzentration und Wellschichten dünner 30 nm werden nur die Grundzustandsniveaus der beiden Energieleiter besetzt und führen zu maximalen Werten des Seebeck-Koeffizienten. Mit zunehmender Dicke der Wellschicht wird das oblige Subband auf Kosten des longitudinalen Subbandes verstärkt besetzt und führt aufgrund des geringeren Abstandes zum Fermi-Energieniveau zu einer Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration

wird das oblige Subband stärker besetzt. Die mit der Verschiebung des Fermi-Energieniveaus zu höheren Energien einsetzende Reduzierung des Bandabstand, führt zu kleineren Werten des Seebeck-Koeffizienten. Bei vorgegebener Ladungsträgerkonzentration ergeben Berechnungen des Seebeck-Koeffizienten einen nahezu konstanten Wert für Wellschichtdicken von 40 nm bis 120 nm [Cas00], was sich experimentell bestätigt, siehe Abb.3.34.

3.7.1.2 Transporteigenschaften well- und barriere-dotierter MQW-Strukturen

Die von Beyer ermittelten Werte der Ladungsträgerbeweglichkeit und des Seebeck-Koeffizienten werden in ihrer Abhängigkeit zur Wellschichtdicke untersucht. Die Messung der Transportgrößen erfolgt senkrecht zur Aufwachsrichtung der Übergitter. In Abb.3.33 sind für Raumtemperatur die Werte der Ladungsträgerbeweglichkeit von well- bzw. barriere-dotierten MQW-Strukturen in Abhängigkeit zur Wellschichtdicke dargestellt.

Im Gegensatz zu den theoretischen Vorhersagen in [Cas98a] für die mit Europium hergestellten MQW-Strukturen wird hier für Wellschichtdicken kleiner als 4 nm eine drastische Reduzierung der Beweglichkeit mit abnehmender Dicke festgestellt. Es fällt auf, dass die Reduzierung im Bereich der Wellschichtdicken einsetzt, in dem auch eine markante Umbesetzung der Subbänder einsetzt, siehe Abb.3.32. Jedoch lässt sich die verstärkte Besetzung des longitudinalen Grundzustandes nicht in einer Vergrößerung der Beweglichkeit erkennen. Zu gegebener Wellschichtdicke führt die mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration verstärkte Besetzung der obligen Energiezustände mit geringerer Ladungsträgerbeweglichkeit zu einer Reduzierung, was sich in den Messwerten wieder findet. Die geringsten Beweglichkeitswerte zeigen die höher well-dotierten Strukturen mit einer Ladungsträgerkonzentration von $n_{\text{well}} = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die Reduzierung der Ladungsträgerstreuung in den Wellschichten der barriere-dotierten Strukturen bewirkt eine um den Faktor 2 größere Beweglichkeit im Vergleich zu den well-dotierten Strukturen.

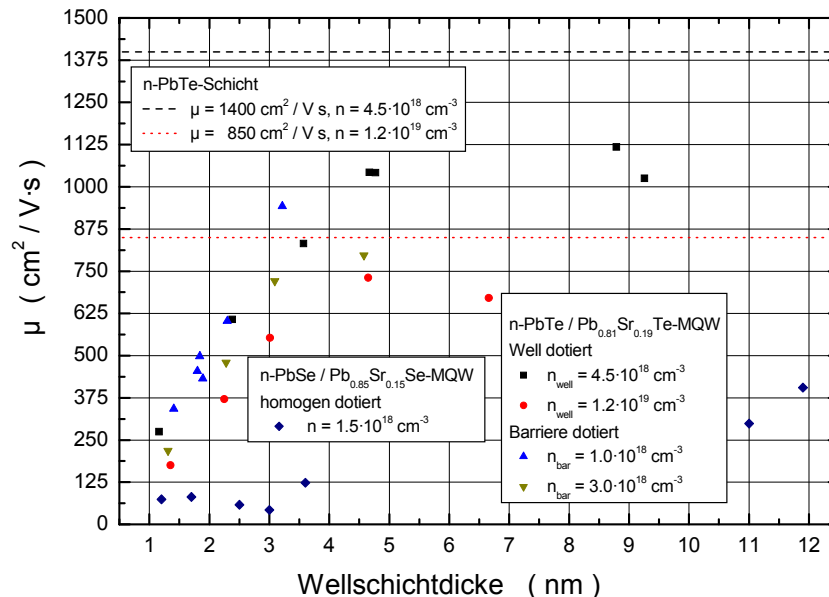


Abbildung 3.33: Raumtemperaturwerte der Ladungsträgerbeweglichkeit von well- bzw. barriere-dotierten MQW-Strukturen als Funktion der Wellschichtdicke. Zum Vergleich sind auch die Werte von zwei unterschiedlich stark dotierten n-PbTe-Schichten dargestellt. In der Legende sind die Ladungsträgerkonzentrationen angegeben, Werte aus [Bey01].

Alle Berechnungen zur elektrischen Leitfähigkeit in (111)-orientierten PbTe-MQW-Strukturen zeigen eine kontinuierliche Zunahme mit Verringerung der Wellschichtdicke [Cas98a], [Cas00]. Die experimentellen Untersuchungen in [Bey01] ergeben ein anderes Ergebnis. Sowohl für die well- als auch die barriere-dotierten MQW-Strukturen wird eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit Verringerung der Wellschichtdicke unterhalb 5 nm festgestellt.

Gegenüber den n-PbTe-Schichten lässt sich für die an MQW-Strukturen mit Wellschichten dünner als 2 nm ermittelten Beweglichkeiten eine Reduzierung um bis zu einen Faktor 6 feststellen. In Strukturen mit Wellschichten dicker als 4 nm wird abhängig von der Stärke der Dotierung und dem Dotierprofil teilweise der an n-PbTe-Schichten ermittelte Beweglichkeitswert erreicht. Die drastische Reduzierung der Beweglichkeit in Strukturen mit Wellschichten dünner als 5 nm lässt sich auch auf die Streuung der Ladungsträger an den Grenzflächen zurückführen. Für Raumtemperatur nimmt die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger in den n-PbTe-Schichten einen Wert von 12 nm an, Abb.3.10.a. In Abb.3.33.a sind für Raumtemperatur die auf die Beweglichkeitswerte der n-PbTe-Schichten normierten Ladungsträgerbeweglichkeiten der MQW-Strukturen im Vergleich zu Berechnungen gezeigt. Die allgemein als Size-Effekt bezeichnete Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch Grenzflächenstreuung wird hier unter Verwendung der ersten beiden Termen von Gl.5-40 berechnet. Die Beschaffenheit der Grenzflächen wird in der Berechnung durch unterschiedliche Werte des Spiegelparameters berücksichtigt.

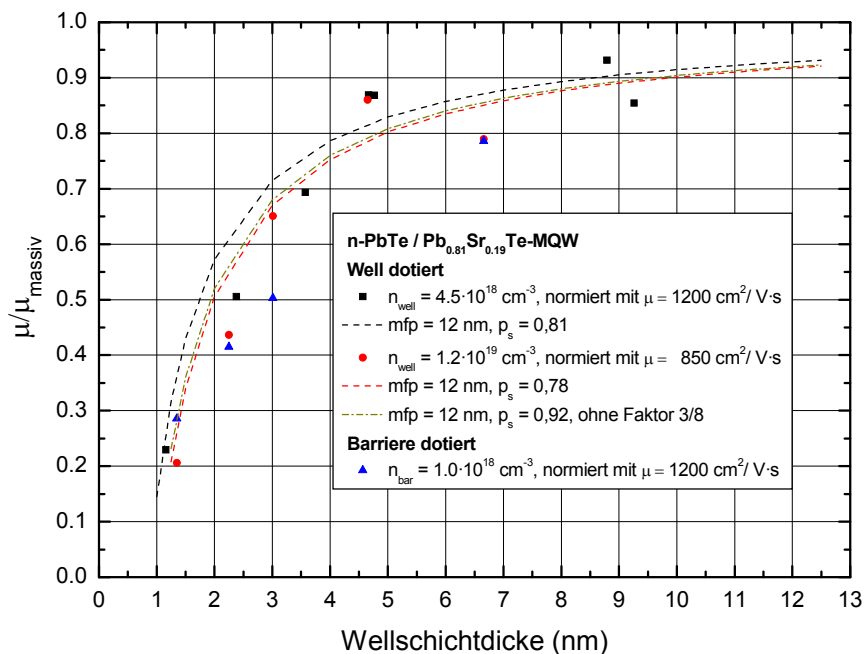


Abbildung 3.33.a: Die auf die Werte von n-PbTe-Schichten normierte Ladungsträgerbeweglichkeit von well- bzw. barriere-dotierten MQW-Strukturen als Funktion der Wellschichtdicke für Raumtemperatur. Zum Vergleich sind Berechnungen nach dem Modell von Fuchs für unterschiedliche Werte des Spiegelparameters dargestellt.

Die an den MQW-Strukturen ermittelte charakteristische Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich zumindest für die well-dotierten Strukturen nur unter Berücksichtigung der Grenzflächenstreuung mit hinreichender Übereinstimmung reproduzieren. Die stärkere Abweichung für die Werte von barriere-dotierten Strukturen lässt sich auch durch einen zusätzlichen Beitrag zur Ladungsträgerstreuung in den Barrierschichten erklären, wenn kein vollständiger Ladungstransfer in die Wellschichten erfolgte.

Die für Raumtemperatur ermittelten Messwerte des Seebeck-Koeffizienten aus [Bey01] sind in ihrer Abhängigkeit zur Wellschichtdicke in Abb.3.34 dargestellt. Für eine ideale MQW-Struktur wird der Messwert des Seebeck-Koeffizienten als alleiniger Beitrag der Wellschichten interpretiert. Zum Vergleich, und um den Beitrag der Barrierschicht zum Seebeck-Koeffizienten abzuschätzen, sind die nach dem Stapelmodell berechneten Werte für eine Serie der well-dotierten Übergitter ebenfalls gezeigt (Probe 054 - Probe 060).

Ähnlich wie im Verlauf der Beweglichkeit lässt sich auch für den Seebeck-Koeffizient eine Abhängigkeit von der Wellschichtdicke erkennen. Für dicke Wellschichten bis zu 4 nm zeigt sich kein merklicher Einfluss der Wellschichtdimensionierung auf den Seebeck-Koeffizient und die Werte sind vergleichbar mit den an Einzelschichten ermittelten Massivmaterialdaten. Für Struk-

turen mit Wellschichten dünner als 4 nm bildet sich ein verändertes Verhalten aus. Mit abnehmender Dicke steigt der Seebeck-Koeffizient kontinuierlich an, was sich auf den unterschiedlichen Beitrag der besetzten Subbänder zurückführen lässt.

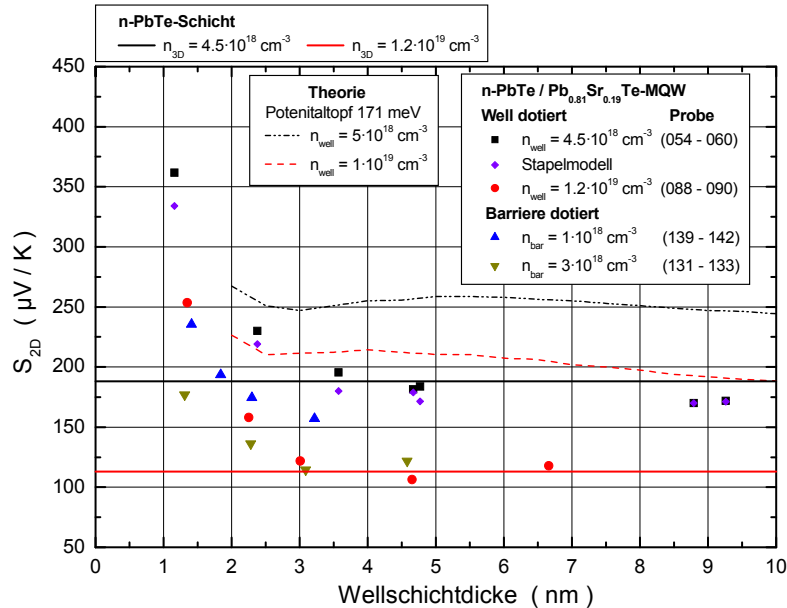


Abbildung 3.34: Betrag des Seebeck-Koeffizienten als Funktion der Wellschichtdicke für Raumtemperatur. Die gezeigten Werte aus [Bey01] sind Messwerte bzw. wurden unter Verwendung des Stapelmodells aus den Messwerten berechnet. Dargestellt sind auch die an n-PbTe-Einzelschichten ermittelten Werte des Seebeck-Koeffizienten aus [Bey01] und theoretische Berechnungen aus [Cas00].

Über den Gesamtbereich der Wellschichtdicke lässt sich analog zum Verhalten von Massivmaterial eine Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration feststellen. Die stärkste Zunahme des Seebeck-Koeffizienten zeigen die weniger stark well-dotierten Strukturen. Für alle Schichtdicken liegen die Werte des Seebeck-Koeffizienten nahe dem Massivmaterialwert und übersteigen diesen für dünne Wellschichten um einen Faktor 2. Die Auswertung nach dem Stapelmodell ergibt geringfügig kleinere Werte, was die Interpretation zulässt, dass die Barrierschicht nur minimal zum Seebeck-Koeffizienten beiträgt. Der Anstieg des Seebeck-Koeffizienten über den Massivmaterialwert lässt sich teilweise auch durch die veränderten Streueffekte in den MQW-Strukturen im Vergleich zum Massivmaterial erklären. Wie in Kapitel 1, Abb.1.2 zu sehen, führt die Streuung der Ladungsträger an optischen Phononen im Vergleich zur Streuung an akustischen Phononen zu einem höheren Seebeck-Koeffizienten. In [Kog98], [Kog99] werden die Effekte erläutert, welche in MQW-Strukturen zu einer stärkeren Streuung der Ladungsträger an optischen Phononen führen. Für Massivmaterial liefern die Berechnungen, in denen die Relaxationszeiten τ_{obl} , τ_{long} der Ladungsträger im jeweiligen Subband berücksichtigt werden, eine gute Beschreibung der Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration. Für die Beschreibung von MQW-Strukturen genügt dieser Ansatz nicht mehr. Die Berücksichtigung des unterschiedlich starken Ladungsträger-Confinements der longitudinalen bzw. der obligen Bandstruktur in der Berechnung der Relaxationszeiten für Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen führt zu einer Erhöhung des Verhältnisses $\tau_{obl}^{akust} / \tau_{long}^{akust}$ gegenüber Massivmaterial. Ferner wird der Einfluss der nicht-parabolischen Bandstruktur in der Berechnung der Relaxationszeit berücksichtigt, was wesentlich zur Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten beiträgt. Die Übereinstimmung der Berechnung mit dem experimentell ermittelten Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten liefert die Interpretation des dominierenden Streueffektes und der Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten in MQW-Strukturen. Die Streuung an optischen Gitterschwingungen wirkt stärker für Ladungsträger im obligen als für Ladungsträger im longitudinalen Grundzustandsniveau. Für Temperaturen unterhalb 100 K ist das longitudinale Grundzustandsniveau stärker besetzt als das oblige. Der Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten ist durch die Streuung an akus-

tischen und optischen Phononen geprägt. Mit steigender Temperatur führt die verstärkte Besetzung des obigen Grundzustandsniveaus eine Verschiebung der akustischen und optischen Streuanteile und führt zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten.

Untersuchungen an 5 nm bis 250 nm dicken (001)-orientierten n-PbTe-Schichten ergeben ein mit der Schichtdicke oszillierendes Verhalten des Seebeck-Koeffizienten, des Hall-Koeffizienten und der Ladungsträgerbeweglichkeit [Rog01]. Die Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten bzw. der drastische Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit für Schichtdicken größer als 10 nm wird auf den Übergang vom inselförmigen zum kontinuierlichen Schichtwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) zurückgeführt. Die dadurch verursachte unterschiedliche starke Ausbildung von Gitterstörungen wird als Ursache für das oszillierende Verhalten der Transportparameter angenommen. Auch Raumtemperaturmessungen an (001)-PbSe / EuS-QW-Schichten - bestehend aus einer einzelnen Wellschicht mit einer Dicke zwischen 3 nm und 200 nm und einer 30 nm dicken Barrierenschicht - zeigen im Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bis $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ein mit abnehmender Wellschichtdicke oszillierendes Verhalten der Transportparameter [Rog02]. Dieses Verhalten wird mit der im Quantenwelltopf diskreten Anzahl gebundener Subbänder und deren Besetzung als Funktion der Wellschichtdicke erklärt. Für Wellschichten dünner als 10 nm stellt sich eine Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit und der elektrischen Leitfähigkeit mit abnehmender Wellschichtdicke ein, demgegenüber steigt der Seebeck-Koeffizient stetig an. Die für geringe Wellschichtdicken ermittelten Ergebnisse zeigen qualitativ eine Übereinstimmung mit den Transportmessungen an den PbTe-MQW-Strukturen in Abb.3.33 und in Abb.3.34.

Der am stärksten von der Dotierungsart und Dotierungsstärke betroffene Transportparameter ist die Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund der Sensibilität dieser Größe gegenüber Streueffekten. In den theoretischen Berechnungen wird der Einfluss des Dotierprofils auf die Transportparameter nicht berücksichtigt. Um die nach dem Modell einer idealen MQW-Struktur ausgewerteten Transportgrößen mit Modellrechnungen zu vergleichen, werden die Transportgrößen ohne Berücksichtigung der Ladungsträgerbeweglichkeit betrachtet.

Der für Raumtemperatur auf den jeweiligen Massivmaterialwert normierte Verlauf von $n_{2D} \cdot S_{2D}^2 / n_{3D} \cdot S_{3D}^2$ ist als Funktion der Wellschichtdicke in Abb.3.35 dargestellt. Die Berechnung von n_{2D} erfolgt mit der Annahme eines vollständigen Ladungstransfers aus den dotierten Barrierenschichten in die Wellschichten. Die 3D-Ladungsträgerkonzentration n_{bar} wird entsprechend auf den Wellschichtbereich umgerechnet. Für Massivmaterial gelten die in Abb.3.34 gezeigten Werte des Seebeck-Koeffizienten.

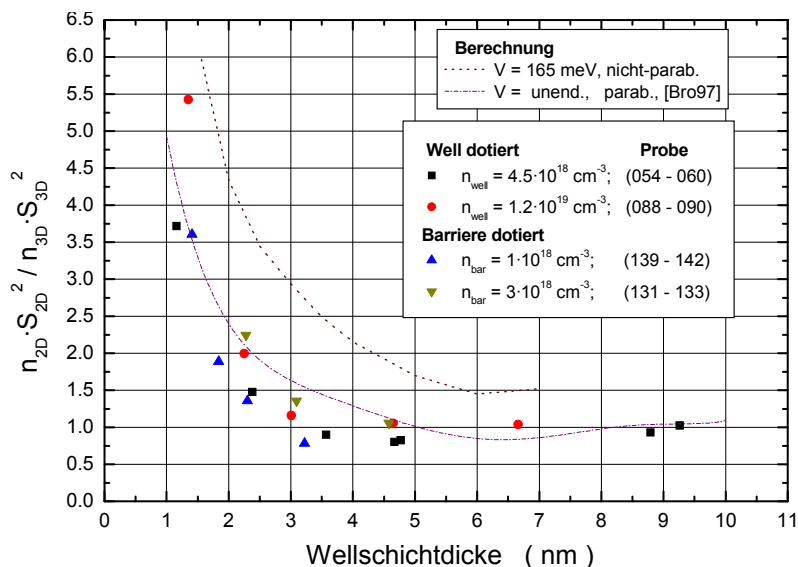


Abbildung 3.35: Verlauf der auf Massivmaterialwerte normierten Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}^2 / n_{3D} \cdot S_{3D}^2$ für Raumtemperatur als Funktion der Wellschichtdicke. Der nach der Theorie erwartete Verlauf für einen unendlich tief angenommenen Potentialtopf stammt aus [Bro97], der für endliche Potentialtopftiefe aus Berechnungen in Kapitel 1.4.2.1.

Zum Vergleich sind zwei Modellberechnungen für eine (111)-PbTe-QW-Struktur eingetragen. Die für einen unendlich tief angesetzten Potentialtopf durchgeführte Berechnung aus [Bro97] erfolgt unter Berücksichtigung einer energieabhängigen Relaxationszeit für die Streuung an akustischen und optischen Phononen und eines parabolischen Bandanstzes. Demgegenüber ergibt die Berechnung nach dem idealen QW-Modell mit den in Abb.3.31 gezeigten Subbandenergien und einem Streuparameterwert von 0 größere Werte, die aber die gleiche Abhängigkeit von der Wellschichtdicke aufweisen. Die Übereinstimmung der aus Messdaten ermittelten Dickenabhängigkeit von $n_{2D} \cdot S_{2D}^2 / n_{3D} \cdot S_{3D}^2$ mit der Berechnung aus [Bro97] bestätigt die Annahme, dass in den untersuchten Übergitter-strukturen ein Ladungsträger-Confinement vorliegt. Experimentelle Untersuchungen an (111)-orientierten n-PbTe/Pb_{0,927}Eu_{0,073}Te-MQW-Strukturen mit vergleichbarer Potentialtopftiefe und Ladungsträgerkonzentrationen zeigen eine ähnliche Abhängigkeit für $n_{2D} \cdot S_{2D}^2 / n_{3D} \cdot S_{3D}^2$ von der Schichtdicke mit einer maximalen Erhöhung um den Faktor 4 für Strukturen mit 2 nm dünnen Wellschichten [Dres97].

Die höhere Ladungsträgerbeweglichkeit der barriere-dotierten MQW-Strukturen führt zu deutlich höheren 2D-Leistungsfaktoren gegenüber den well-dotierten Strukturen. In Abb.3.36 sind die - mit dem zur 3D-Ladungsträgerkonzentration gehörenden Massivmaterialwert aus Abb.3.15 - normierten Raumtemperaturwerte des 2D-Leistungsfaktors in Abhängigkeit zur Dicke der Wellschicht aufgetragen. Der 2D-Leistungsfaktor ergibt sich aus den in Abb.3.33 und Abb.3.34 dargestellten Werten der Ladungsträgerbeweglichkeit, des Seebeck-Koeffizienten und den in der Legende von Abb.3.36 gegebenen Ladungsträgerkonzentrationen. Für die barriere-dotierten Strukturen sind die Ladungsträgerkonzentrationen n_{bar} auf den Wellschichtbereich umgerechnet.

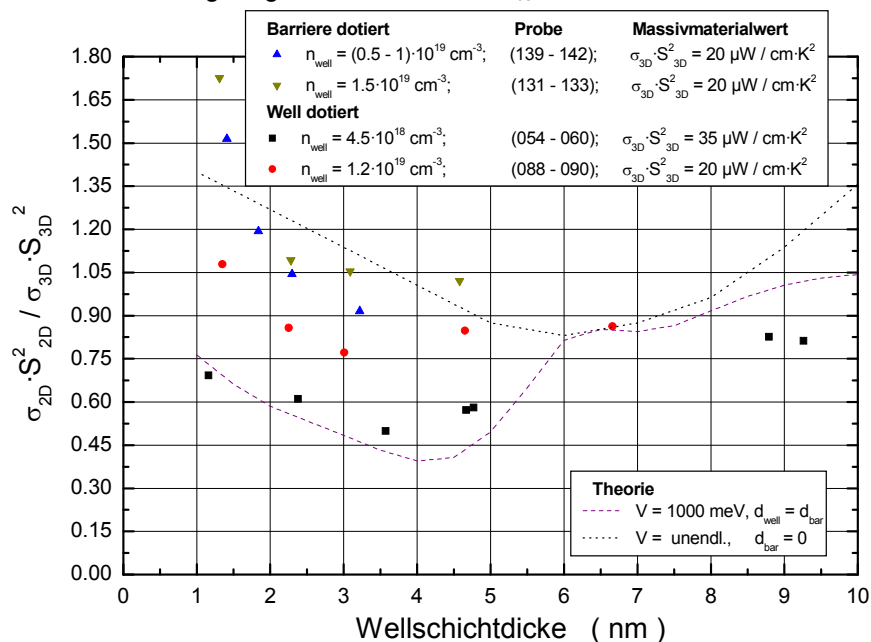


Abbildung 3.36: Abhängigkeit des auf den Massivmaterialwert normierten Leistungsfaktors von der Wellschichtdicke. Die für $\sigma_{2D} \cdot S_{2D}^2$ verwendeten Raumtemperaturwerte sind an n-PbTe / Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-Übergittern ermittelte Messwerte, die unter der Voraussetzung idealer MQW-Strukturen ausgewertet wurden, [Bey01]. Die berücksichtigten Proben sowie die verwendeten Massivmaterialwerte sind angegeben. Die nach unterschiedlichen Modellvorstellungen dargestellten Abhängigkeiten stammen aus [Bro97], [Bro00].

Im Verlauf des Leistungsfaktors der well-dotierten Strukturen zeigt sich ein Minimum im Bereich von 4 nm dicken Wellschichten. Die an höher dotierten Strukturen ermittelten Ergebnisse liegen deutlich oberhalb der Werte des Leistungsfaktors von schwächer dotierten Strukturen, sind für die meisten Wellschichtdicken jedoch kleiner als der entsprechende Massivmaterialwert. Nur für die höher dotierten Strukturen mit Wellschichten dünner als 2 nm lässt sich eine geringe Erhöhung des Leistungsfaktors gegenüber dem von Massivmaterial feststellen. Wesentlich höhere Werte des Leistungsfaktors zeigen die barriere-dotierten Strukturen. Für beide Ladungsträgerkonzentrationen liefern Strukturen mit Wellschichten dünner als 5 nm einen Leistungsfaktor in

der Größenordnung des Massivmaterialwertes. Mit abnehmender Dicke lässt sich eine signifikante Erhöhung feststellen. Für Strukturen mit Wellschichten dünner als 2 nm ist der Leistungsfaktor um 1.5 bis 1.75 im Vergleich zu Massivmaterial erhöht.

Die Berechnung aus [Bro97] gilt für ideale QW-Strukturen unter Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an akustischen und optischen Phononen mit einer energieabhängigen Relaxationszeit. Die für symmetrische QW-Strukturen mit einer Potentialtopftiefe von 1000 meV durchgeführten Berechnungen ergeben für Schichtdicken kleiner als 6 nm eine drastische Reduzierung des 2D-Leistungsfaktors [Bro00]. Für dünne Schichten liefert diese eine gute Beschreibung der experimentell ermittelten Werte der niedriger well-dotierten MQW-Strukturen. Sowohl die well- als auch die barrieren-dotierten Übergitter zeigen in ihren thermoelektrischen Eigenschaften den Einfluss des Ladungsträger-Confinement, geprägt durch einen im Wesentlichen in den Wellschichten stattfindenden Ladungstransport. Der Beitrag der Barrierenschicht zum Seebeck-Koeffizienten ist eher gering.

Der Verlauf der Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ nimmt für Strukturen mit dicken Wellschichten Werte des Massivmaterials (n-PbTe) an. Mit abnehmender Wellschichtdicke zeigt sich eine deutliche Erhöhung. Für Strukturen mit Wellschichten dünner als 2 nm lässt sich abhängig vom Dotierprofil und der Dotierstärke für $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ eine Erhöhung um einen Faktor 2 bis 5.5 gegenüber Massivmaterial feststellen.

Trotz der ermittelten Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit wird für die barrieren-dotierten Strukturen mit Wellschichten dünner als 3 nm eine Erhöhung des 2D-Leistungsfaktors um 1.05 bis 1.75 gegenüber dem PbTe-Massivmaterial festgestellt. Die dazu notwendige Ladungsträgerkonzentration in der Wellschicht liegt im Bereich von $(1 - 2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die stärkere Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit in den well-dotierten Strukturen führt zu deutlich kleineren Werten des 2D-Leistungsfaktors. Nur für Strukturen mit Wellschichten dünner als 2 nm bzw. dicker als 6 nm lassen sich für den 2D-Leistungsfaktor Massivmaterialwerte erreichen.

Im Gegensatz zu theoretischen Berechnungen die unter Verwendung der Ladungsträgerbeweglichkeit von Massivmaterial für ideale QW-Schichten eine monotone Zunahme des 2D-Leistungsfaktors mit Reduzierung der Wellschichtdicke vorhersagen [Hick96], [Dre97], zeigt sich in dem in dieser Arbeit ermittelten Verlauf des 2D-Leistungsfaktors der well-dotierten MQW-Strukturen ein Minimum. Auch die an barriere-dotierten Strukturen mit Wellschichten dünner als 2 nm ermittelte maximale Erhöhung um 1.75 gegenüber Massivmaterial ist geringer als theoretische Vorhersagen. Berechnungen in [Cas00] ergeben für den betrachteten Bereich der Wellschichtdicke und 2D-Ladungsträgerkonzentrationen von $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ eine maximale Erhöhung des 2D-Leistungsfaktors um einen Faktor 1,8 bzw. 2.3 im Vergleich zum Massivmaterialwert von $38 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$.

3.7.1.3 Transporteigenschaften höher barriere-dotierter MQW-Strukturen

Eine Erhöhung des 2D-Leistungsfaktors über den Wert von PbTe-Massivmaterial zeigt sich nur für barriere-dotierte Strukturen mit 2D-Ladungsträgerkonzentrationen größer als $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. In weiteren Untersuchungen [Bey01] wurde geklärt, bis zu welcher Dotierstärke ein 2-dimensionales Transportverhalten vorliegt, also von MQW-Strukturen ausgegangen werden kann. Dazu sind barriere-dotierte Strukturen mit 2 nm dicken Well- und 40 nm dicken Barrierenschichten untersucht worden. Diese Übergitter setzen sich aus 75 Perioden zusammen. Die Ladungsträgerkonzentration liegt zwischen $4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Um den Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf das Transportverhalten zu ermitteln, sind die experimentell ermittelten Raumtemperaturwerte der Ladungsträgerbeweglichkeit und des Seebeck-Koeffizienten als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration in Abb.3.37 bzw. Abb. 3.38 dargestellt. Mit der Annahme einer idealen MQW-Struktur wird der Messwert des Seebeck-Koeffizienten als alleiniger Beitrag der Wellschichten interpretiert.

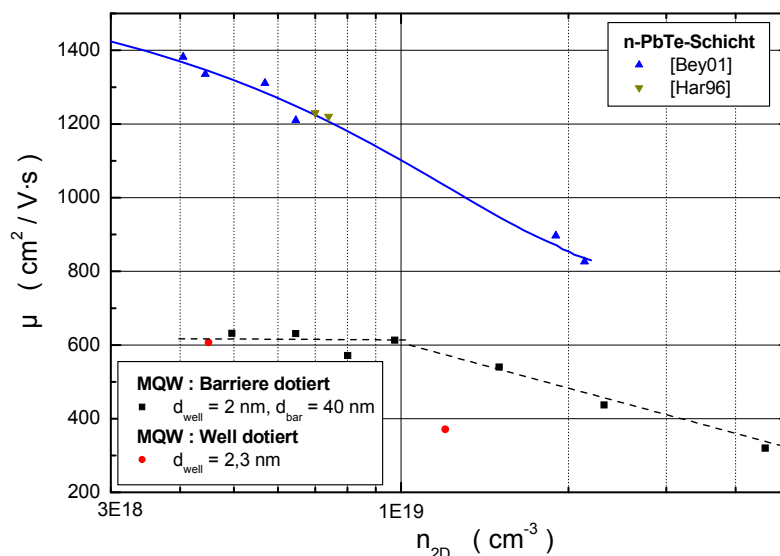


Abbildung 3.37: Raumtemperaturwerte der Ladungsträgerbeweglichkeit von barriere-dotierten n-PbTe / $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration. Zum Vergleich sind auch die an zwei well-dotierten Strukturen gemessenen Werte gezeigt. Die an n-PbTe-Schichten ermittelten Beweglichkeiten sind aus [Bey01] und [Har96].

Für alle MQW-Strukturen zeigt sich eine Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu den an Einzelschichten ermittelten Werten. Bei Raumtemperatur lässt sich für die Ladungsträgerbeweglichkeit der barriere-dotierten Strukturen bis zu einer 2D-Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ein nahezu konstanter Wert von $600 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ feststellen. Mit weiterer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration tritt eine kontinuierliche Reduzierung der Beweglichkeit ein. Auch in den Ergebnissen von zwei well-dotierten MQW-Strukturen lässt sich ein deutlicher Einfluss der Ladungsträgerkonzentration erkennen. Die an der höher well-dotierten Struktur bestimmte Beweglichkeit von $371 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ist signifikant kleiner als die an einer gleich stark barriere-dotierten Struktur gemessene.

Der Seebeck-Koeffizient zeigt eine charakteristische Abhängigkeit von der 2D-Ladungsträgerkonzentration. Mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration tritt eine kontinuierliche Zunahme des Seebeck-Koeffizienten, wie es von Massivmaterial bekannt ist, nicht ein, sondern ein eher stufenförmigen Verlauf. Die an den MQW-Strukturen ermittelten Werte übertreffen die an Einzelschichten gemessenen Massivmaterialwerten um einen Faktor 1.5 bis 2,2 und zeigen im Vergleich zu diesen eine geringere Reduzierung mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration. In der nach dem idealen QW-Modell mit einem Streuparameter $p=0$ durchgeführten Berechnung wurde für die beiden beitragenden Energieniveaus die gleiche Beweglichkeit angesetzt, was zu

einem kontinuierlich abnehmenden Wert des Seebeck-Koeffizienten mit steigender Ladungsträgerkonzentration führt.

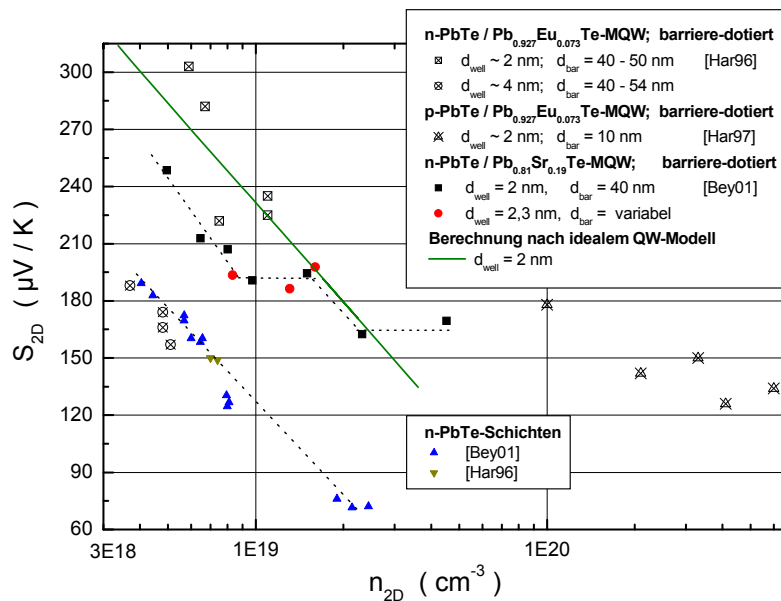


Abbildung 3.38: Seebeck-Koeffizient für Raumtemperatur als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration für verschiedene barriere-dotierte MQW-Strukturen der in der Legende angegebenen Materialzusammensetzung. Zum Vergleich sind auch Werte von n-PbTe-Schichten dargestellt.

Untersuchungen an n-PbTe / Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te-MQW-Strukturen mit Wellschichtdicken von 2 nm, bzw. 4 nm und 40 nm dicken Barrierenschichten [Har96] weisen ein unterschiedliches Verhalten auf. Strukturen mit dickeren Wellschichten zeigen die für Massivmaterial charakteristische Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration. Bei gleicher Well- und Barrierenschichtdicke sowie übereinstimmender 2D-Ladungsträgerkonzentration übertreffen die an diesen Strukturen gemessenen Seebeck-Koeffizienten die an den n-PbTe / Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-MQW-Strukturen ermittelten Werte um bis zu 20%. Untersuchungen an p-PbTe / Pb_{0.89}Eu_{0.11}Te-MQW-Strukturen mit 2 nm dicken Well- und 10 nm dicken Barrierenschichten bestätigen die Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten mit zunehmender 2D-Ladungsträgerkonzentration, die Werte übertreffen aber den jeweiligen p-PbTe-Massivmaterialwert [Har97].

Die Auswertung der IR-spektroskopischen Transmissionsmessungen zahlreicher unterschiedlich stark barriere-dotierter Übergitter mit einer Potentialtopftiefe von ca. 175 meV führt zu folgenden Ergebnissen [Bey01]:

- Im Tieftemperaturbereich ($T = 5 \text{ K}$) zeigt sich für Übergitterstrukturen mit einer 2D-Ladungsträgerkonzentration kleiner als $6.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ein vollständiger Ladungsträgertransfer aus den Barrierenschichten in die Wellschichten. Dabei wird im Wesentlichen nur das longitudinale Grundzustandsniveau besetzt.
- Im Raumtemperaturbereich lässt sich mit zunehmender Dotierung eine Verschiebung des Fermi-Energieniveaus zu höheren Energien und damit eine verstärkte Besetzung der Subbandniveaus beider Energieleiter feststellen. Die Berücksichtigung von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Well- und Barrierenschicht führt zu einer Bandverbiegung, die die Potentialtopftiefe mindert, siehe Abb.3.39. Bei gleicher 2D-Ladungsträgerkonzentration führt eine Vergrößerung der Wellschichtdicke dazu, dass die Dotierung in den Barrierenschichten erhöht werden muss. Bei konstanter Barrierenschichtdicke bewirkt dies eine stärkere Bandverbiegung und dementsprechend stärkere Absenkung der Potentialtopfkante. Die Reduzierung der Potentialtopftiefe sowie die Verbreiterung des Fermi-Energieniveaus aufgrund der thermischen Anregung der Ladungsträger schränken den maximalen Dotierbereich ein, für den ein Ladungsträger-Confinement gilt, d.h. nur Energieniveaus in der Wellschicht besetzt werden.

Für Strukturen mit Wellschichten dünner als 3 nm und Barrierenschichten mit Dicken im Bereich von 40 nm bis 15 nm beträgt die maximale 2D-Ladungsträgerkonzentration der Wellschichten $(1.6 - 1.8) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Für höhere Konzentrationswerte werden auch Barrieren- oder Kontinuumszustände besetzt, was den Übergang vom 2- in den 3-dimensionalen Ladungsträgertransport bedeutet.

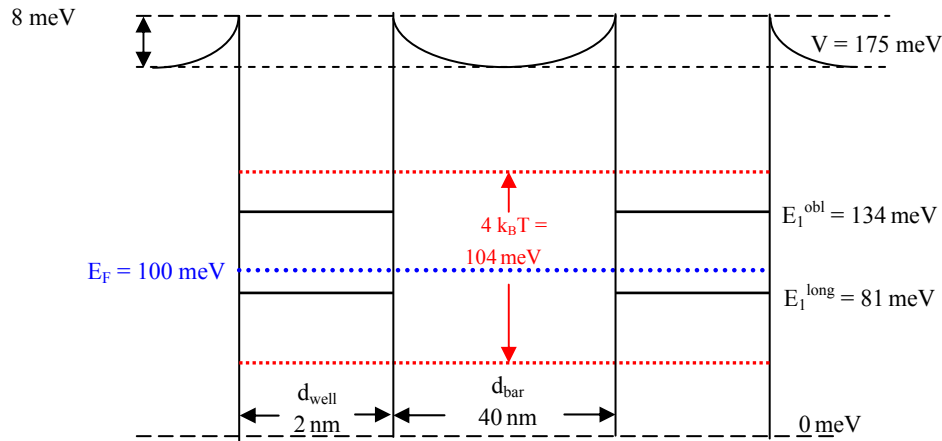


Abbildung 3.39: Energiebandschema einer barriere-dotierten n-PbTe / Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-MQW-Struktur mit 2 nm dicken Well- und 40 nm dicken Barrierenschichten. Die Bandverbiegung der Potentialtopfkante, das Fermi-Energieniveau bei einer 2D-Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und die Verbreiterung aufgrund thermischer Anregung der Ladungsträger bei Raumtemperatur sind angegeben.

Mit den Ergebnissen der Transmissionsmessungen und den damit gewonnenen Erkenntnissen des Zusammenhangs von Dotierungsstärke, Verschiebung des Fermi-Energieniveaus und der Bandbesetzung kann man die Transportmessungen der barriere-dotierten MQW-Strukturen ($d_{\text{well}} = 2 \text{ nm}$, $d_{\text{bar}} = 40 \text{ nm}$) interpretieren.

Die einsetzende Reduzierung der Beweglichkeit bei einer 2D-Ladungsträgerkonzentration oberhalb von $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ lässt sich durch die beginnende Besetzung von Barrierenzuständen und dem damit einsetzenden Beitrag der Barrierenschicht zur elektrischen Leitfähigkeit erklären. Für Ladungsträgerkonzentrationen kleiner als $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegt das Fermi-Energieniveau für Strukturen mit 2 nm dünnen Wellschichten unterhalb des longitudinalen Grundzustandsniveaus. Wie aus Abb.3.32 zu entnehmen, wird dieses Energieniveau relativ stark besetzt. Die im Vergleich zum obigen Grundzustand höhere Beweglichkeit führt dazu, dass die Transporteigenschaften durch die Ladungsträger des longitudinalen Grundzustandsniveaus geprägt werden. Für höhere Ladungsträgerkonzentrationen wird das oblige Subbandniveau zunehmend besetzt und führt zu einer Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit.

Die Änderung im Verlauf des Seebeck-Koeffizienten als Funktion der Ladungsträgerkonzentration ergibt sich durch die sukzessive Besetzung der Energieniveaus und damit dem Beitrag der longitudinalen sowie der dreifach entarteten obigen Subbandniveaus bzw. den Beitrag von Barrierenzuständen mit zunehmender Dotierung. Zur Analyse des Seebeck-Koeffizienten sind beide Grundzustandsniveaus zu berücksichtigen. Ähnlich wie im Stapelmodell führt die Berechnung des Seebeck-Koeffizienten im Zweiband-Modell zu einer Mittelung aus den Einzelbeiträgen, die kleiner ist als der maximale Einzelbeitrag. Wegen der größeren Zustandsdichtemasse des obigen Subbandes zeigt sich mit zunehmender Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration eine geringere Erhöhung der Fermi-Energie und erklärt den nahezu konstanten Seebeck-Koeffizienten im Konzentrationsbereich von $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Mit weiterer Steigerung der Ladungsträgerkonzentration werden Kontinuumszustände besetzt, was zu einer weiteren Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten führt.

Zum Vergleich von Theorie und experimenteller Auswertung nach dem Modell einer idealen QW-Struktur sind in Abb.3.40 die Raumtemperaturwerte der Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ dargestellt. Die Berücksichtigung der Barrierenschichten in der Auswertung des Seebeck-Koeffizienten nach dem Stapel-Modell führt zu einer Reduzierung gegenüber den Werten, die sich unter der Annahme einer idealen QW-Struktur ergeben.

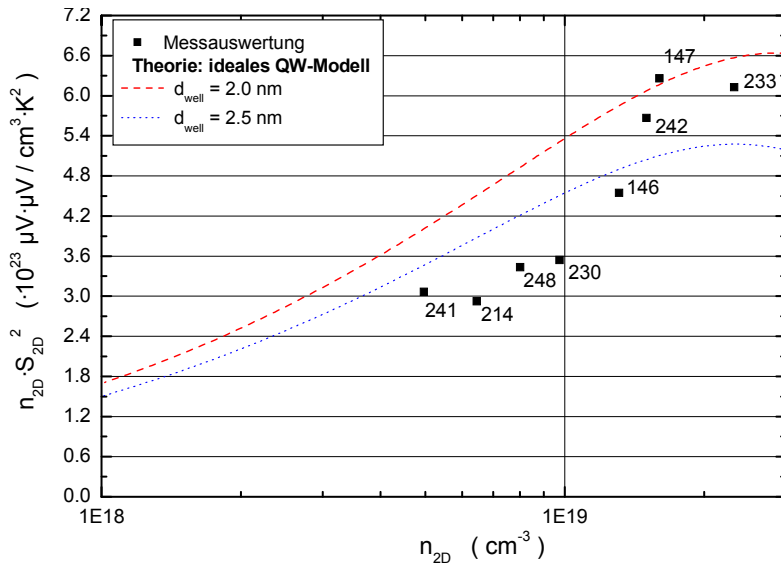


Abbildung 3.40: Raumtemperaturwerte der Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ von barriere-dotierten n-PbTe / $Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te$ -MQW-Strukturen mit einer Wellschichtdicke von 2 nm als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zu Berechnungen. Die Auswertung erfolgt mit der Annahme einer idealen QW-Struktur. Die Probennummern sind angegeben. Die Berechnungen gelten für die in der Legende angegebenen Dicken.

Die hier berücksichtigten barriere-dotierten MQW-Strukturen haben eine Wellschichtdicke von 1.8 nm bis 2.1 nm und eine Barrierschichtdicke zwischen 39 nm und 43 nm, bzw. von 15 nm (Probe 146, Probe 147). Die nach dem idealen QW-Modell für zwei Wellschichten berechneten Kurven ergeben sich mit der Vereinfachung, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit in den beiden Grundzustandsniveaus gleich ist. Die Berechnungen zeigen für $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ qualitativ die gleiche Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration, wie sie experimentell ermittelt wird. Jedoch lässt sich nur für den höheren Konzentrationsbereich eine Übereinstimmung der berechneten Werte mit den aus den Messdaten bestimmten Ergebnissen feststellen.

Experimentelle Untersuchungen an n-PbTe / $Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te$ -MQW-Strukturen mit 2 nm dicken Wellschichten liefern vergleichbare Werte. Für eine Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ wird für $n_{2D} \cdot S_{2D}^2$ ein Wert von $5 \cdot 10^{23} \mu V^2 / K^2 \text{ cm}^3$ ermittelt [Dre97].

Die Raumtemperaturwerte des 2D-Leistungsfaktors von unterschiedlich dimensionierten barriere-dotierten n-PbTe / $Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te$ -MQW-Strukturen sind für beide Modellauswertungen (ideale QW-Struktur, Stapel-Modell) in Abb.3.41 im Vergleich zu den an PbTe-Schichten ermittelten Werten als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration gezeigt. Auch unter Berücksichtigung der Barrierschichten zum Ladungsträgertransport zeigen einige MQW-Strukturen eine Erhöhung des 2D-Leistungsfaktors um einen Faktor 1.5 bis 1.8 gegenüber den an PbTe-Schichten ermittelten Werten. Die höchsten Werte ergibt die Auswertung nach dem idealen QW-Modell.

In Abb.3.42 ist zum Vergleich verschiedener Materialzusammensetzungen der MQW-Strukturen der Raumtemperaturwert des 2D-Leistungsfaktors als Funktion der 2D-Ladungsträgerkonzentration gezeigt. Alle Ergebnisse wurden gemäß dem idealen QW-Modell aus den Messwerten berechnet. Für die n-PbTe / $Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te$ -Strukturen lässt sich bei geeigneter Dimensionierung und Dotierung der an PbTe-Schichten ermittelte Wert um bis zu einen Faktor 3 übertreffen mit einem Maximalwert von $49 \mu W / \text{cm} \cdot K^2$ für eine 2 nm dicke barriere-dotierte Struktur.

Noch höhere Leistungsfaktoren im Bereich von (55 - 66) $\mu W / \text{cm} \cdot K^2$ werden an barriere-dotierten n-PbTe / $Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te$ -MQW-Strukturen mit 2 nm dicken Well- und 40 nm dicken Barrierschichten mit 2D-Ladungsträgerkonzentrationen von $(0.6 - 2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erreicht [Har96].

Die höchsten Werte, bis zu $160 \mu W / \text{cm} \cdot K^2$, ergeben Messungen an barriere-dotierten p-PbTe / $Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te$ -MQW-Strukturen [Har97].

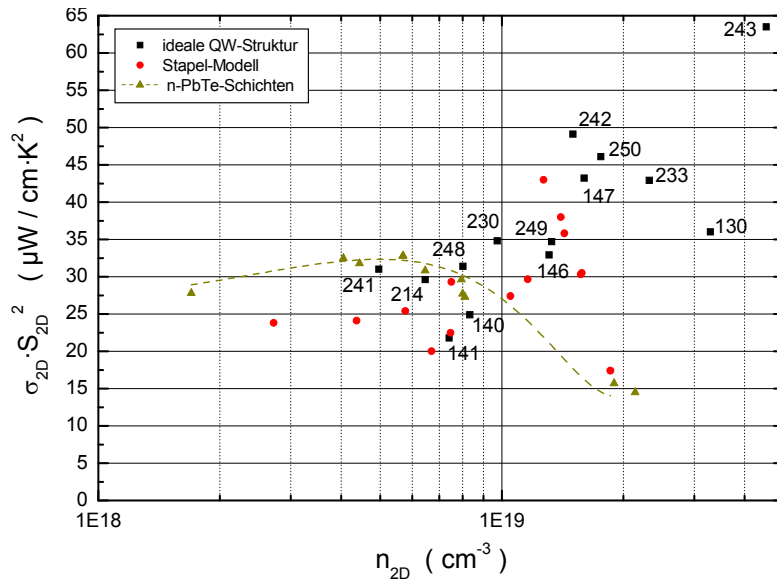


Abbildung 3.41: Abhängigkeit des 2D-Leistungsfaktors barriere-dotierter n-PbTe / $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen von der 2D-Ladungsträgerkonzentration. Die Werte sind nach dem Stapel-Modell bzw. unter der Annahme einer idealen QW-Struktur aus den Raumtemperaturmessdaten ermittelt [Bey01]. Die Probennummern sind angegeben. Zum Vergleich ist der an n-PbTe-Schichten ermittelte Werteverlauf dargestellt.

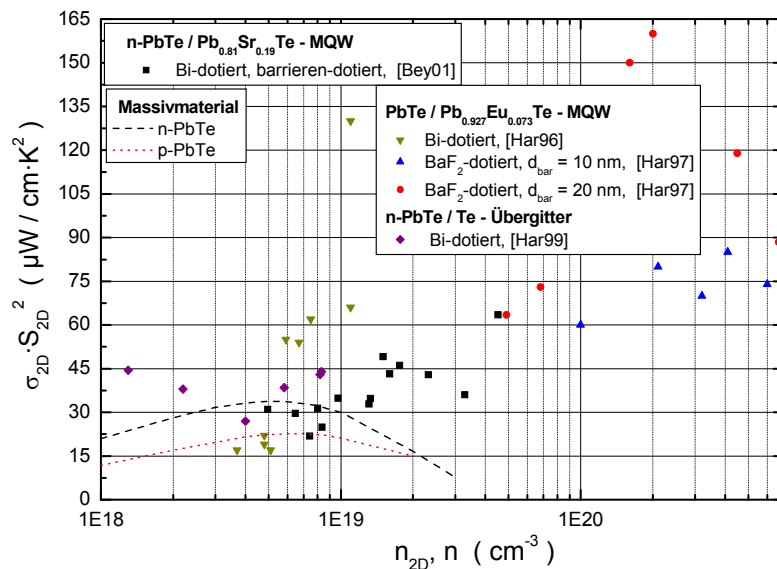


Abbildung 3.42: Vergleich der nach dem idealen QW-Modell aus Messdaten berechneten Raumtemperaturwerte des 2D-Leistungsfaktors barriere-dotierter MQW- und Übergitterstrukturen. Die Werte sind den Arbeiten [Bey01], [Har96], [Har97], [Har99] entnommen.

3.7.2 Transporteigenschaften von n-PbSe / $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -MQW-Strukturen

Die PbSe/ $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -Übergitter haben eine Potentialtopftiefe von 160 meV. Für die homogen n-dotierten Strukturen mit einer 3D-Ladungsträgerkonzentration von $(1-2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wird ein Ladungsträger-Confinement festgestellt [Bey01]. Für Strukturen mit Wellschichten dünner als 10 nm beträgt die maximale Ladungsträgerbeweglichkeit $125 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ und ist damit bis um einen Faktor 9 kleiner im Vergleich zu den an n-PeSe-Schichten gemessenen Werten [Nur98]. Auch im Vergleich zu den zuvor betrachteten PbTe-MQW-Strukturen zeigt sich eine starke Reduzierung, Abb.3.33. Für den Seebeck-Koeffizient lässt sich eine Erhöhung um ca. 30% gegenüber den an n-PbSe-Schichten gemessenen Werten feststellen. Für Strukturen mit Wellschichten von 1.2 nm bis 12 nm Dicke und 10 nm bis 25 nm dicken Barrierenschichten ist der

nach dem idealen QW-Modell aus den Messwerten berechnete 2D-Leistungsfaktor in Abb.3.43 als Funktion der Wellschichtdicke dargestellt. Abb.3.44 zeigt die Abhängigkeit des 2D-Leistungsfaktors von der 2D-Ladungsträgerkonzentration für Raumtemperatur.

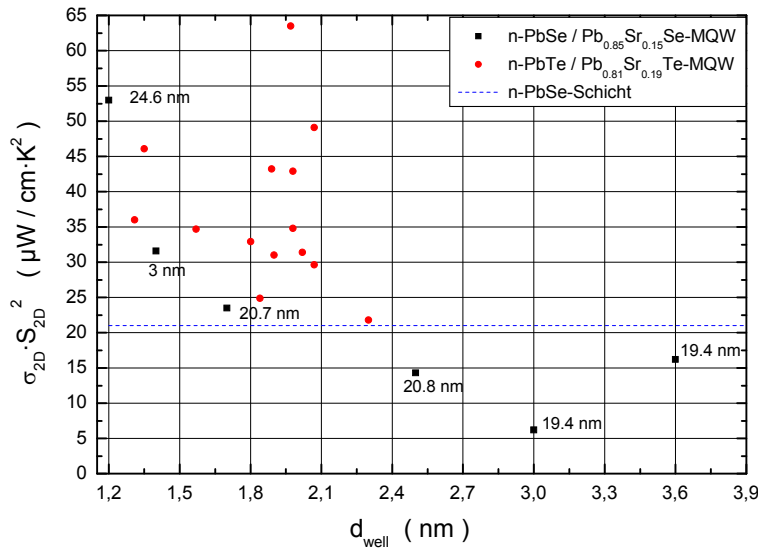


Abbildung 3.43: Abhängigkeit des nach dem idealen QW-Modell berechneten 2D-Leistungsfaktors von der Wellschichtdicke für verschiedene MQW-Strukturen der in der Legende angegebenen Materialzusammensetzung nach Werten aus [Bey01]. Die Barrierenschichtdicke ist für die n-PbSe-MQW-Strukturen eingetragen.

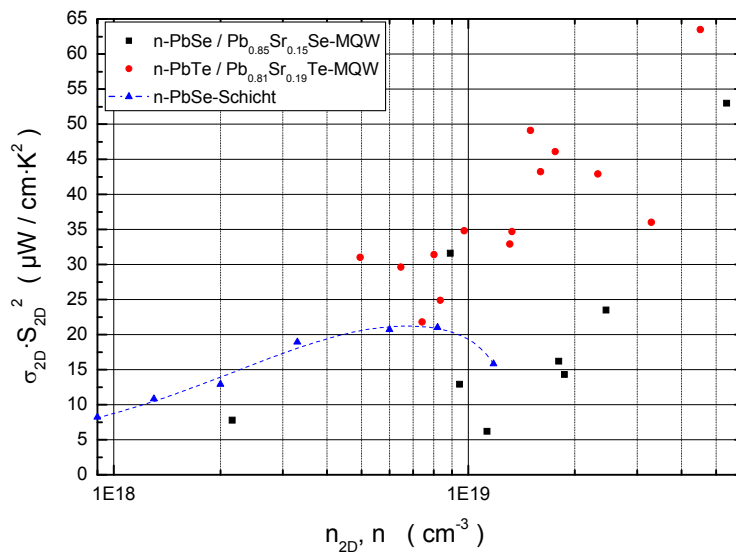


Abbildung 3.44: Abhängigkeit des 2D-Leistungsfaktors von der 2D-Ladungsträgerkonzentration für verschiedene MQW-Strukturen. In der Legende ist die Materialzusammensetzung angegeben, Werte aus [Bey01], Werte für die n-PbSe-Schichten aus [Nur98].

Für die n-PbSe / Pb_{0,85}Sr_{0,15}Se-Strukturen mit Wellschichten dünner als 2 nm lässt sich mit abnehmender Wellschichtdicke aufgrund der höheren 2D-Ladungsträgerkonzentration ein bis zu 2,5 höherer 2D-Leistungsfaktor gegenüber dem an PbSe-Schichten ermittelten Maximalwert von 21 µW / cm·K² feststellen [Nur98]. Für die barriere-dotierten n-PbTe / Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-Strukturen zeigt sich über einen weiten Bereich der Wellschichtdicke ein um den Faktor 1,5 bis 3 höherer 2D-Leistungsfaktor. Für den gesamten Konzentrationsbereich übertreffen die an den n-PbTe-MQW-Strukturen ermittelten Werte des 2D-Leistungsfaktors die der n-PbSe-MQW-Strukturen. Dies entspricht dem Verhalten des 3D-Leistungsfaktors der Massivmaterialien.

3.7.3 2D-Güteziffer der MQW-Strukturen

Die Berechnung der Raumtemperaturwerte für $Z_{2D} \cdot T$ erfolgt für das ideale QW-Modell und für das Stapelmodell unter Verwendung des jeweiligen Wertes des 2D-Leistungsfaktors und der in dieser Arbeit gemessenen Wärmeleitfähigkeit, siehe Tabelle 3.3.

Probe	Barrierschichtdicke (nm)	Wellenschichtdicke (nm)	ideales QW-Modell $\sigma_{2D} \cdot S_{2D}^2$ ($\mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$)	Stapelmodell $\sigma_{2D} \cdot S_{2D}^2$ ($\mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$)	Wärmeleitfähigkeit κ ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)
088	14.9	1.35	22.5	18.9	1.35
090	14.2	3.01	16.1	15.2	1.7
092	14.6	6.66	17.7	17.2	2.0
241	39.5	1.9	31.0	23.8	1.3
1707	24.9	3.0	6.2	0.7	1.03

Tabelle 3.3

Die Raumtemperaturwerte für $Z_{2D} \cdot T$ sind als Funktion der Wellenschichtdicke in Abb.3.45 gezeigt. Die Vernachlässigung der Transporteigenschaften der Barrierschicht im idealen QW-Modell führt zu einem höheren 2D-Leistungsfaktor und entsprechend größeren $Z_{2D} \cdot T$ -Werten gegenüber der Auswertung mit dem Stapelmodell. Die in [Har96] angegebenen Ergebnisse von barriere-dotierten n-PbTe / $\text{Pb}_{0.927}\text{Eu}_{0.073}\text{Te}$ -MQW-Strukturen wurden mit einer Gitterwärmeleitfähigkeit von $2 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ nach dem idealen QW-Modell bestimmt. Zum Vergleich sind Berechnungen aus [Sur04] dargestellt.

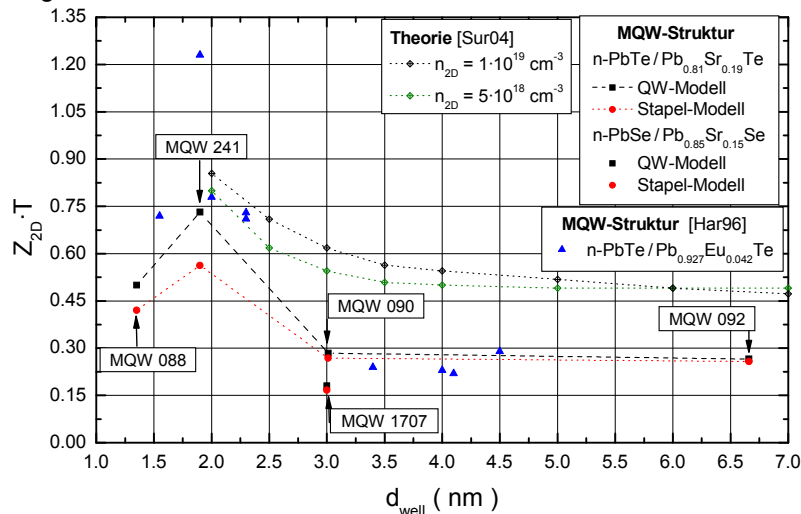


Abbildung 3.45: Raumtemperaturwerte von $Z_{2D} \cdot T$ für verschiedene n-PbTe / $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -MQW- und einer n-PbSe / $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -MQW-Struktur als Funktion der Wellenschichtdicke. Die zur Berechnung der Güteziffer verwendeten Modelle sind angegeben. Zum Vergleich sind Literaturwerte von MQW-Strukturen vergleichbarer Potentialtopftiefe dargestellt [Har96].

Die well-dotierten MQW 088, MQW 090 und MQW 092 zeigen mit abnehmender Dicke der Wellenschicht eine ansteigende 2D-Güteziffer. Den maximalen Wert der in dieser Arbeit untersuchten Strukturen hat mit $Z_{2D} \cdot T = 0.73$ die barriere-dotierte MQW 241, was auch aus dem großen Wert des 2D-Leistungsfaktors resultiert. Trotz der geringsten Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Übergitter führt der sehr niedrige 2D-Leistungsfaktor der n-PbSe / $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -MQW 1707 zu dem geringen Wert von $Z_{2D} \cdot T = 0.18$.

Die Ergebnisse der 2D-Güteziffer übertreffen für dünne Wellenschichten den an n-PbTe-Schichten bestimmten Wert der 3D-Güteziffer von $Z_{3D} \cdot T = 0.33$ bzw. den Massivmaterialwert von maximal 0.43. Die von Harman an barriere-dotierten MQW-Strukturen ermittelten Resultate zeigen, mit Ausnahme einer signifikanten Erhöhung mit einem Maximalwert der Güteziffer von $Z_{2D} \cdot T = 1.23$, eine sowohl qualitativ als auch quantitativ ähnliche Abhängigkeit von der Wellenschichtdicke wie sie hier festgestellt wird.

Die in dieser Arbeit ermittelten $Z_{2D} \cdot T$ -Werte sind kleiner als Berechnungen in [Dre97], die für eine PbTe-QW-Struktur mit 2 nm dicker Wellschicht einen Raumtemperaturwert von 1.2 vorher-sagt. Die von Sur [Sur04] unter Berücksichtigung des elektronischen Wärmetransports durch-geführten Berechnungen liefern für Strukturen mit Wellschichtdicken im Bereich von 2 nm eine gute Beschreibung der experimentell ermittelten Ergebnisse. Für größere Schichtdicken liegen die theoretischen Vorhersagen aber zu hoch.

3.7.4 Leistungsfaktor und Gütezahl

Der Schwerpunkt in der bisherigen Analyse der Transportmessungen war der Einfluss von Dotierprofil, Dotierstärke und Dimensionierung der MQW-Strukturen auf die Transportgrößen. Ferner wurde überprüft, inwieweit die für verschiedene Modellvorstellungen durchgeführten Berechnungen, die von einem 2-dimensionalen Ladungsträgertransport ausgehen, mit den nach diesen Modellen ausgewerteten Messergebnisse übereinstimmen.

Bei der Verwendung von Übergitterstrukturen für technische Applikationen sind die Messgrößen der Gesamtstruktur und somit die Gütezahl $Z_{3D} \cdot T$ von Bedeutung. Für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit σ_{3D} wird die aus dem Hallkoeffizienten ermittelte 3D-Ladungsträgerkonzentration, die der Gesamtstruktur zugeordnet wird, verwendet. Der Messwert des Seebeck-Koeffizienten wird als Mittelwert der Beiträge von den Well- und Barrierenschichten betrachtet. Mit diesen Werten bestimmt sich der Leistungsfaktor $\sigma_{3D} \cdot S_{3D}^2$ der Gesamtstruktur. In Abb.3.46 ist für unterschiedlich dimensionierte well- und barriere-dotierten MQW-Strukturen der Verlauf des Leistungsfaktors im Vergleich zu dem einer n-PbTe-Schicht als Funktion der Temperatur nach Werten aus [Bey01] dargestellt.

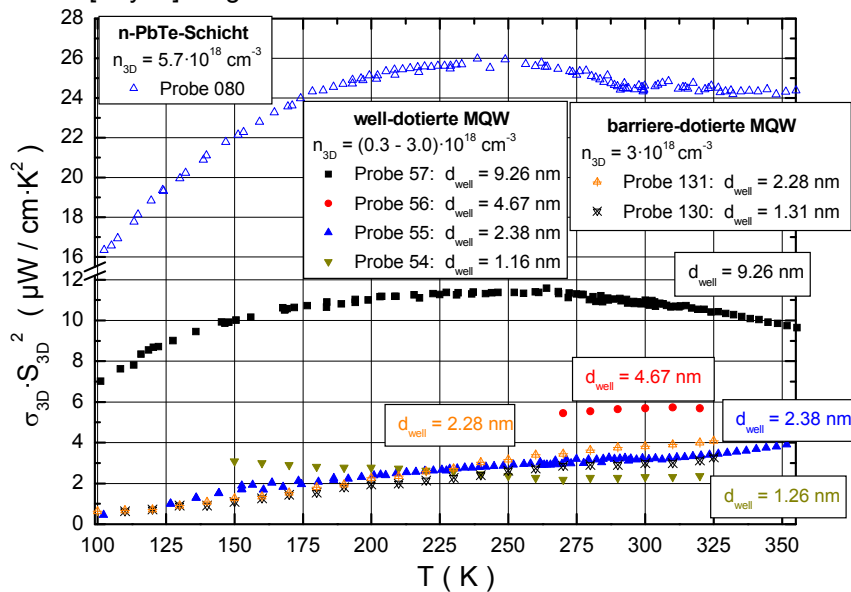


Abbildung 3.46: Temperaturabhängigkeit des Leistungsfaktors $\sigma_{3D} \cdot S_{3D}^2$ für unterschiedlich dimensionierte n-PbTe / $Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te$ -MQW-Strukturen nach Werten aus [Bey01]. Die Dicke der Barrierenschicht der well-dotierten Strukturen beträgt (12 - 13) nm, die der barriere-dotierten Strukturen (14 - 15) nm. Zum Vergleich sind die an einer n-PbTe-Schicht ermittelten Werte gezeigt.

Bei Raumtemperatur liegen die für die MQW-Strukturen mit 3D-Ladungsträgerkonzentrationen kleiner als $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermittelten Werte im Bereich von $3 \text{ } \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ und sind um einen Faktor 11 geringer gegenüber dem Maximalwert für n-PbTe-Schichten. Obwohl der an diesen MQW-Strukturen gemessene Seebeck-Koeffizient größer ist als der von PbTe-Schichten, verursacht die stark reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit eine signifikante Verringerung des Leistungsfaktors. Zusätzlich führt die Verwendung der 3D-Ladungsträgerkonzentration zu einer deutlich kleineren elektrischen Leitfähigkeit als in der Berechnung mit der 2D-Ladungsträgerkonzentration nach dem idealen QW-Modell. Dieser Effekt ist um so stärker, je größer der Anteil der Barrierenschicht an der Gesamtstruktur ist.

Auch für die in [Bey01] untersuchten n-PbSe/PbSe / $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -MQW-Strukturen liegen mit einer Ausnahme die Werte des Leistungsfaktors unter $3 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$.

Nur für MQW-Strukturen mit dickeren Wellschichten von 9 nm lassen sich aufgrund der höheren Ladungsträgerbeweglichkeit größere Werte im Bereich von $11 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ erreichen. Für die höher well-dotierten Strukturen MQW088 - MQW092 mit 1.35 nm bis 6.66 nm dicken Wellschichten bewirkt die niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit und der geringere Seebeck-Koeffizient, dass der Leistungsfaktor maximal $5.3 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ erreicht.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass das Ladungsträger-Confinement zu keiner Erhöhung des 3D-Leistungsfaktors von MQW-Strukturen gegenüber dem Wert von PbTe-Schichten führt. Die an MQW-Strukturen mit Wellschichtdicken kleiner als 7 nm ermittelten Ergebnisse sind um mindestens einen Faktor 6, für die höher dotierten Strukturen um bis zu einen Faktor 18 geringer. Eine Erhöhung der Güteziffer über den für n-PbTe-Schichten ermittelten Raumtemperaturwert von $Z_{3D}\cdot T = 0.33$ erfordert eine Absenkung der Wärmeleitfähigkeit auf Werte kleiner als $0.5 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$. Eine Reduzierung in dieser Größenordnung wird für die MQW-Strukturen nicht festgestellt, siehe Kapitel 6.3.

Mit den in Tabelle 3.4 genannten Werten des Leistungsfaktors und der Wärmeleitfähigkeit ergibt sich die Güteziffer. Für MQW-Strukturen mit Wellschichten dünner als 5 nm ist diese um mindestens einen Faktor 6 kleiner gegenüber dem für n-PbTe-Schichten ermittelten Maximalwert. Wie bei den gering dotierten MQW-Strukturen nimmt auch bei den höher dotierten die MQW 092 mit der dicksten Wellschicht den höchsten Leistungsfaktor an. Trotz des relativ hohen Wertes von $Z_{3D}\cdot T = 0.08$ ist auch für diese Probe die Güteziffer im Vergleich zu den Ergebnissen an PbTe-Schichten um einen Faktor 4 geringer.

Probe	Barrierschichtdicke (nm)	Wellschichtdicke (nm)	Leistungsfaktor $\sigma_{3D}\cdot S^2$ ($\mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$)	Wärmeleitfähigkeit κ ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	Gütezifferwert $Z_{3D}\cdot T$ für $T = 300 \text{ K}$
088	14.9	1.35	1.82	1.35	0.04
090	14.2	3.01	2.8	1.7	0.05
092	14.6	6.66	5.3	2.0	0.08
241	39.5	1.9	1.75	1.3	0.04
1707	24.9	3.0	0.67	1.03	0.02

Tabelle 3.4

Der für die n-PbSe / $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -MQW 1707 ermittelte Seebeck-Koeffizient, siehe Abb.3.48, übertrifft den von gleich hoch dotierten PbSe-Schichten um 30%. Die signifikante Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit um mehr als einen Faktor 15 im Vergleich zu den Werten von n-PbSe-Schichten führt zu dem sehr geringen 3D-Leistungsfaktor von $0.67 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$. Der für Raumtemperatur ermittelte Wert von $Z_{3D}\cdot T = 0.02$ ist signifikant kleiner gegenüber dem Maximalwert von 0.21 für die n-PbSe-Schichten.

3.7.5 Transporteigenschaften von PbTe-Übergittern

Zusätzlich zu den MQW-Strukturen wurden von Beyer auch Übergitter ohne Ausbildung eines Ladungsträger-Confinement hergestellt und bzgl. ihrer thermoelektrischen Transportgrößen untersucht. Für diese Übergitter ist die Ladungsträgerbeweglichkeit größer als in MQW-Strukturen. Nach Berechnungen in [Yao83] erwartet man für Übergitter mit der Voraussetzung, dass die Beweglichkeit nicht durch Grenzflächenstreuung reduziert wird, im Vergleich zu einer äquivalenten homogenen Verbindung eine Zunahme der Beweglichkeit aufgrund reduzierter Punktdefektstreuung.

Für die n-PbTe / $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -Übergitter mit dünnen Barrierschichten von maximal 2.4 nm wird im Raumtemperaturbereich von gekoppelten Quantenwelltöpfen ausgegangen, weshalb ein 3-dimensionales Transportverhalten angesetzt wird. Für alle Übergitter beträgt die Ladungs-

trägerkonzentration ca. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die Dicke der PbTe-Lagen variiert zwischen 16.2 und 3.6 nm. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist mit Raumtemperaturwerten von 1135 bzw. 872 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ um mindestens einen Faktor 2 größer gegenüber der äquivalenter $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ -Schichten [Bey01] bzw. Massivmaterial [Par87]. Im Vergleich zu den an ähnlich hoch dotierten PbTe-Schichten ermittelten Beweglichkeiten zeigt sich eine Reduzierung von (20-35)%. Mit nahezu konstantem Seebeck-Koeffizient von $-155 \mu\text{V}/\text{K}$ für Raumtemperatur ergeben sich für den 3D-Leistungsfaktor Werte von $(18-21) \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$.

Mit einer Ladungsträgerkonzentration von $(6-7) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wird für die $\text{PbTe}/\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ -Übergitter mit 2.3 nm bis 13.3 nm dicken PbTe-Lagen und ca. 2 nm dicken $\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ -Lagen keine Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit abnehmender Dicke der PbTe-Lagen festgestellt. Für die n- bzw. p-dotierten Strukturen ist die Beweglichkeit mit Raumtemperaturwerten von -1150 bzw. $580 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ um maximal 20% geringer gegenüber vergleichbar hoch dotierten PbTe-Schichten. In $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten ($6.4 \leq x \leq 24.4$) ist die Ladungsträgerbeweglichkeit mit Werten von -770 bis $-970 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ deutlich kleiner.

Die im Konzentrationsbereich $(0.6 - 1.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ an p-PbTe-Dotierübergittern mit stark unterschiedlichem Dotierprofil gemessene Ladungsträgerbeweglichkeit übertrifft mit Werten zwischen 600 und 830 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ die von vergleichbar hoch homogen dotierten PbTe-Schichten um bis zu 30%. Abhängig von der Stärke der Dotierung lässt sich nur eine geringe Reduzierung der Beweglichkeit im Vergleich zu Massivmaterial feststellen. Für die mit Wismut dotierten Strukturen wird eine stärkere Reduzierung gegenüber den an n-PbTe-Schichten bestimmten Werten festgestellt, was auf eine mögliche Diffusion von Wismut in die PbTe-Lagen zurückzuführen ist [Bey01].

Die an diesen Übergittern bestimmte Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten ist in Abb.3.47 dargestellt. Für die $\text{PbTe}/\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ -Übergitter zeigt bei vergleichbarer Ladungsträgerkonzentration die p-dotierte Struktur analog zum Verhalten der PbTe-Schichten einen um ca. 30% größeren Seebeck-Koeffizienten. Mit Raumtemperaturwerten von $-170 \mu\text{V}/\text{K}$ bzw. $220 \mu\text{V}/\text{K}$ werden die an PbTe-Schichten ermittelten Werte, Abb.3.24, erreicht. Die an den Dotierübergittern ermittelten Werte übertreffen die von Massivmaterial um bis zu 10%.

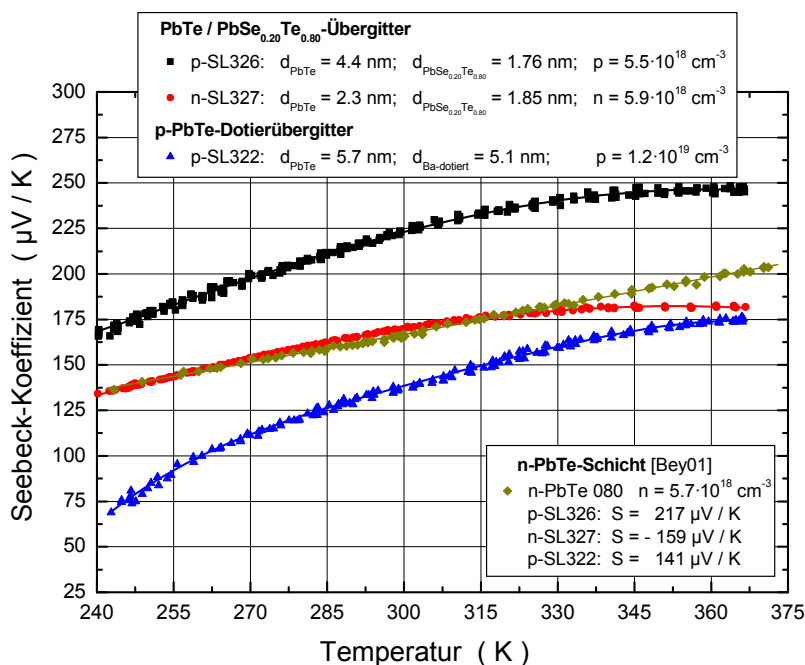


Abbildung 3.47: Temperaturverlauf des Seebeck-Koeffizienten von $\text{PbTe}/\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ -Übergittern und eines p-PbTe-Dotierübergitters. Zum Vergleich sind die von Beyer bestimmten Raumtemperaturwerte und der an einer n-PbTe-Schicht gemessene Verlauf [Bey01] angegeben.

Zum Vergleich mit den an unterschiedlichen MQW-Strukturen ermittelten Ergebnissen ist in Abb.3.48 der Temperaturverlauf des Seebeck-Koeffizienten dargestellt. Die homogen bzw. barriere-dotierten MQW-Strukturen mit dicken Barrierenschichten und geringen Ladungsträgerkonzentrationen zeigen einen Seebeck-Koeffizienten, der mit dem von Massivmaterial vergleichbar ist.

zentrationen zeigen auch aufgrund des Barrierenbeitrags die größeren Werte. Mit geringfügig höherer Ladungsträgerkonzentration und nahezu gleichem mittleren Gehalt der ternären Beimischung erreicht die mit Europium hergestellte MQW 897 einen um 11% größeren Wert im Vergleich zur mit Selen substituierten n-SL 327.

Bei Raumtemperatur nimmt der Seebeck-Koeffizient einer n-Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te-Schicht mit einer Ladungsträgerkonzentration von $1,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ einen Wert von $-315 \mu\text{V/K}$ an.

Für die n-PbSe_xTe_{1-x}-Schichten mit einem Se-Gehalt von $x = 0,15 - 0,20$ zeigt sich im Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ein Wert von $-270 \mu\text{V/K}$, vergleichbar dem von n-PbTe-Schichten.

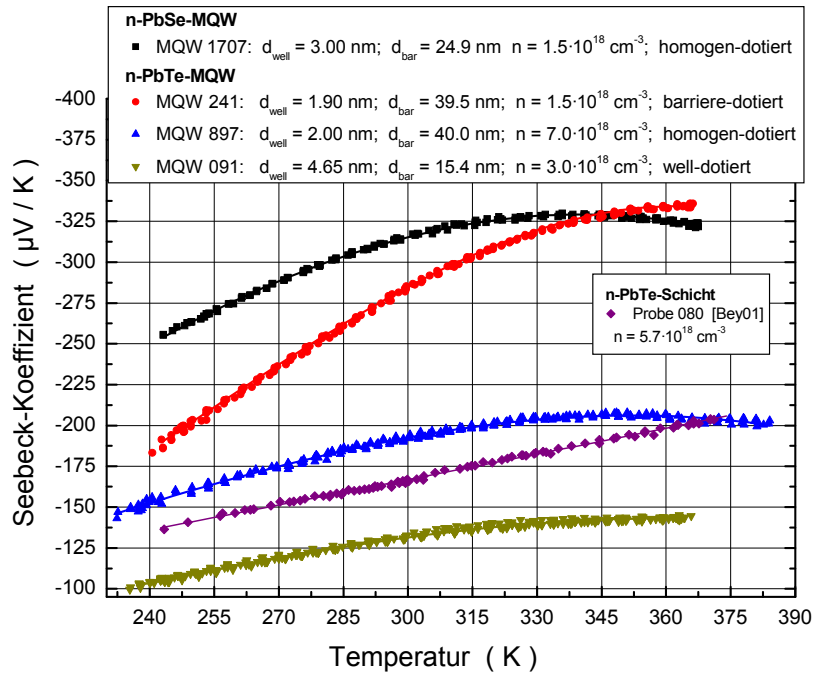


Abbildung 3.48: Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten verschiedener MQW-Strukturen. Die Barrierschichten der MQW 241, MQW 091 sind aus Pb_{0,81}Sr_{0,19}Te, die der MQW 1707 aus Pb_{0,85}Sr_{0,15}Se und die der MQW 897 aus Pb_{0,92}Eu_{0,08}Te. Zum Vergleich ist der Verlauf einer n-PbTe-Schicht aus [Bey01] dargestellt.

Der in dieser Arbeit an Übergittern bestimmte Temperaturgang des 3D-Leistungsfaktors ist im Vergleich zu dem einer n-PbTe-Schicht [Bey01] in Abb.3.49 dargestellt.

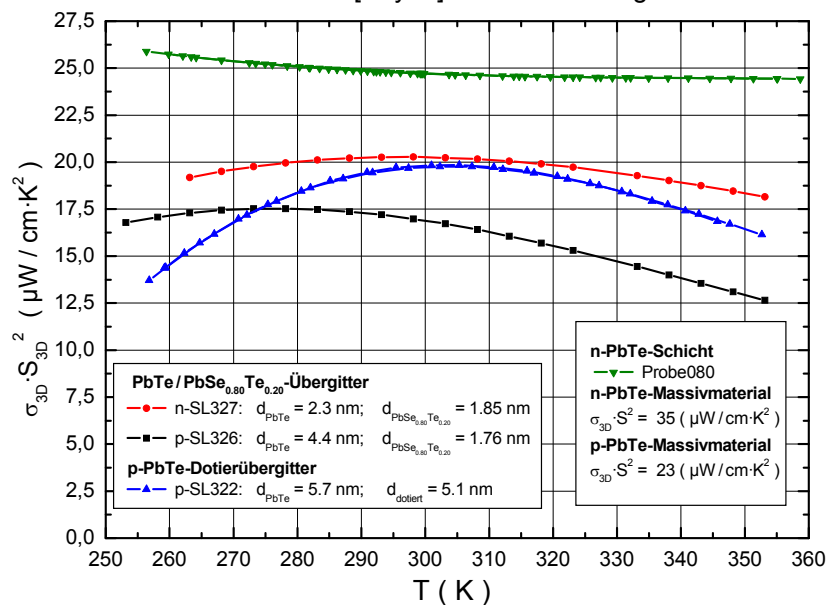


Abbildung 3.49: Temperaturabhängigkeit des 3D-Leistungsfaktors verschiedener Übergitter im Vergleich zu dem einer n-PbTe-Schicht aus [Bey01].

Im Unterschied zum Temperaturgang der n-PbTe-Schicht lässt sich für den Leistungsfaktor der Übergitter ein Extremalverhalten feststellen. Für die n-SL 327 und das Dotierübergitter p-SL 322 wird der Maximalwert von $20 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ für Raumtemperatur angenommen. Der Leistungsfaktor der p-SL 326 erreicht seinen maximalen Wert von $17,5 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ bei 270 K. Im Vergleich zu den Werten von PbTe-Massivmaterial sind die der Übergitter teilweise stark reduziert.

Die von Beyer an Über- und Dotierübergittern ermittelten Raumtemperaturwerte des Leistungsfaktors sind als Funktion der Ladungsträgerkonzentration in Abb.3.50 gezeigt.

Der an n-PbTe / PbSe_{0,20}Te_{0,80}-Übergittern bestimmte Leistungsfaktor von $27 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ ist um ca. 20% kleiner gegenüber Massivmaterial. Für die mit Sr hergestellten Strukturen werden maximal $21 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ erreicht.

Die an p-PbTe-Dotierübergittern ermittelten Werte übertreffen den jeweiligen Massivmaterialwert um bis zu 38%. Für die n-PbTe-Dotierübergitter lässt sich eine starke Streuung der Messergebnisse feststellen mit zumeist stark reduzierten Werten relativ zum Massivmaterial. Diese Reduzierung wird durch die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit verursacht, die auf eine Diffusion von Wismut in die undotierten Schichtbereiche schließen lässt.

Die in [Har99] für n-PbTe / Te-Übergitter ermittelte Erhöhung des Leistungsfaktors um bis zu 1.7 über dem Massivmaterialwert kommt durch den großen Seebeck-Koeffizient zustande.

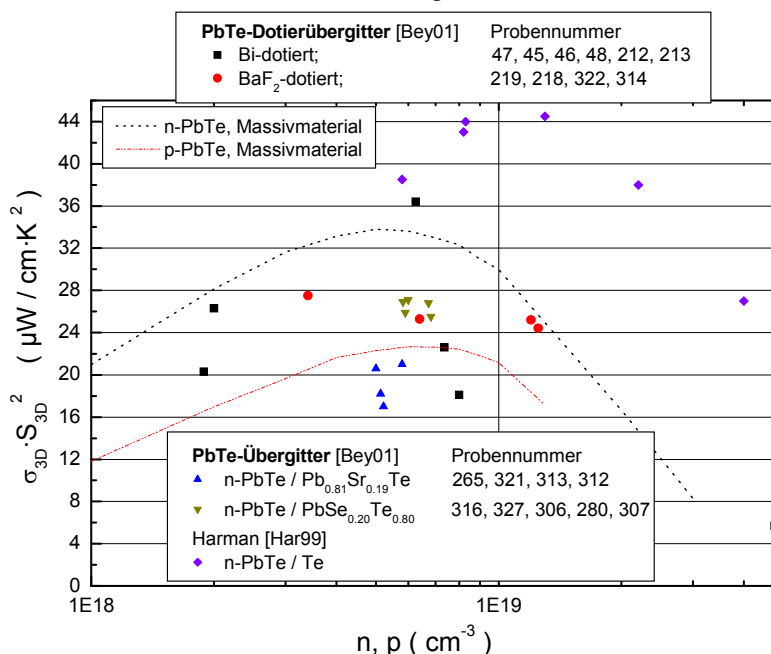


Abbildung 3.50: Raumtemperaturwerte des 3D-Leistungsfaktors von unterschiedlichen Übergittern als Funktion der Ladungsträgerkonzentration nach Werten aus [Bey01], [Har99]. Die Probennummern sind bzgl. ansteigender Ladungsträgerkonzentration dargestellt.

3.7.5.1 Gütezyiffer

Mit den gemessenen Werten der Wärmeleitfähigkeit und den in Abb.3.50 gezeigten Werten des 3D-Leistungsfaktors ergeben sich die Raumtemperaturwerte für $Z_{3D} \cdot T$, siehe Abb.3.51. Zum Vergleich sind Ergebnisse aus [Bey01] und die mit einem Wert von $2 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ ermittelten Resultate für n-PbTe / Te-Übergitter aus [Har99] dargestellt. Ähnlich zu den Erkenntnissen des Leistungsfaktors zeigt sich auch für die Gütezyiffer, dass die an n-PbTe / Te-Übergittern ermittelten Ergebnisse deutlich über den in dieser Arbeit bestimmten Werten und den von Beyer angegebenen liegen und den Maximalwert von Massivmaterial um bis zu 20% übertreffen. Nur für die n-PbTe / PbSe_{0,20}Te_{0,80}-Übergitter lassen sich für die Gütezyiffer Werte von Massivmaterial bzw. geringfügig höhere erreichen. Die in dieser Arbeit für die SL327 und die SL322 ermittelten Gütezyiffern sind kleiner als die von Beyer bestimmten Werte. Dies erklärt sich durch die reduzierte elektrische Leitfähigkeit und die höhere Wärmeleitfähigkeit, die hier gemessen wurde.

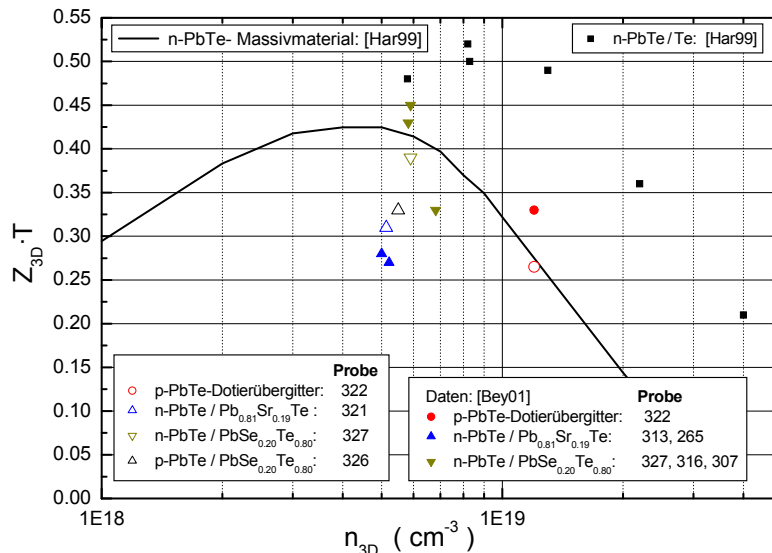


Abbildung 3.51: Abhängigkeit der Raumtemperaturwerte von $Z_{3D} \cdot T$ verschiedener Übergitter von der Ladungsträgerkonzentration nach Werten aus [Bey01], [Har99] und den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen. Die Probennummern sind bzgl. ansteigender Periode dargestellt.

3.1.1 Zusammenfassung

Für well- bzw. barriere-dotierte n-PbTe/ $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen mit Wellschichtdicken im Bereich von 2 nm und 2D-Ladungsträgerkonzentrationen von $1.2 \cdot 10^{19}$ bzw. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ übertrifft die 2D-Güteziffer den Maximalwert von n-PbTe-Massivmaterial von $Z_{3D} \cdot T \approx 0.43$. Die starke Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit wird durch die hohe 2D-Ladungsträgerkonzentration und zusätzlich durch die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit überkompensiert. Für die Berechnung der 3D-Güteziffer entfällt die Kompensation durch die 2D-Ladungsträgerkonzentration und die bis zu einem Faktor 5 geringere Ladungsträgerbeweglichkeit führt zu drastisch kleineren Werten. Für die mit Strontium bzw. Selen hergestellten Übergitter werden für die zuletzt genannten die höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten bei vergleichbaren Werten des Seebeck-Koeffizienten festgestellt. Für Strukturen mit (2 - 4) nm dicken Schichten lässt sich für die Güteziffer der Massivmaterialwert erreichen bzw. geringfügig überschreiten. Die Ergebnisse zu den Dotierübergittern zeigen, dass allein durch ein optimiertes Dotierprofil eine Erhöhung der Güteziffer möglich ist. In Abb.3.52 ist die Temperaturabhängigkeit von $Z_{3D} \cdot T$ einiger Übergitter im Vergleich zu der einer p-PbSe- und einer n-PbTe-Schicht gezeigt. Mit Ausnahme der SL 326 zeigen alle Proben ein mit zunehmender Temperatur ansteigenden Wert für $Z_{3D} \cdot T$.

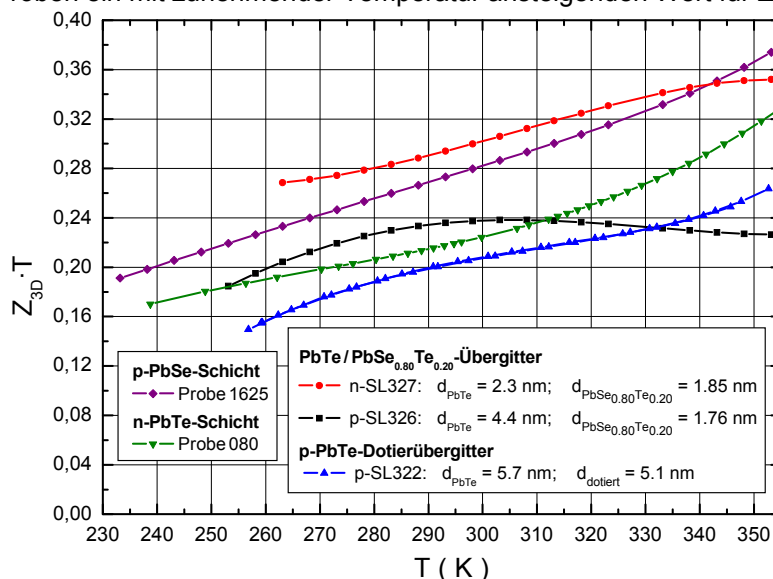


Abbildung 3.52: Temperaturabhängigkeit von $Z_{3D} \cdot T$ von unterschiedlichen PbTe-Übergittern im Vergleich zu Ergebnissen einer p-PbSe- und einer n-PbTe-Schicht.

4 V-VI-Verbindungshalbleiter

Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 gehören zur Klasse der V_2VI_3 -Verbindungshalbleiter, die sich durch besondere strukturbedingte Eigenschaften wie niedrige Kristallsymmetrie und ausgeprägte Anisotropie auszeichnen. Obwohl diese Materialien eine Schichtstruktur aufweisen, haben detaillierte Untersuchungen an Bi_2Te_3 ergeben, dass hinsichtlich der Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Schichten kein ausgeprägtes zweidimensionales Verhalten existiert, d.h. zwischen benachbarten Atomlagen ist bindungsmäßig keine wesentlich geringere Kopplung vorhanden als zwischen den Atomen innerhalb einer Ebene [Kul84], [Eic85]. Die Ergebnisse münden in der Klassifizierung des Kristalltyps als sogenannte Sandwich-Struktur. Hinsichtlich der Wechselwirkungstärke zwischen den Kristallbausteinen bedeutet dies, dass eine bestimmte Sequenz von 5 Atomlagen zu einer Wechselwirkungseinheit, dem sogenannten Sandwich zusammengefasst wird. Die Wechselwirkung dieser Einheiten untereinander ist geringer als diejenige innerhalb eines Sandwiches. Aufgrund der Besonderheit stellen Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 und deren Mischkristalle eine interessante Klasse bei der Untersuchung physikalischer Eigenschaften von Systemen niedriger Dimensionalität dar.

Wegen ihrer thermoelektrischen Eigenschaften sind Wismuttellurid und seine Mischkristallsysteme mit Selen und Antimon von besonderem technischen Interesse, z.B. für den Einsatz in Thermogeneratoren. Die Forderung nach geringer Gitterwärmeleitfähigkeit verlangt Verbindungen mit schweren Gitterbausteinen und geringer Bindungsfestigkeit. Durch Mischkristallbildung kann die Gitterwärmeleitfähigkeit unter die der Randkomponenten verringert werden, ohne dass in gleichem Maße die Ladungsträgerbeweglichkeit reduziert wird. Die Verbindung mit der größten Molmasse, die noch halbleitende Eigenschaften besitzt, ist Bi_2Te_3 . Die lückenlose Mischbarkeit von Wismuttellurid und Wismutselenid macht die elektrischen Parameter zudem variabel und führt zu einer Absenkung der Wärmeleitfähigkeit. Für Raumtemperatur zeigt Bi_2Te_3 eine nahezu ideale Kombination der gegenläufigen Forderungen von hohem Seebeck-Koeffizienten, hoher elektrischer Leitfähigkeit und geringer Wärmeleitfähigkeit, die für eine hohe thermoelektrische Effektivität nötig ist.

4.1 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 gehört zur Raumgruppe R-3m. Die rhomboedrische Einheitszelle, siehe Abb.4.1, enthält eine Einheit Bi_2Te_3 . Die Kristallstruktur lässt sich als hexagonal dichteste Packung von Tellur bzw. Selen beschreiben, in der Wismut 2/3 der oktaedrischen Lücken ausfüllt. Dabei werden zwischen den drei aufeinanderfolgenden Tellurschichten ($-\text{Te}^1-\text{Te}^2-\text{Te}^1-$) jeweils alle Oktaederlücken mit Wismut besetzt. Zwischen der dritten und vierten Tellurschicht (Te^1-Te^1) bleiben die Oktaederlücken unbesetzt. Die so gebildete hexagonale Einheitszelle enthält drei Formeleinheiten Bi_2Te_3 . Die hexagonalen Gitterparameter bei Raumtemperatur sind:

$$\begin{aligned}\text{Bi}_2\text{Te}_3: a_{\text{hex}} &= 4.384 \text{ \AA} & c_{\text{hex}} &= 30.487 \text{ \AA} \\ \text{Bi}_2\text{Se}_3: a_{\text{hex}} &= 4.143 \text{ \AA} & c_{\text{hex}} &= 28.636 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Im Kristallverband ordnen sich die Bausteine zu einer schichtartigen Struktur mit der Eigenschaft, dass die einzelnen monoatomaren Schichten zu Sequenzen von jeweils fünf Atomlagen in der Reihenfolge $-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-$ als Sandwich zusammengefasst werden können. Innerhalb einer monoatomaren Schicht liegt eine hexagonale Ordnung vor. Die Bindungen innerhalb des Sandwiches sind relativ stark und werden mit dem Modell von Drabble und Goodman [Dra56] beschrieben. Danach besetzen die Atome 3 energetisch unterschiedliche Gitterplätze. Die Bi-Atome sind mit 5 Valenzelektronen ($5s^2 5p^3$), die Te^2 -Atome mit 6 Valenzelektronen ($6s^2 6p^4$) und die Te^1 -Atome mit 4 p-Elektronen an den jeweiligen Bindungen beteiligt:

- Die Te^{2-} -Atome sind mit den umgebenden 6 Bi-Atomen durch sp^3d^2 -Hybridorbitale kovalent gebunden.
- Jedes Bi-Atom hat 3 Te^{2-} - und 3 Te^{1-} -Atome als nächste Nachbarn. Zur Füllung der sp^3d^2 -Hybridorbitale findet ein Elektronenübergang vom Te^{1-} - zum Bi-Atom statt. Die damit verbundene ionische Bindungskomponente zusammen mit weiteren kovalenten Bindungsanteilen erklärt die reduzierten Ebenenabstände zwischen den Bi- Te^{1-} -Schichten.
- Die Te^{1-} -Atome sind nach der einen Seite kovalent-ionisch mit den Bi-Atomen gebunden und zu den benachbarten Te^{1-} -Atomen der angrenzenden 5-fach-Sequenz durch van-der-Waalskräfte. Dementsprechend sind die Kristalle senkrecht zur c-Achse leicht spaltbar.

Für Bi_2Se_3 gilt dies analog. Der Charakter der chemischen Bindung von Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 unterscheidet sich nur quantitativ, wobei besonders der ionische Anteil bei Bi_2Se_3 erhöht ist.

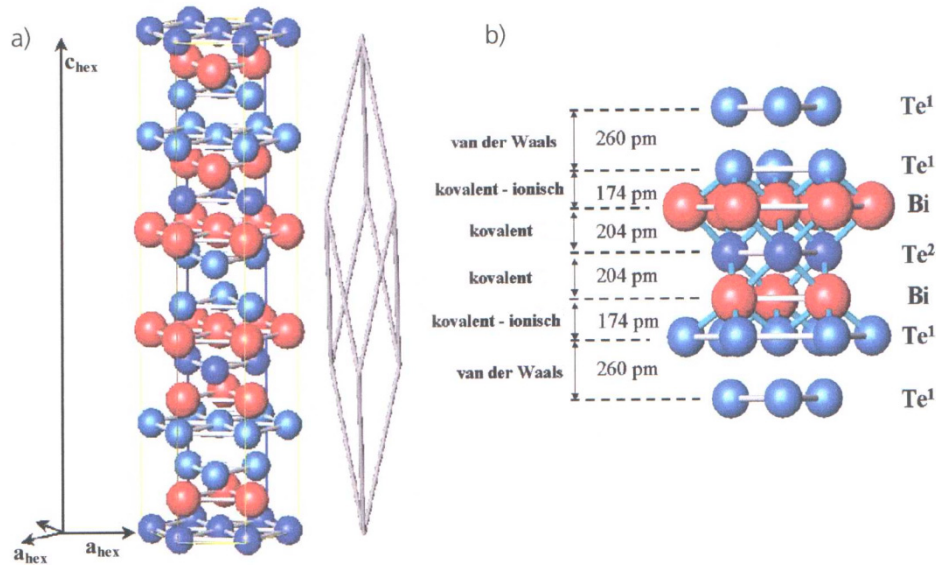


Abbildung 4.1: a) Primitive rhomboedrische Einheitszelle von Bi_2Te_3 und Darstellung durch die hexagonale Einheitszelle. Die hexagonale Einheitszelle enthält entlang der hexagonalen c-Achse 3 Sequenzen, die jeweils aus 5 monoatomaren Lagen bestehen. b) Detaildarstellung einer Sequenz (= Bi_2Te_3). Neben den angegebenen Abständen benachbarter Ebenen sind die Bindungskräfte benannt.

In Abb.4.2 ist die zugehörige Brillouin-Zone gezeigt.

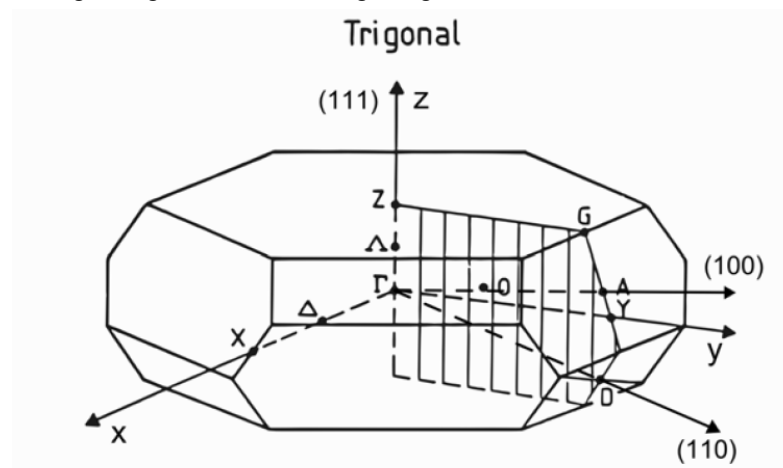


Abbildung 4.2: Brillouin-Zone der rhomboedrischen Elementarzelle von Bi_2Te_3 mit den verschiedenen Symmetriepunkten und den drei ausgezeichneten Symmetrierichtungen: Richtung Γ -X (binäre Achse), Richtung Γ -Z (trigonale Achse, im Text als z-Achse bezeichnet) und Richtung Γ -Y (Bisectrix).

Trotz der kristallographischen Analogien zeigen sich in den Materialeigenschaften von Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 deutliche Unterschiede. Die durch Stöchiometrieabweichungen erzeugten Punktdefekte - Wismut wird bevorzugt eingebaut - bewirken, dass aus stöchiometrischer Schmelze Bi_2Te_3 stets als p-Halbleiter kristallisiert, während Bi_2Se_3 n-leitend ist. Ein Überschuss der nicht-metallischen Komponente wirkt sich unterschiedlich aus. Während in Bi_2Te_3 ein Überschuss an Tellur zu n-leitenden Proben führt, reagiert überschüssiges Selen in Bi_2Se_3 als Akzeptor [Ver86]. In p- Bi_2Te_3 sind die Gitterparameter ladungsunabhängig, demgegenüber zeigt sich in n- Bi_2Te_3 eine Zunahme der c-Achsenlänge mit steigender Ladungsträgerkonzentration [Kul84]. Ähnliche Ergebnisse wurden an auf CdTe(111)B-Substraten hergestellten Bi_2Te_3 -Schichten [Cho99] und auf (111)-BaF-Substraten hergestellten Bi_2Te_3 -Schichten [Nur01] im Bereich der stöchiometrischen Zusammensetzung gemessen. Als mögliche Erklärung der Korrelation von c-Achsenlänge und Ladungsträgererhöhung werden Antistrukturdefekte und die Bildung von Übergitterstrukturen genannt.

4.1.1 Bandstruktur und Bandlücke

Das in [Dra56] entwickelte Bandstrukturmodell, erstmals begründet zur Erklärung der anisotropen galvanomagnetischen Effekte in Bi_2Te_3 , geht davon aus, dass entsprechend der Kristallsymmetrie 6 äquivalente Energieextrema sowohl des Leitungs- als auch des Valenzbandes auf den Spiegelebenen der Brillouin-Zone lokalisiert sind. Gemäß der dreizähligen Drehinversionsachse sind diese symmetrisch um den Γ -Punkt angeordnet, wobei sich drei oberhalb und drei unterhalb der Ebene befinden, die durch den Vektor der Drehinversionsachse als Normalenvektor (z-Achse) und dem Inversionspunkt (Γ -Punkt) eindeutig bestimmt ist. Für die Energiefläche lautet die Dispersionsrelation:

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_0} \cdot (\alpha_{11} \cdot k_1^2 + \alpha_{22} \cdot k_2^2 + \alpha_{33} \cdot k_3^2) \quad (4-1)$$

Dabei stellen die Größen α_{ij} / m_0 die Komponenten des reziproken Massentensors dar. Für die Beschreibung der Energieflächen im Leitungsbandminimum von Bi_2Te_3 sind diese durch die in Kapitel 1.1.4, genannten Werte gegeben.

Die von Drabble angenommene geringe Temperaturabhängigkeit der Bandstrukturparameter wird durch die Untersuchungen aus [Küh73] bestätigt. Einen stärkeren Einfluss auf die Form der Energieellipsoide bewirkt die Ladungsträgerkonzentration, was sich auch in der Änderung der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit widerspiegelt. Caywood und Miller interpretieren dies als Beitrag eines zweiten Leitungsbandes [Cay70]. Neuere Untersuchungen an $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ zeigen ebenfalls eine nur geringe Temperaturabhängigkeit der Anisotropieparameter v , w , aber eine Zunahme von u mit steigender Temperatur [Kai89].

Für die indirekte Bandlücke von Bi_2Te_3 findet man für Raumtemperatur Literaturwerte zwischen 130 meV und 150 meV. Im Bereich von 77 K bis 300 K und für geringe Ladungsträgerkonzentration gilt für die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke [Gre65]:

$$\frac{d}{dT} \varepsilon_{\text{Gap}}(T) = -0.95 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{eV}{K} \quad (4-2)$$

Für das quasi-binäre Mischsystem $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ zeigt sich eine Abhängigkeit der Bandlücke vom Mischungsparameter [Gol86]. Aufgrund der ausgeprägten ionischen Bi-Se²-Bindung nimmt die Bandlücke für Raumtemperatur linear mit steigendem Selengehalt zu. Mit weiterer Steigerung des Selengehalts werden nicht nur die Gitterplätze der Te²-Atome, sondern auch die Gitterplätze Te¹-Atome besetzt und die Bandlücke nimmt bis zu einem Wert von $E_{\text{Gap}} \approx 167$ meV für Bi_2Se_3 linear ab.

4.1.2 Strukturparameter und Ladungsträgerkonzentration

Ausgehend vom Bandstrukturmodell von Drabble und Wolfe [Dra56] lässt sich folgende Formel zur Berechnung einer isotropen Ladungsträgerkonzentration aus dem Hall-Koeffizienten ρ_{ijk} herleiten [Kut82], [Row95]:

$$n = n_{Hall} \cdot B_{eff} = \frac{R_H \cdot B_{\perp}}{\rho_{123} \cdot e} = \frac{R_H \cdot B_{||}}{\rho_{312} \cdot e} \quad \text{mit} \quad n_{Hall} = \frac{1}{\rho_{123} \cdot e} \quad (4-3)$$

Der Hall-Faktor R_H ist vom vorhandenen Streumechanismus der Ladungsträger und der Nichtparabolizität des Energiebandes abhängig. Für die nach Gl.4-3 berechnete Ladungsträgerkonzentration gilt:

$$n = \int_0^{\infty} \rho(E) \cdot f_0(E) dE \quad (4-4)$$

Mit der Zustandsdichte $\rho(E)$ ergibt sich für das parabolische Bandmodell der in Kapitel 1 gegebene Ausdruck Gl.1-38.b. Für die Zustandsdichte werden je nach Modellbetrachtung die folgenden Formeln verwendet:

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot (m_{D_{os}}^*)^3 \cdot \sqrt{E} & \text{parabolisch} \\ \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot (m_{D_{os}}^*)^3 \cdot \sqrt{E} \cdot \sqrt{1 + \frac{E}{E_{Gap}}} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot E}{E_{Gap}}\right) & \text{nicht - parabolisch} \end{cases} \quad (4-5)$$

Die Messung des Hall-Koeffizienten ρ_{123} erfolgt mit einem senkrecht zur c-Achse angelegten elektrischen Feld und einem dazu senkrecht orientierten Magnetfeld. Für die Berechnung der Strukturparameter B_{\perp} bzw. $B_{||}$ ist zusätzlich zum spezifischen Widerstandswert ρ_{11} und der Magnetowiderstandskomponente ρ_{1133} bzw. ρ_{1122} der Streuparameter p und die Fermi-Energie F erforderlich. Der Parameter β berücksichtigt die Abweichung vom parabolischen Band.

$$B_{\perp} = \frac{1}{\beta(p, F) \cdot \left(\frac{\rho_{11} \cdot \rho_{1133}}{\rho_{123}^2} + 1\right)} \quad B_{||} = \frac{1}{\beta(p, F) \cdot \left(\frac{\rho_{11} \cdot \rho_{1122}}{\rho_{123}^2} + 1\right)} \quad (4-6)$$

Für hoch dotierte Proben lassen sich die Strukturparameter durch die Anisotropieparameter u , v , w darstellen [Cay70], [Sto75], [Kut82]:

$$B_{\perp} = \frac{4 \cdot u}{(1 + u)^2} \quad B_{||} = \frac{w + u \cdot v}{v \cdot (1 + u)} \quad (4-7)$$

Das Modell von Drabble und Wolfe wurde in zahlreichen Arbeiten erfolgreich angewandt, etwa zur Analyse der Transporteigenschaften von p-Bi₂Te₃ und p-Sb₂Te₃ in [Küh73], [Sto75] und für das Mischkristallsystem (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ in [Süß79], [Sto88]. Im Gegensatz zu Bi₂Te₃ lassen sich die anisotropen Transporteigenschaften von n-Bi₂Se₃ mit der Annahme einer anisotrop-gemischten Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen und ionisierten Störstellen mit einem Eintalleitungsband erklären [Sto92]. In allen genannten Arbeiten werden die Auswertungen der Transportgrößen mit einem nicht-parabolischen Ansatz vorgenommen.

Für den Temperaturbereich um 77 K und bei vollständiger Entartung findet man für das Produkt $R_H \cdot B_{\perp}$ einen Wert von 0.47 für p-Bi₂Te₃ und für n-Bi₂Te₃ einen Wert von 0.33 [Dra63], [Gol86]. Für den Raumtemperaturbereich wird für B_{\perp} ein Wert von 0.5 genannt [Süß79], wobei der Hallfaktor je nach Bandmodellbetrachtung deutlich unterschiedliche Werte annehmen kann. Mit der Voraussetzung rein akustischer Ladungsträgerstreuung wurde unter Verwendung von Hall- und Seebeck-Messungen die Zustandsdichtemasse des Leitungsbandes für n-Bi₂Te₃ zu $0.37 \cdot m_0$ für T = 77 K bzw. $0.58 \cdot m_0$ für T = 300 K bestimmt [Gol86]. Jedoch geht aus der Literatur nicht eindeutig hervor, welcher Wert der Vielfachheit berücksichtigt wurde.

Die Anisotropie der Bandmassen und damit der Wert der Zustandsdichtemasse von Bi₂Te₃ bzw. Bi₂Se₃ ist von der Dotierung und der Ladungsträgerkonzentration abhängig [Cay70], [Sto92]. Untersuchungen an n-Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃ zeigen, dass der Strukturparameter mit zunehmender Temperatur abnimmt. Der Wert sowie die Temperaturabhängigkeit des Strukturparameters nehmen mit steigendem Selengehalt und Konzentration ab. Der Wert der Zustandsdichtemasse verringert sich mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration und hat eine vom angesetzten Streumechanismus geprägte Temperaturabhängigkeit. Für n-Bi₂(Se_{0.04}Te_{0.96})₃ wird mit der Annahme eines über den Temperaturbereich von 90 K bis 310 K dominanten akustischen Streumechanismus eine nahezu temperaturunabhängige effektive Zustandsdichtemasse von $(0.55 - 0.6) \cdot m_0$ ermittelt [Kut80]. Für Ladungsträgerkonzentrationen größer als $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ unterscheiden sich die für verschiedene Streumechanismen berechneten Temperaturgänge des Strukturparameters nur geringfügig. Setzt man für den gesamten Temperaturbereich den akustischen Streumechanismus voraus, nimmt der Strukturparameter mit steigender Temperatur von $B_{\perp}(100 \text{ K}) \approx 0.32$ auf $B_{\perp}(300 \text{ K}) \approx 0.25$ ab [Kut82]. Untersuchungen im Tieftemperaturbereich ergeben, dass die Annahme eines rein akustischen Streumechanismus für n-Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃ nur für Ladungsträgerkonzentrationen bis maximal $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ gültig ist. Für höhere Konzentrationen, bei denen der Einfluss eines weiteren Leitungsbandes vermutet wird, ändert sich der dominante Streumechanismus [Kut84]. Im Konzentrationsbereich $(3 - 5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bleibt der Strukturparameter B_{\perp} mit einem Wert zwischen 0.3 und 0.4 nahezu konstant, der Hall-Faktor nimmt in diesem Bereich einen maximalen Wert von 1.2 an [Kut86]. Untersuchungen an n-Bi₂Se_{0.15}Te_{2.85} mit einer Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liefern für den Bereich von 90 K bis 310 K einen mit zunehmender Temperatur variierenden Streuparameter mit Werten zwischen -0.7 und -0.5 und abnehmende Werte des Strukturparameters B_{\perp} von 0.52 auf 0.4 [Kai89].

Für die hier durchgeführten Berechnungen wird für den Faktor $R_H \cdot B_{\perp}$ ein konstanter Wert von 0.33 angesetzt. Äquivalent dazu lässt sich bei Verwendung von Gl.4-4 die Vielfachheit $M = 3$ setzen und mit den genannten Werten für die Zustandsdichtemasse [Gol86] die Hall-Ladungsträgerkonzentration n_{Hall} auswerten bzw. berechnen.

4.2 Anisotropie und thermoelektrische Eigenschaften von n-Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃-Massivmaterial

Analog zu den strukturellen Eigenschaften werden auch die Transporteigenschaften durch die Abweichung der stöchiometrischen Zusammensetzung geprägt. Für Bi₂Te₃-Massivmaterial findet man in [Row95], [Fle88], [Cha66] einen Überblick über den Einfluss der stöchiometrischen Zusammensetzung auf die Transporteigenschaften.

Die komplexe Kristallstruktur von Bi₂Te₃ und seinen Verbindungen führt zu anisotropem Transportverhalten. Die Messwerte entlang der c_{hex} -Achse (Index 33) unterscheiden sich von denen aus Messungen in Richtungen senkrecht dazu (Index 11). Untersuchungen an n-Bi₂Te₃-Massivmaterial ergeben für den Bereich von 100 K bis 300 K ein konstantes Anisotropieverhältnis des Seebeck-Koeffizienten. Demgegenüber nimmt das Anisotropieverhältnis für die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur zu, [Heil80]:

Anisotropieverhältnis	T = 100 K	T = 300 K
S_{11}/S_{33}	1.15	1.15
σ_{11}/σ_{33}	3.2	4
κ_{11}/κ_{33}	2.25	2.45

Tabelle 4.2

Mit zunehmender Steigerung der Ladungsträgerkonzentration von $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zeigt sich wie auch bei der Bildung von Mischkristallsystemen eine Zunahme der Anisotropie. Für $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ findet man bei Raumtemperatur folgende Werte [Row95]:

	S_{11}/S_{33}	σ_{11}/σ_{33}	κ_{11}/κ_{33}
Bi_2Te_3	1.02 - 1.07	4.17 - 6.67	2.00 - 2.51
$\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.975}\text{Te}_{0.025})_3$	1.03 - 1.07	4.38 - 6.71	2.15 - 2.41
$\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.95}\text{Te}_{0.05})_3$	1.02 - 1.06	4.29 - 6.56	2.10 - 2.40

Tabelle 4.3

Die Anisotropieverhältnisse übertragen sich direkt auf die thermoelektrische Gütezahl. Deshalb ist der Wert der Gütezahl parallel zur c_{hex} -Achse (cross-plane) um einen Faktor 2 kleiner als in der dazu senkrechten Ebene (in-plane).

Durch den Übergang von Bi_2Te_3 zur quasi-binären Verbindung $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ ändern sich durch Substitutionsdefekte und zusätzlich auftretende Streueffekte (Massenfluktuationsstreuung) die Transporteigenschaften. So reduziert sich die Ladungsträgerbeweglichkeit, was sich in der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Bi_2Se_3 -Gehalt widerspiegelt. Die Abhängigkeit der Transportparameter vom Selengehalt in der Verbindung $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ ist für Raumtemperatur in Abb.4.3, Abb.4.4 und Abb.4.5 dargestellt.

Messungen an Silberjodid dotierten Bi_2Te_3 -Massivmaterial ergeben mit Raumtemperaturwerten des Seebeck-Koeffizienten von $-215 \mu\text{V}/\text{K}$, der elektrischen Leitfähigkeit von $1100 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ und der Wärmeleitfähigkeit von $2.16 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ für die Gütezahl einen relativ hohen Wert von $Z_{11} \cdot T = 0.65$ [Bir58]. Für $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Massivmaterial mit Ladungsträgerkonzentrationswerten von $3.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $5.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und einem Selengehalt größer als 35mol% nimmt der Wert für $Z_{11} \cdot T$ ab. Proben mit einem Selengehalt zwischen 35mol% und 75mol% zeigen einen Wert von $Z_{11} \cdot T = 0.57$. Für $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ wird ein geringerer Wert von $Z_{11} \cdot T = 0.5$ angegeben. Demgegenüber wird für $n\text{-Bi}_2\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{2.8}$ bei optimaler Dotierung ein Wert von $Z_{11} \cdot T = 0.88$ ermittelt [Bir62].

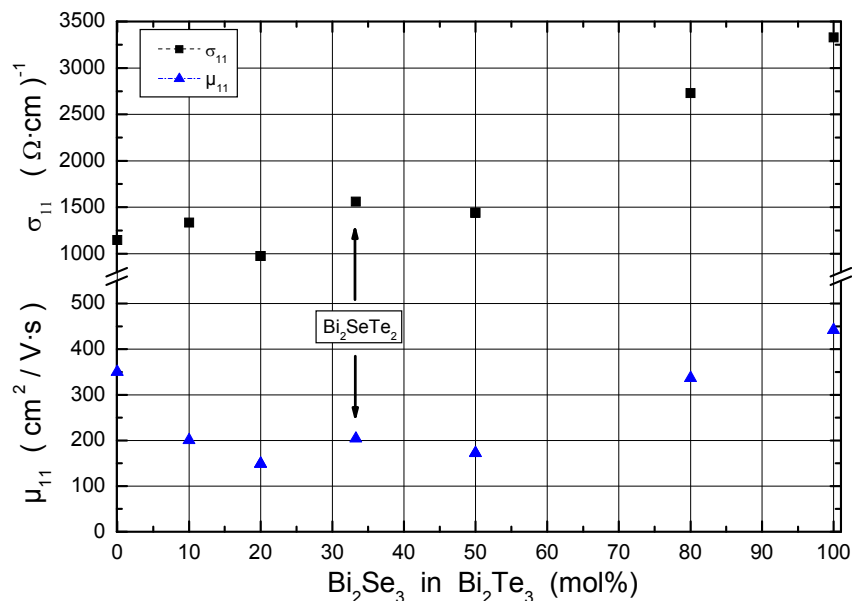


Abbildung 4.3: Elektrische Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ als Funktion des Bi_2Se_3 -Gehaltes, Raumtemperaturdaten aus [Bir58].

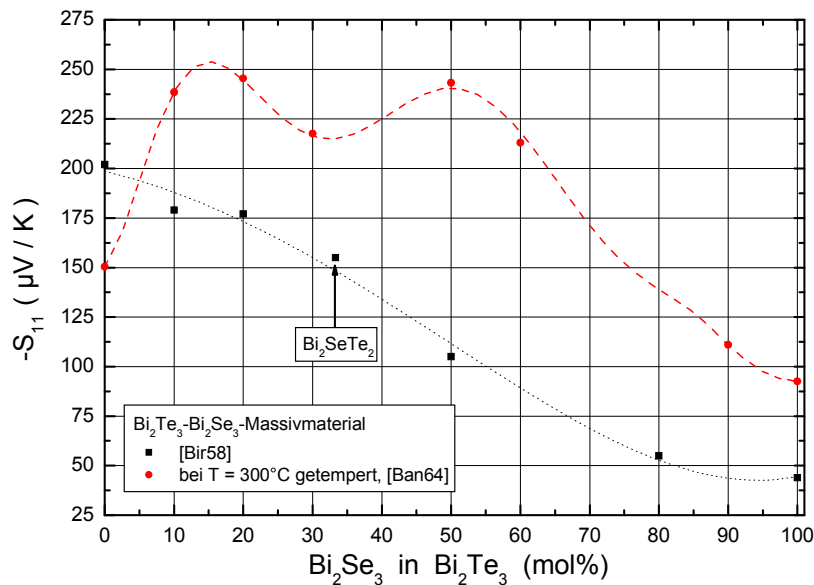


Abbildung 4.4: Seebeck-Koeffizient von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ als Funktion des Bi_2Se_3 -Gehaltes, Raumtemperaturdaten aus [Bir58], [Ban64].

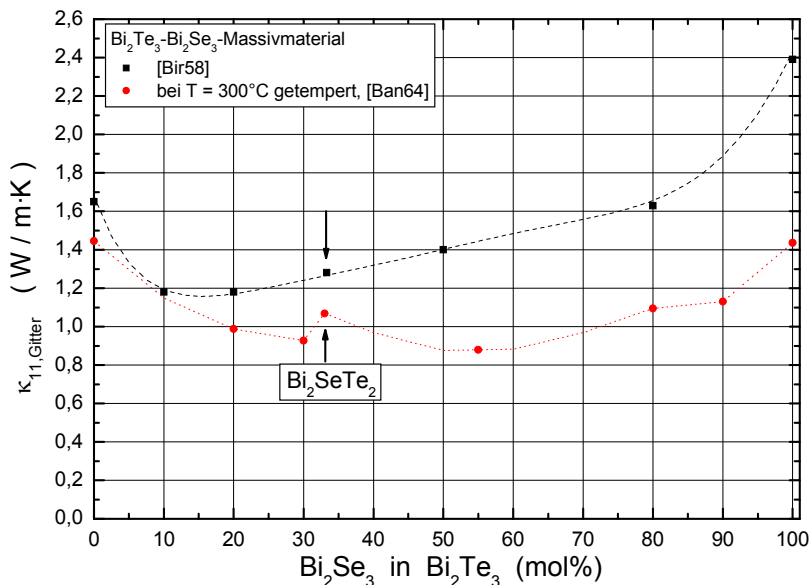


Abbildung 4.5: In-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ als Funktion des Bi_2Se_3 -Gehaltes, Raumtemperaturdaten aus [Bir58], [Ban64].

Das Auftreten lokaler Maxima der elektrischen Leitfähigkeit und der Gitterwärmeleitfähigkeit wird auf eine geordnete Phase im System Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 zurückgeführt [Bir58], [Ros59]. Weitere Untersuchungen in [Ban64], [Nur01] bestätigen diese Annahme. In Bi_2SeTe_3 sind alle Te^2 -Gitterplätze mit Selen und alle Te^1 -Gitterplätze mit Tellur besetzt. Entlang der c_{hex} -Achse zeigen die Lamellen dann die Stapelfolge ... Te^1 - $\text{Te}^1\text{BiSe}^2\text{Te}^1$ - Te^1 In allen anderen Mischungsverhältnissen von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ sind die Selen- und Telluratome in den Te^2 -Lagen (für $x < 0.33$) bzw. den Te^1 -Lagen (für $x > 0.33$) stochastisch verteilt.

4.3 Thermoelektrische Eigenschaften von Schichten

Die Dotierung der in dieser Arbeit untersuchten epitaktisch gewachsenen Schichten erfolgt durch geringfügige Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung [Nur01]. In Abb.4.6, Abb.4.7 und Abb.4.8 sind die senkrecht zur c_{hex} -Achse (in-plane) bei Raumtemperatur gemessenen Transportgrößen im Vergleich zu Messergebnissen von eigendotiertem n- $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Massivmaterial [Row95] als Funktion der Hall-Ladungsträgerkonzentration dargestellt.

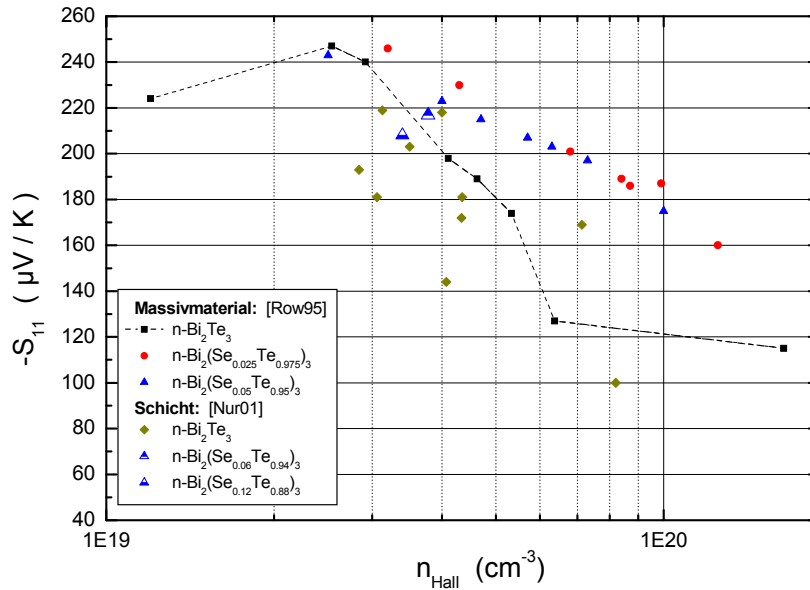


Abbildung 4.6: Raumtemperaturwerte des Seebeck-Koeffizienten epitaktisch gewachsener (111)-Schichten aus $\text{n-Bi}_2\text{Te}_3$ bzw. $\text{n-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ [Nur01] im Vergleich zu Massivmaterialwerten [Row95].

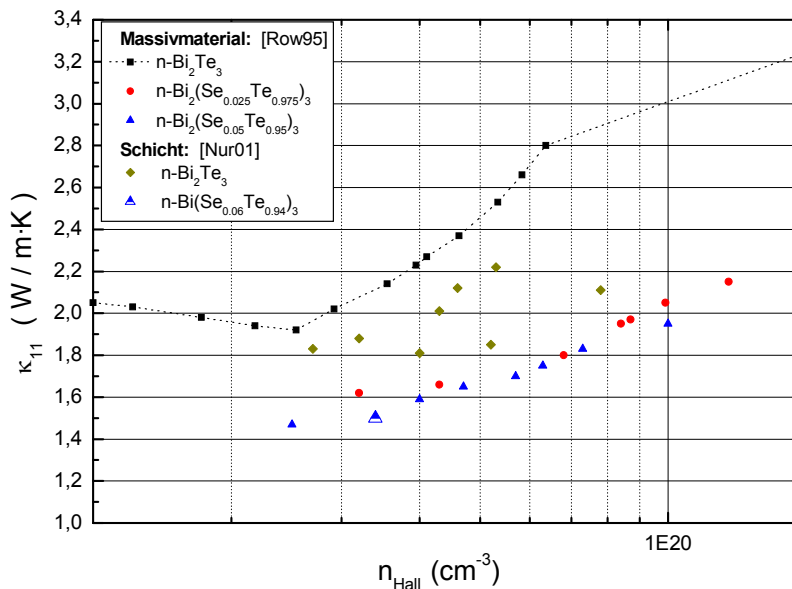


Abbildung 4.7: Raumtemperaturwerte der Wärmeleitfähigkeit von epitaktisch gewachsenen (111)-Schichten aus $\text{n-Bi}_2\text{Te}_3$ bzw. $\text{n-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ [Nur01] im Vergleich zu Massivmaterialwerten [Row95].

Für den Seebeck-Koeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit zeigt sich ein charakteristisches Verhalten. Nach Erreichen eines maximalen bzw. minimalen Wertes bei einer Ladungsträgerkonzentration von $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ändern sich beide Größen kontinuierlich. Mit steigender Konzentration verringert sich der Seebeck-Koeffizient ab und die Wärmeleitfähigkeit nimmt zu. Im Vergleich zu Bi_2Te_3 zeigt das quasi-binäre Materialsystem bei gleicher Ladungsträgerkonzentration einen größeren Seebeck-Koeffizienten, was sich auch bei den Bleisalzverbindungen wieder findet. Für Bi_2Te_3 -Massivmaterial nimmt die Wärmeleitfähigkeit für Ladungsträgerkonzentrationen größer als $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ kontinuierlich zu. Ein qualitativ gleiches Verhalten zeigen auch die an den Schichten ermittelten Ergebnisse. Das Auftreten eines Minimums in der Wärmeleitfähigkeit von Bi_2Te_3 -Massivmaterial wird durch die mit steigender Ladungsträgerkonzentration auftretenden Substitutionsdefekte erklärt. Die daraus resultierende Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit ist für kleine Ladungsträgerkonzentrationen größer als die Zunahme des elektronischen Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit. Im Gegensatz dazu nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Ladungsträgerkonzentration kontinuierlich zu, siehe Abb.4.8.

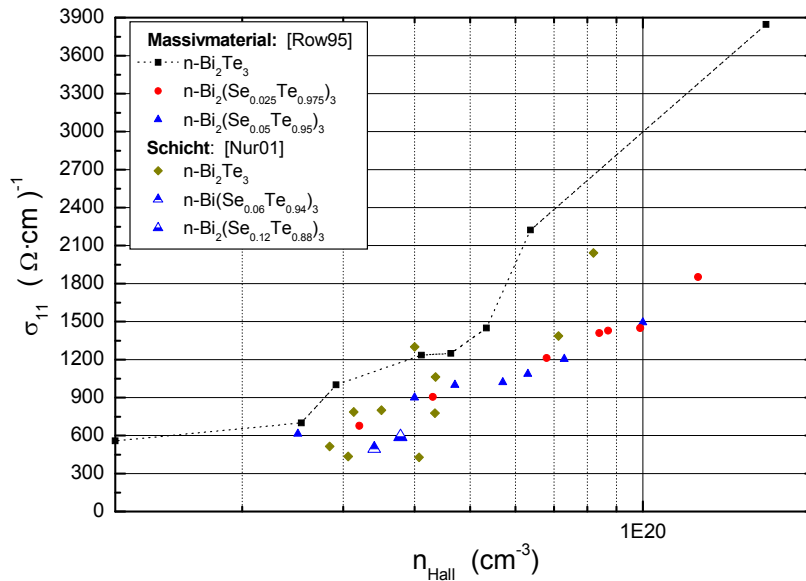


Abbildung 4.8: Raumtemperaturwerte der elektrischen Leitfähigkeit von epitaktisch gewachsenen (111)-Schichten aus $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ bzw. $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ [Nur01] und von Massivmaterial [Row95] als Funktion der Hall-Ladungsträgerkonzentration.

Die in $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ verstärkte Punktdefektstreuung führt zu einer geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit. Der damit reduzierte Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit bewirkt eine zusätzliche Absenkung der Wärmeleitfähigkeit. Bis zu einem Bi_2Se_3 -Gehalt von 10 mol% nimmt die Gitterwärmeleitfähigkeit linear ab und lässt sich folgendermaßen beschreiben [Nur01]:

$$\kappa_{\text{Gitter}}(x) = (1.63 - 0.047 \cdot x) \left(\frac{W}{m \cdot K} \right) \quad (x = 0 \dots 10, x: \text{mol\% } \text{Bi}_2\text{Se}_3 \text{ in } \text{Bi}_2\text{Te}_3) \quad (4-8)$$

Der resultierende Raumtemperaturwert für $Z_{11} \cdot T$ ist in Abb.4.9 dargestellt. Im Werteverlauf für $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Massivmaterial zeigt sich ein scharf ausgeprägtes Maximum im Bereich einer Ladungsträgerkonzentration von $(2 - 3) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Für das Mischkristallsystem verschiebt sich das Maximum der Gütezeiffer zu höheren Ladungsträgerkonzentrationen. Der im Vergleich zu den Massivmaterialwerten kleinere und zu höheren Ladungsträgerkonzentrationen verschobene Maximalwert der Gütezeiffer der $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten wird auf Kristalldefekte und die dadurch reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit zurückgeführt [Nur01].

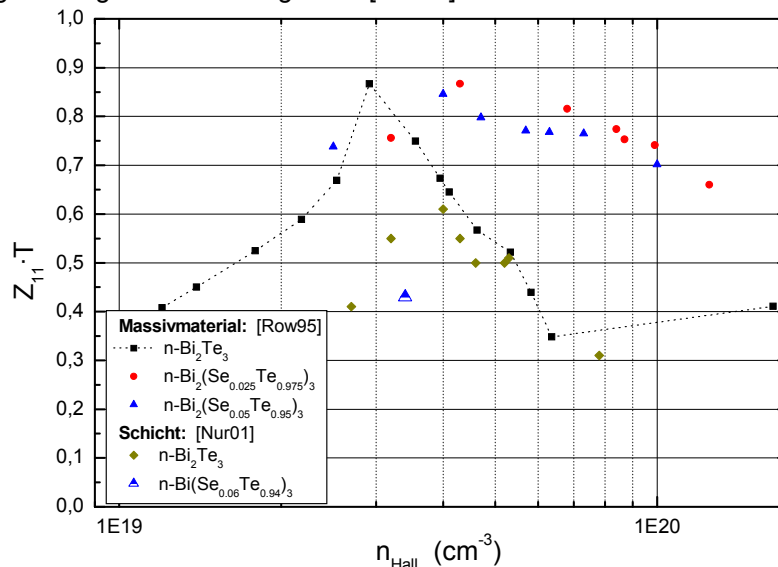


Abbildung 4.9: Raumtemperaturwerte der Größe $Z_{11} \cdot T$ von epitaktisch gewachsenen (111)-Schichten aus $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ und $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ [Nur01] und von Massivmaterial [Row95] als Funktion der Hall-Ladungsträgerkonzentration.

4.3.1 Transporteigenschaften

In Abb.4.10 sind die an zwei n-Bi₂Te₃- und einer Bi₂(Se_{0,12}Te_{0,88})₃-Schicht ermittelte Hall-Beweglichkeiten dargestellt [Nur01]. Für die Temperaturabhängigkeit $\mu_{\text{Hall}} \sim T^{-s}$ beschreiben den Exponenten s werden Werte zwischen 1.55 und 1.8 ermittelt. Dies steht im Einklang mit Massivmaterialmessungen [Gol58], [Säl65], die Werte zwischen 1.63 und 1.72 angeben, was charakteristisch für akustische Ladungsträgerstreuung ist. Für das quasi-binäre Mischkristallsystem wird eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit und eine schwächere Temperaturabhängigkeit festgestellt. Die Selen-Atome wirken als neutrale Störstellen, die zu einer zusätzlichen Ladungsträgerstreuung führen [Bir62].

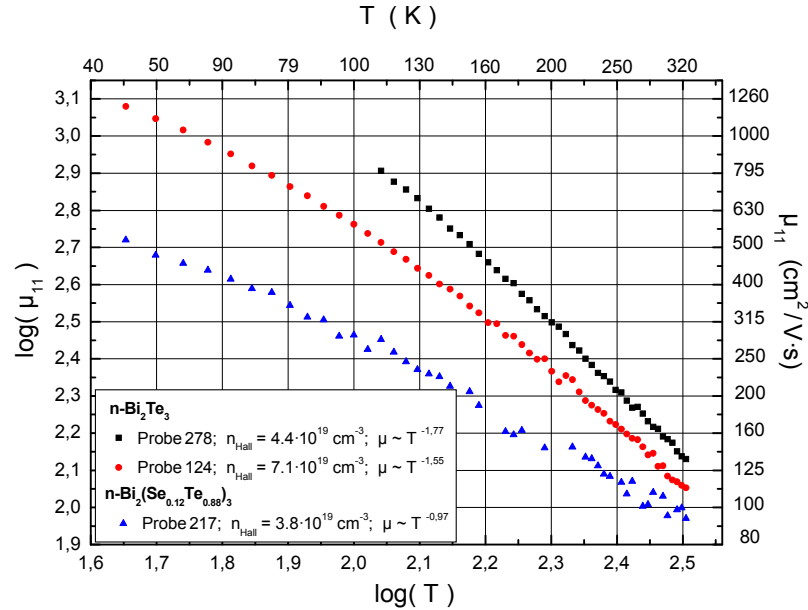


Abbildung 4.10: Doppellogarithmischer Auftrag der Hall-Beweglichkeit zweier n-Bi₂Te₃-Schichten und einer n-Bi₂(Se_{0,12}Te_{0,88})₃-Schicht nach Daten aus [Nur01]. Die Probennummer, die Hall-Ladungsträgerkonzentration und die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit sind für Raumtemperatur angegeben.

Die untersuchten n-Bi₂Te₃-Schichten zeigen in ihren Transportgrößen Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit die für Massivmaterialien charakteristischen Eigenschaften. Für zwei Temperaturen sind die Werte des Seebeck-Koeffizienten [Nur01] im Vergleich zu Literaturwerten von Massivmaterial als Funktion der elektrischen Leitfähigkeit in Abb.4.11 und Abb.4.12 dargestellt.

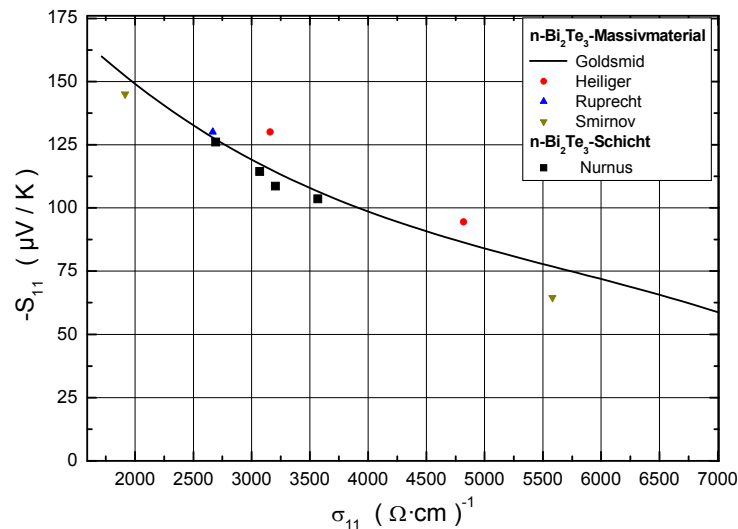


Abbildung 4.11: Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der elektrischen Leitfähigkeit für eine Temperatur von 150 K. Zum Vergleich der an n-Bi₂Te₃-Schichten ermittelten Werte [Nur01] sind Ergebnisse von Messungen an Massivmaterial aus [Gol58], [Heil80], [Rup64], [Smi70] dargestellt.

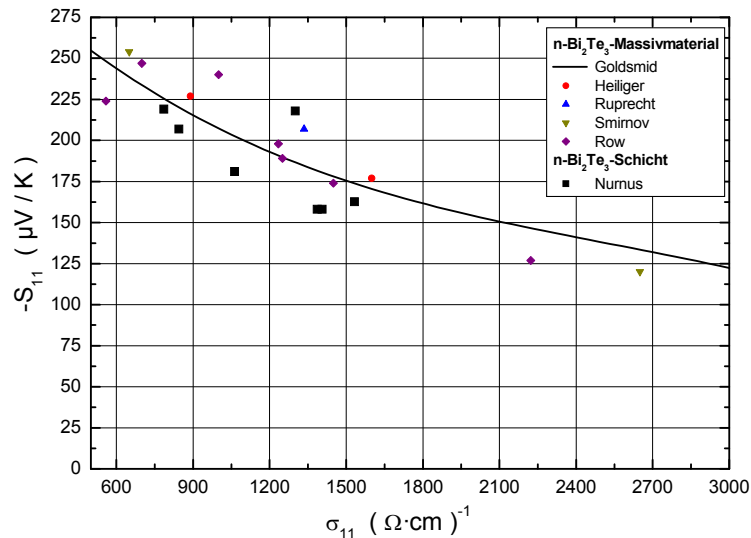


Abbildung 4.12: Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der elektrischen Leitfähigkeit für Raumtemperatur. Zum Vergleich der an n-Bi₂Te₃-Schichten ermittelten Werte [Nur01] sind Massivmaterialdaten aus [Gol58], [Heil80], [Rup64], [Smi70], [Row95] angegeben.

Für die bei einer Temperatur von 150 K aufgenommenen Messdaten lässt sich eine Übereinstimmung der ermittelten Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der elektrischen Leitfähigkeit mit den Ergebnissen von Massivmaterial feststellen. Der an Schichten bei Raumtemperatur gemessene Seebeck-Koeffizient ist um maximal 13% geringer im Vergleich zu Massivmaterial. Für Schichten mit Hall-Ladungsträgerkonzentrationen kleiner als $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ wird für Raumtemperatur eine nahezu konstante Ladungsträgerbeweglichkeit von $150 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ festgestellt [Nur01]. Diese ist bis zu 30% kleiner gegenüber Massivmaterial. In der in Abb.4.12 dargestellten Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten kommt es deshalb zu einer Verschiebung der Messwerte der n-Bi₂Te₃-Schichten relativ zu den Massivmaterialdaten.

4.3.2 Fermi-Energie

Aufgrund fehlender Messungen des Magnetowiderstandes der hier untersuchten Proben lässt sich der Wert des Strukturparameters nicht ermitteln. Für Bi₂Te₃-Massivmaterial zeigt sich für den Seebeck-Koeffizienten nur eine geringe Anisotropie, siehe Tabelle 4.1. Mit der Annahme, dass diese Eigenschaft auch für die Bi₂Te₃-Schichten zutrifft, lässt sich aus der Analyse des Seebeck-Koeffizienten die Fermi-Energie bestimmen. Dies erfolgt sowohl für das parabolische als auch das nicht-parabolische Bandmodell, Gl.1-38.c bzw. Gl.3-10, mit der Voraussetzung der Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen und eines Einband-Modells.

Zur Kontrolle der ermittelten Raumtemperaturwerte dient der folgende Vergleich. Nach Gl.4-4 wird nach dem Standard- bzw. dem Kane-Modell für den Bereich der Hall-Ladungsträgerkonzentration $(1 - 10) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ die Fermi-Energie für Raumtemperatur bestimmt. Für die Zustandsdichtemasse wird ein Wert von $0.58 \cdot m_0$, die Vielfachheit $M = 3$ und für die Bandlücke 150 meV [Nur01] angesetzt. Die aus der Analyse des Raumtemperaturmesswertes des Seebeck-Koeffizienten bestimmte Fermi-Energie wird gegen die Hall-Ladungsträgerkonzentration der Probe aufgetragen. In Abb.4.13 sind die aus der Hall-Ladungsträgerkonzentration und des Seebeck-Koeffizienten ermittelten Werte der Fermi-Energie dargestellt.

Obwohl für den Faktor $R_H \cdot B_{\perp}$ (äquivalent hier die Vielfachheit) nur ein genäherter Wert verwendet wird, stimmen die nach dem Kane-Modell aus den Seebeck-Koeffizienten ermittelten Fermi-Energien mit den aus der Hall-Ladungsträgerkonzentration berechneten Werten relativ gut überein. Die nach dem Standardmodell ermittelten Fermi-Energiewerte sind größer und zeigen stärkere Abweichungen.

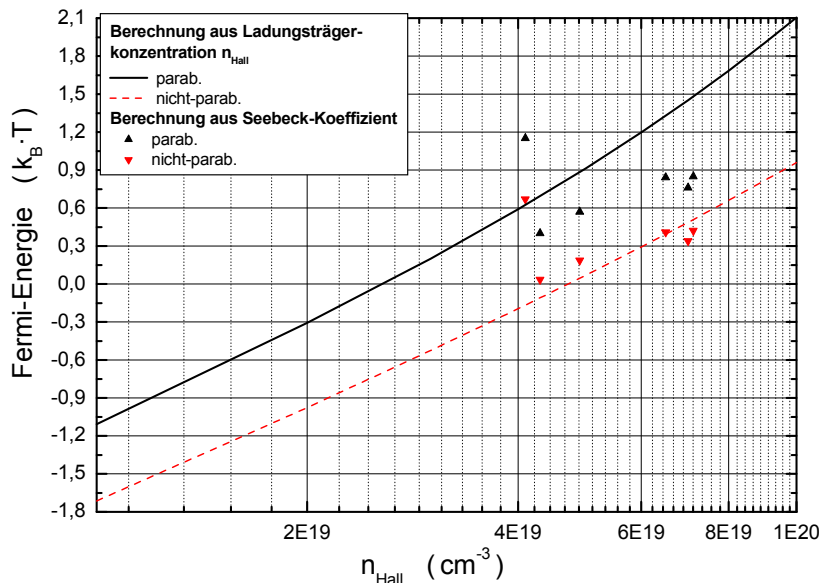


Abbildung 4.13: Vergleich der mit unterschiedlichen Methoden berechneten Raumtemperaturwerte der Fermi-Energie von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Die Kurven ergeben sich aus der Auswertung der Ladungsträgerkonzentration mit Gl.4-5. Der aus der Analyse des Seebeck-Koeffizienten ermittelte Wert der Fermi-Energie ist gegen die Ladungsträgerkonzentration n_{Hall} der jeweiligen Probe aufgetragen.

Die Bestimmung des Temperaturgangs der Fermi-Energie erfolgt durch Auswertung des gemessenen Seebeck-Koeffizienten, Abb.4.14. Anhand des Temperaturverlaufs des Seebeck-Koeffizienten der $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Probe erkennt man, dass der Übergang von der Störstellenleitung in die Eigenleitung bei Raumtemperatur einsetzt.

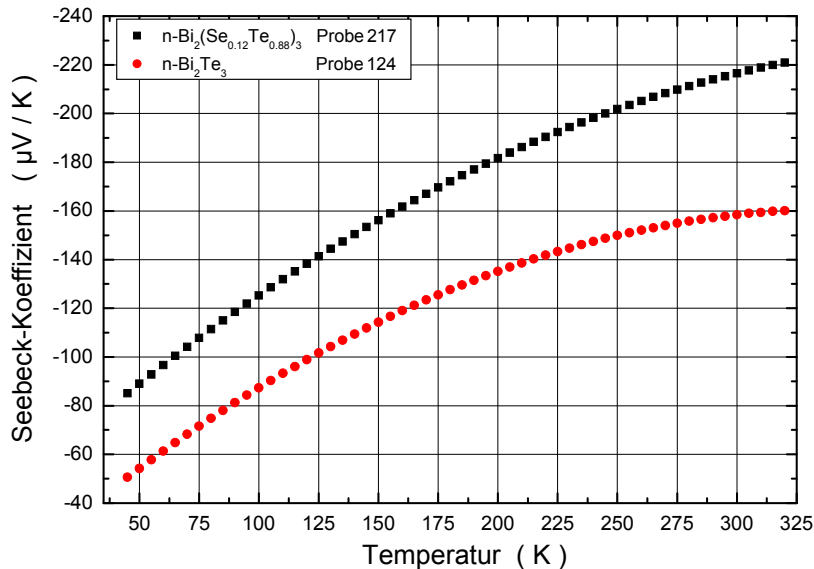


Abbildung 4.14: Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten der $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Probe 217 und der $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Probe 124 nach [Nur01].

Die aus dem Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten der $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Probe 124 ermittelte Fermi-Energie ist für beide Bandmodellbetrachtungen in Abb.4.15 als Funktion der Temperatur dargestellt. Für beide Bandmodellauswertungen zeigt sich eine Abnahme der Fermi-Energie mit steigender Temperatur. Die geringeren Werte für die Auswertung gemäß dem nicht-parabolischen Bandmodell, stimmen mit Abb.3.5 überein und ergeben sich aufgrund der Korrekturterme für $\beta \neq 0$. Zur Kontrolle wird mit den Fermi-Energiewerten der Temperaturgang der Ladungsträgerkonzentration nach Gl.4-4 berechnet und mit dem gemessenen Temperaturgang der Hall-Ladungsträgerkonzentration verglichen, Abb.4.16.

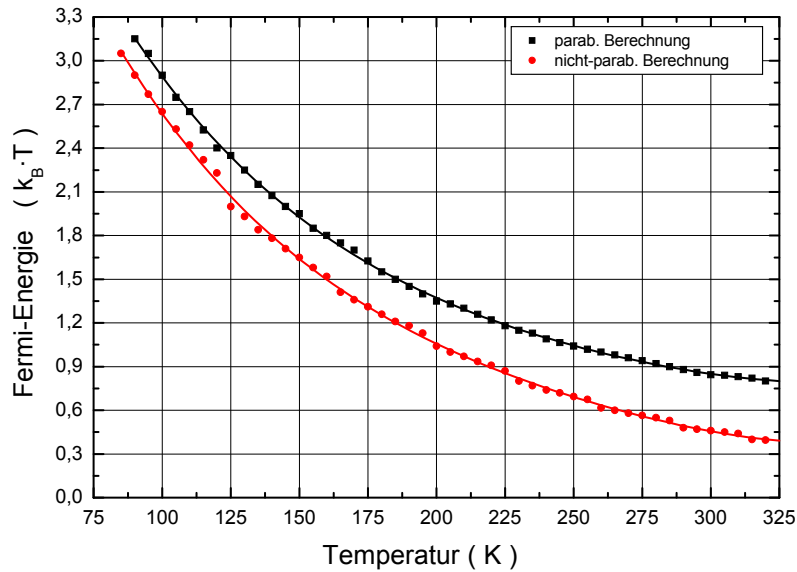


Abbildung 4.15: Temperaturgang der ermittelten Fermi-Energie, bestimmt aus den Messwerten des Seebeck-Koeffizienten der n-Bi₂Te₃-Probe 124.

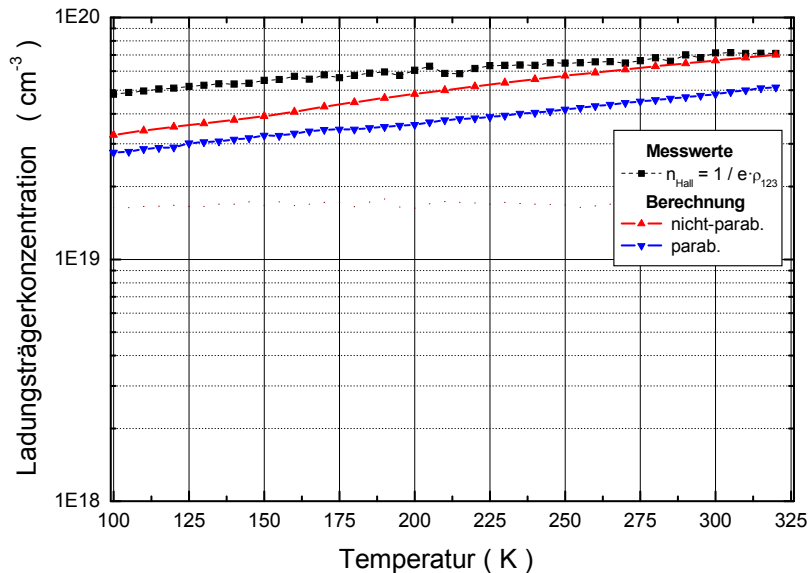


Abbildung 4.16: Temperaturgang der Hall-Ladungsträgerkonzentration der n-Bi₂Te₃-Probe 124 im Vergleich zur Berechnung für beide Bandmodellbetrachtungen mit den aus den Messwerten des Seebeck-Koeffizienten ermittelten Fermi-Energiewerten.

Die für beide Modellvorstellungen berechneten Ladungsträgerkonzentrationen sind für tiefere Temperaturen zu klein. Oberhalb 250 K liegen die nach dem nicht-parabolischen Bandmodell berechneten Konzentrationswerte nur geringfügig unter den experimentell bestimmten Werten. Die Berechnung gemäß dem parabolischen Bandmodell liefert über den gesamten Temperaturbereich zu kleine Werte. Die Ursache für die Abweichung vor allem im unteren Temperaturbereich, lässt sich nicht eindeutig klären. In [Kut84] wird die Gültigkeit der Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen im Temperaturbereich um 77 K auf Werte bis maximal $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eingeschränkt. Für höhere Ladungsträgerkonzentrationen wird ein abnehmender Streuparameterwert und ein steigender Wert für die Zustandsdichtemasse berechnet, was mit der Besetzung eines weiteren Bandes interpretiert wird. Diese erfolgt nach [Lan83] für Fermi-Energien oberhalb 20 meV. Aus Abb.4.15 wird deutlich, dass für die Auswertung nach dem parabolischen Bandmodell das Fermi-Energieniveau für Raumtemperatur bei ca. 22 meV liegt. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Fermi-Energieniveau zu höheren Energien und nimmt bei 100 K einen Wert von 25 meV an. Die Besetzung eines weiteren Bandes könnte die zu klein berechnete Ladungsträgerkonzentration erklären.

Für das quasi-binäre Mischkristallsystem werden die an der n-Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Probe 217 ermittelten Transportgrößen analysiert. Wie vorher wird aus dem Seebeck-Koeffizienten, Abb.4.14, der Temperaturgang der Fermi-Energie bestimmt.

Messungen an n-Bi₂(Se_{0.05}Te_{0.95})₃-Massivmaterial mit einer Ladungsträgerkonzentrationen von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zeigen für den betrachteten Temperaturbereich ähnlich hohe Werte des Seebeck-Koeffizienten [Kai89]. Aus der Analyse der Transportmessungen ergibt sich, dass im Raumtemperaturbereich die Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen dominiert. Mit abnehmender Temperatur ändert sich der Streumechanismus und der Streuparameter nimmt kontinuierlich von -0.55 für Raumtemperatur auf -0.7 bei 100 K ab [Kai89].

Der mit einem konstanten Streuparameter bestimmte Temperaturgang der Fermi-Energie der Probe 217 ist in Abb.4.17 dargestellt. Für das parabolische Bandmodell ist die Auswertung für zwei Streuparameterwerte gezeigt. Die Auswertung nach dem nicht-parabolischen Bandmodell erfolgt für die Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen mit dem Raumtemperaturwert der Bandlücke von 215 meV [Nur01]. Für die temperaturunabhängig angesetzte Zustandsdichtemasse wird ein Wert von $0.85 \cdot m_0$ benutzt entsprechend der Annahme, dass mit ansteigender Bandlücke die effektive Zustandsdichtemasse zunimmt. Im Tieftemperaturbereich und dem hier vorliegenden Konzentrationswert von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ wird in [Kut84] für einen Streuparameterwert von $p = -0.8$ der gleiche Wert ermittelt.

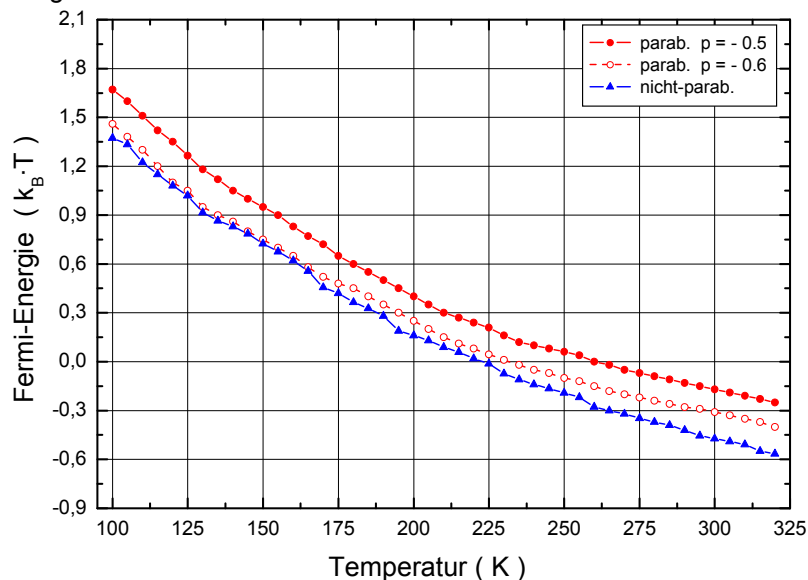


Abbildung 4.17: Temperaturgang der Fermi-Energie, ermittelt aus den Messwerten des Seebeck-Koeffizienten der n-Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Probe 217 für beide Bandmodellbetrachtungen. Die in der Auswertung verwendeten Streuparameterwerte p sind angegeben.

Gegenüber der Auswertung der n-Bi₂Te₃-Probe 124 ist der Temperaturgang der Fermi-Energie zu kleineren Werten hin verschoben. Im unteren Temperaturbereich verläuft das Fermi-Energie-niveau oberhalb der Leitungsbandkante und verschiebt sich mit zunehmender Temperatur in die Bandlücke hinein. Der nach dem nicht-parabolischen Bandmodell berechnete Temperaturgang stimmt oberhalb 125 K mit dem für n-Bi₂(Se_{0.05}Te_{0.95})₃ ermittelten in [Kai89] überein.

Der mit der Fermi-Energie bestimmte Temperaturgang der Ladungsträgerkonzentration, analog zu den Rechnungen zur Bi₂Te₃-Probe 124, ist in Abb.4.18 dargestellt. Im Gegensatz zu [Kai89], wo ein temperaturabhängiger Strukturfaktor mit Werten zwischen 0.52 und 0.41 ermittelt wird, weisen die hier mit konstantem Strukturfaktor (und $M = 3$) durchgeführten Berechnungen eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Temperaturgang auf. Für den mit parabolischem Bandansatz und Streuparameterwert $p = -0.6$ berechneten Temperaturgang lässt sich über den gesamten Temperaturbereich eine Übereinstimmung mit dem gemessenen Konzentrationsverlauf feststellen. Der nach dem nicht-parabolischen Bandmodell berechnete Verlauf der Ladungsträgerkonzentration hat ca. 30% größere Werte und zeigt erst für tiefere Temperaturen eine Übereinstimmung mit den Messdaten.

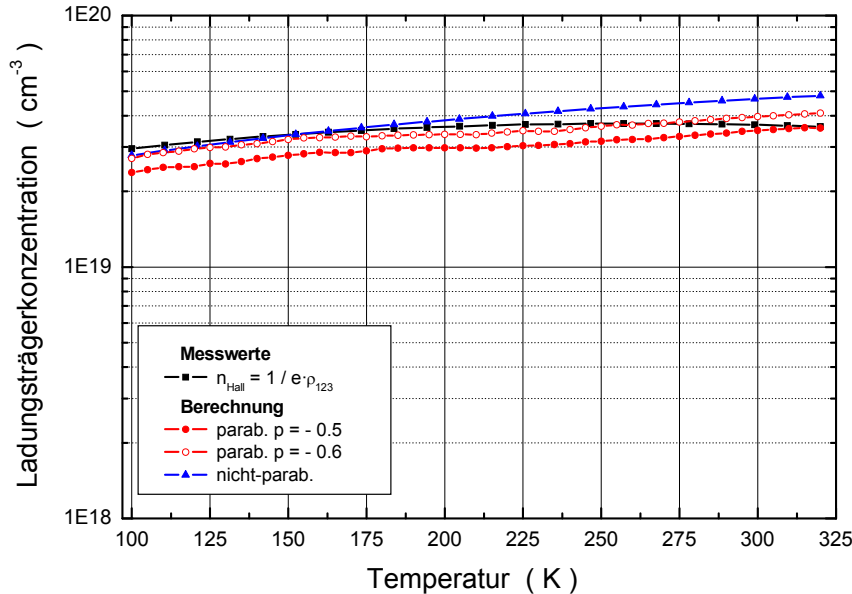


Abbildung 4.18: Temperaturgang der Hall-Ladungsträgerkonzentration der Probe 217. Im Vergleich dazu die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration nach Gl.4-5 für beide Bandmodelle unter Verwendung der aus den Messwerten des Seebeck-Koeffizienten bestimmten Fermi-Energie.

4.4 Transporteigenschaften von n-Bi₂Te₃ / Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃-Übergitterstrukturen

Zur Untersuchung der thermoelektrischen Effektivität wurden von Nurnus epitaktisch auf (111)-BaF₂-Substrat gewachsene n-Bi₂Te₃ / Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃-Übergitter hergestellt und charakterisiert. Bei diesen handelt es sich um symmetrische Übergitter, bei denen die Einzellagen die gleiche Dicke besitzen. Zur Herstellung und strukturellen Charakterisierung siehe [Nur01]. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Bandlücken von Bi₂Te₃ (150 meV) und Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃ (215 meV) sowie den hohen Ladungsträgerkonzentrationen wird von keinem Ladungsträger-Confinement ausgegangen. Im Weiteren wird für die Ladungsträgerkonzentration der Wert n_{Hall} angegeben. Die Reproduzierbarkeit der Eigendotierung zeigt sich anhand der Ladungsträgerkonzentration der SL 237 und der SL 238, Abb.4.19.

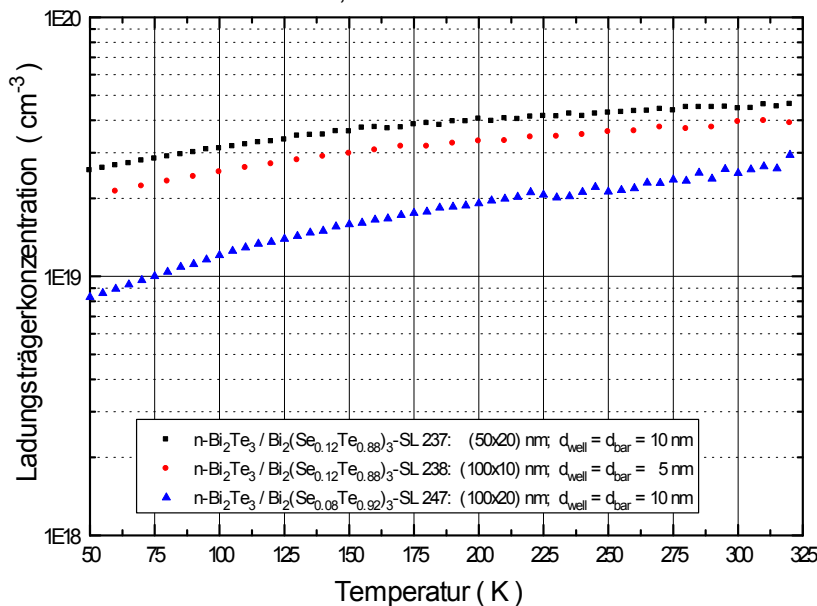


Abbildung 4.19: Temperaturgang der Ladungsträgerkonzentration von n-Bi₂Te₃ / Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃-Übergitter unterschiedlicher Periode [Nur01].

Die Untersuchung der Ladungsträgerbeweglichkeit ergibt nur eine geringe Abhängigkeit von der Periode. So ist für ein Übergitter mit der maximalen Periode von 40 nm und einer Ladungsträgerkonzentration von $5.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ die Beweglichkeit mit $122 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ um ca. 25% kleiner gegenüber einer vergleichbar hoch dotierten n-Bi₂Te₃-Schicht, Abb.4.10. Die SL238 mit gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung aber kleinerer Periode von 10 nm hat eine um ca.40% kleinere Ladungsträgerbeweglichkeit. Insgesamt zeigt sich, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit der Übergitter mit dem Modell eines Schichtstapels durch die Eigenschaften der Einzelkomponenten beschrieben werden kann [Nur01].

In Abb.4.20 bzw. Abb.4.21 ist der senkrecht zur c-Achse gemessene Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des Seebeck-Koeffizienten dargestellt. Die schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃ im Vergleich zu Bi₂Te₂ bewirkt, dass oberhalb 250 K die elektrischen Leitfähigkeit der Übergitter nur gering variiert.

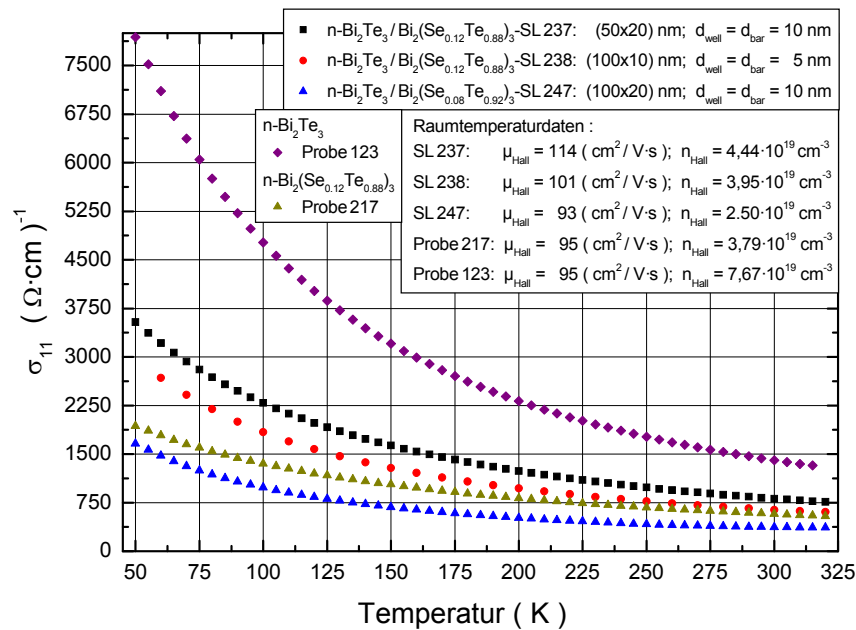


Abbildung 4.20: Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener n-Bi₂Te₃-Übergitterstrukturen im Vergleich zu einer n-Bi₂Te₃- und einer n-Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Schicht. Die Raumtemperaturwerte der Ladungsträgerbeweglichkeit, der Ladungsträgerkonzentration sowie die Anzahl der Perioden, die Periode und die Einzelschichtdicke sind angegeben, Werte aus [Nur01].

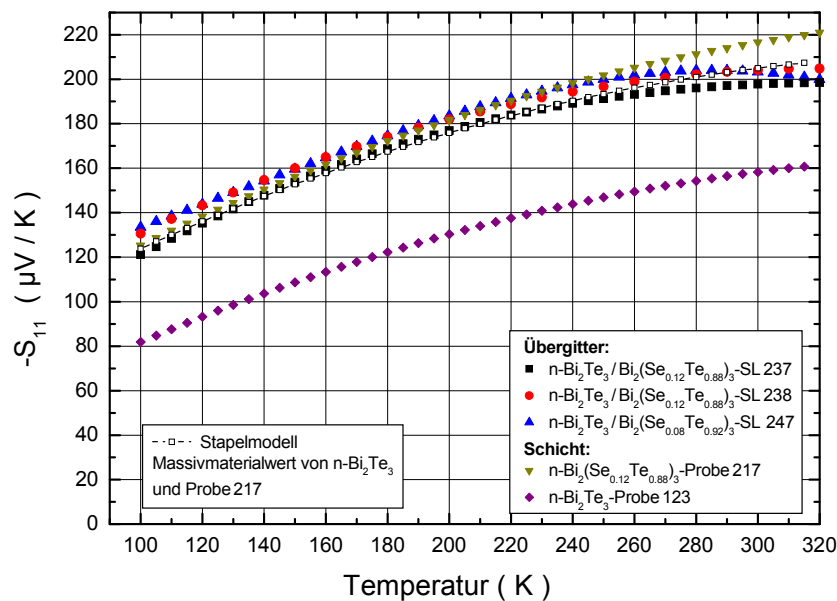


Abbildung 4.21: Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten der in der Legende angegebenen n-Bi₂Te₃-Übergitterstrukturen im Vergleich zu den an einer n-Bi₂Te₃- und einer n-Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Schicht gemessenen Werten [Nur01].

Im Temperaturgang des Seebeck-Koeffizienten zeigt sich oberhalb 250 K eine Abnahme der Steigung, was auf den Übergang von Störstellenleitung zu Eigenleitung hinweist. Analog dem Verhalten der $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Schichten bildet sich im Raumtemperaturbereich ein Maximalwert aus, der mit steigender Ladungsträgerkonzentration abnimmt und sich zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Raumtemperaturwerte sind um maximal 10% gegenüber dem an der $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schicht ermittelten Wert reduziert. An vergleichbar hoch dotierten $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten, Abb.4.6, werden Seebeck-Koeffizienten von $-190 \mu\text{V}/\text{K}$ gemessen. Der für die Übergitter gemessene Temperaturgang zeigt geringfügig höhere Werte im Vergleich zur Berechnung nach dem Stapelmodell ($n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Massivmaterial und Probe 217). Der aus den Messdaten resultierende Temperaturgang des Leistungsfaktors ist in Abb.4.22 dargestellt.

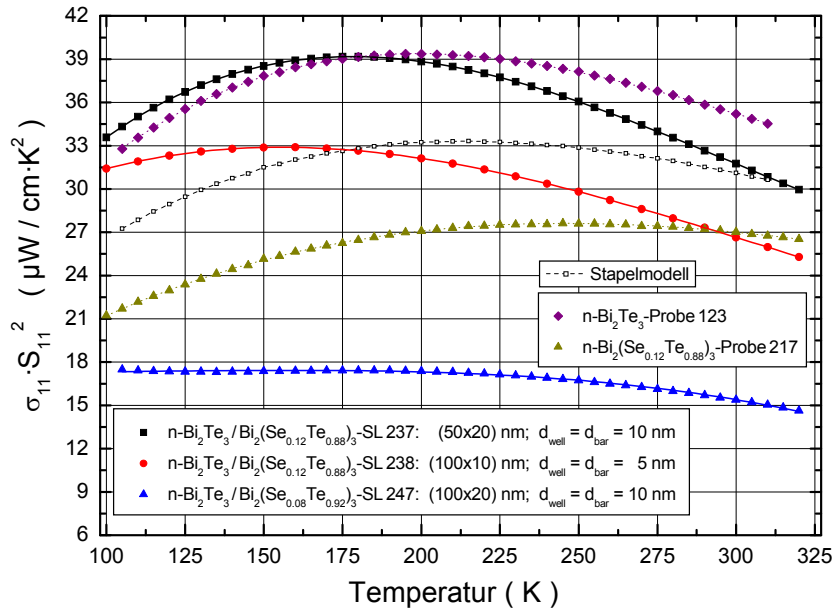


Abbildung 4.22: Temperaturgang des Leistungsfaktors verschiedener $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Übergitterstrukturen im Vergleich zu dem einer $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schicht und einer $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schicht [Nur01].

Abhängig vom Wert der Periode lässt sich ein weitgehend übereinstimmendes Temperaturverhalten des Leistungsfaktors der Übergitter mit dem der Schichten feststellen. Der Temperaturgang des Leistungsfaktors für das mit einer Periode von 20 nm und $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Lagen hergestellte SL 237 zeigt wie bei dem der $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schicht im Temperaturbereich von 175 K einen Maximalwert von $39 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$. Im Raumtemperaturbereich sind die Werte des Übergitters um maximal 11% geringer. Die Verringerung der Periode auf 10 nm führt bei der SL 238 zu einer Verschiebung des Maximalwertes um ca. 25 K zu tieferen Temperaturen und einer Reduzierung des Leistungsfaktors um durchschnittlich 15% für den Temperaturbereich oberhalb 140 K. Dies lässt sich einerseits durch die um 12% geringere Ladungsträgerbeweglichkeit, andererseits durch die um ca. 20% geringere Ladungsträgerkonzentration und die damit veränderte Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zur SL 237 erklären. Im Raumtemperaturbereich entsprechen die Werte des Leistungsfaktors denen der $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schicht. Eine deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit zeigt sich im Verlauf des Leistungsfaktors der mit geringerem Selengehalt und einer 20 nm Periode hergestellten SL 247. Ursache dieser Abschwächung ist die stärkere Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration mit abnehmender Temperatur, Abb.4.19. Unterhalb 225 K stellt sich mit $18 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ ein nahezu konstanter Leistungsfaktor ein, der gegenüber der SL 237 um durchschnittlich einen Faktor 2 kleiner ist. Oberhalb 250 K nimmt der Leistungsfaktor mit steigender Temperatur ab und ist mit Werten bei $16 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ um fast einen Faktor 2 kleiner im Vergleich zur $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schicht. Der mit den Werten der beiden Schichten nach dem Stapelmodell berechnete Temperaturgang des Leistungsfaktors wird von dem der SL 237 über einen weiten Temperaturbereich um 15-20 %

übertroffen. Übergitter, die auf Basis von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ und $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ hergestellt werden, zeigen bei geeigneter Wahl der Periode, hier 20 nm, und Dotierung einen Leistungsfaktor, der den von Schichten der Ausgangsmaterialien übertrifft bzw. gleich ist. Eine Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl $Z_{3D} = S^2 \cdot \sigma / \kappa$ dieser Übergitter gegenüber den an $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ - und $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schichten ermittelten Werten ist möglich, wenn die Wärmeleitfähigkeit reduziert ist. Raumtemperaturmessungen der Wärmeleitfähigkeit an diesen Übergittern ergeben eine Reduzierung von bis zu 17% im Vergleich zu äquivalentem Massivmaterial [Nur01]. Die in dieser Arbeit für den Temperaturbereich von 240 K bis 360 K ermittelten Wärmeleitfähigkeiten von Schichten und Übergittern werden in Kapitel 6.4 vorgestellt.

4.4.1 Gütezahl

Der mit den Messwerten berechnete Raumtemperaturwert der 3D-Gütezahl ist in Abb.4.23 dargestellt. Die für die $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten ermittelten Werte sind gegenüber Massivmaterial aufgrund der bis zu 30% geringeren elektrischen Leitfähigkeit reduziert. Der von Nurnus für die Schichten ermittelte Maximalwert von $Z_{3D} \cdot T = 0.61$ stellt sich bei einer elektrischen Leitfähigkeit von $945 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ein. Bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit unterscheidet sich der Seebeck-Koeffizient von Bi_2Te_3 - und von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Massivmaterial ($x < 0.06$) um maximal 10% [Row95]. Aufgrund der reduzierten Wärmeleitfähigkeit hat $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ die höhere Gütezahl. Ein analoges Verhalten wird für die Schichten festgestellt. Für die $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Probe 217 wird in dieser Arbeit ein Wert von 0.54 bestimmt, der um ca. 15% unter dem Massivmaterialwert liegt, siehe Abb.4.24.

Bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit lässt sich für die Übergitter im Vergleich zu Bi_2Te_3 -Massivmaterialwert eine Erhöhung der Gütezahl feststellen. Für die Übergitter wird von Nurnus an der $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.06}\text{Te}_{0.94})_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -SL 340 mit einer Periode von 12 nm der größte Wert der Gütezahl mit $Z_{3D} \cdot T = 0.75$ für Raumtemperatur bestimmt. Im Vergleich zu den $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Schichten ist die Gütezahl um mindestens 25% größer und entspricht nahezu dem Wert von $Z_{3D} \cdot T = 0.73$, der sich nach dem Stapelmodell aus den Massivmaterialwerten ergibt, $Z_{3D} \cdot T = 0.82$ für $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.05}\text{Te}_{0.95})_3$, Abb.4.9 und $Z_{3D} \cdot T = 0.64$ für $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$, Abb.4.24.

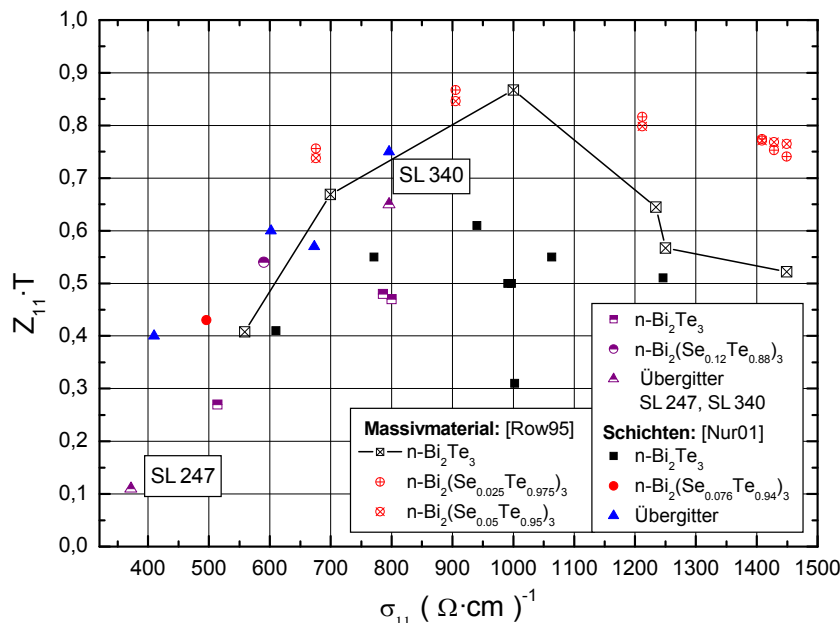


Abbildung 4.23: Vergleich der an $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Schichten und Übergittern ermittelten Raumtemperaturwerte der Gütezahl $Z_{11} \cdot T$ mit Massivmaterialdaten [Row95].

Der Temperaturbereich, in dem die Gütezahl von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Massivmaterial ihren Maximalwert annimmt wird durch den Selen-Gehalt und die Dotierung bestimmt [Row06]. Für einige Übergitter wird eine veränderte Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit - geprägt durch

eine abnehmende Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Temperatur, siehe Kapitel 6.3, Kapitel 6.4 - im Vergleich zu $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Massivmaterial festgestellt. Damit ändert sich aber auch die Temperaturabhängigkeit der Gütezahl. Für den untersuchten Temperaturbereich nimmt die Gütezahl der SL 247 mit einer Periode von 20 nm, siehe Abb.4.24, mit steigender Temperatur ab. Dem gegenüber zeigt sich ein ansteigender Wert der Gütezahl der $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schicht 217 mit einem Maximalwert bei 330 K.

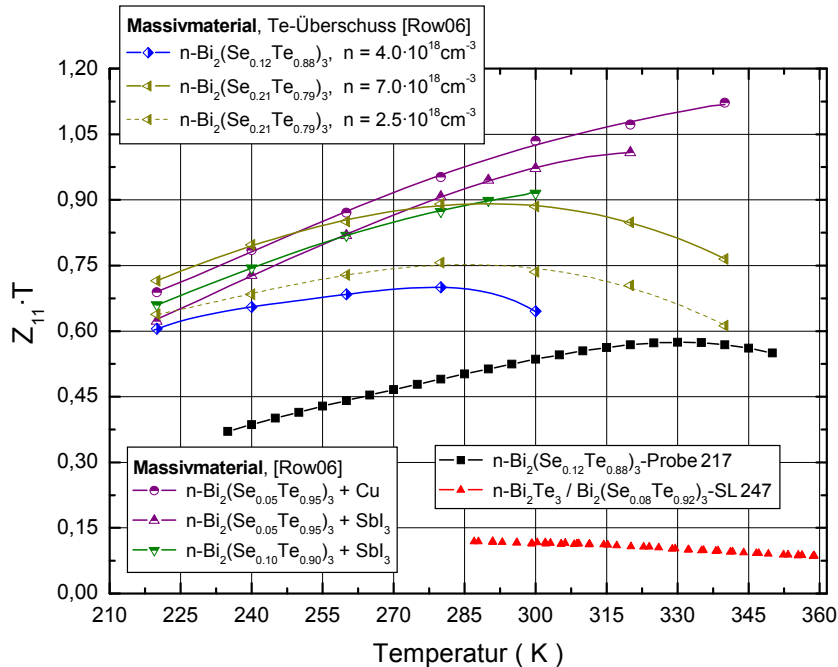


Abbildung 4.24: Temperaturgang der Gütezahl $Z_{11} \cdot T$ einer $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.08}\text{Te}_{0.92})_3$ -Schicht und einer Übergitterstruktur im Vergleich zu unterschiedlich dotiertem Massivmaterial [Row06].

5 Modelle zur Beschreibung der Gitterwärmeleitfähigkeit

5.1 Wärmekapazität

Ein in einem Kristallgitter gebundenes Atom hat drei Bewegungsfreiheitsgrade, einen für jede Raumrichtung. Damit gibt es pro Atom einen longitudinalen und zwei transversale Schwingungszustände. Ein Kristallgitter mit N Elementarzellen und s Atomen pro Elementarzelle hat $3 \cdot s \cdot N$ Schwingungsfreiheitsgrade. Das Phononenspektrum $\omega(\vec{q})$ besteht aus 3 akustischen und $3 \cdot (s-1)$ optischen Zweigen.

Aufgrund der Translationsinvarianz des Gitters lassen sich die Werte des Wellenvektors \vec{q} auf den Bereich der ersten Brillouinzone einschränken. Für eine würfelförmige Probe der Kantenlänge L und N kubischen Elementarzellen der Gitterkonstanten a gilt:

$$\vec{q} = \frac{2 \cdot \pi}{a} \left(\frac{n_x}{M} \cdot \hat{x} + \frac{n_y}{M} \cdot \hat{y} + \frac{n_z}{M} \cdot \hat{z} \right) \quad \text{mit } n_x, n_y, n_z \in (0, 1, \dots, M-1) \quad (5-1)$$

Insgesamt gibt es $N = M^3$ verschiedene Wellenvektoren in der ersten Brillouin-Zone. Mit Vergrößerung der Probenlänge nimmt die Anzahl der Elementarzellen zu und damit auch die Anzahl der erlaubten Werte für den Wellenvektor.

Mit dem Ansatz unabhängiger harmonischer Oszillatoren ergibt sich die zu gegebener Temperatur in Gitterschwingungen befindliche Gesamtenergie U aus der Summation aller $3 \cdot s$ Phononenzweige mit den jeweiligen zugehörigen N verschiedenen Schwingungsmoden. Die Gesamtenergie berechnet sich mit der getrennten Darstellung der Summation über die akustischen und die optischen Phononenzweige gemäß:

$$U = \sum_{j=1}^3 \sum_{\vec{q}} N_0 \cdot \hbar \cdot \omega_j(\vec{q}) + \sum_{j=4}^{3s} \sum_{\vec{q}} N_0 \cdot \hbar \cdot \omega_j(\vec{q}) \quad (5-2)$$

Die mittlere Besetzung der Schwingungsmode $\omega_j(\vec{q})$ ist durch die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion gegeben:

$$N_0 = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega_j(\vec{q})}{k_B \cdot T}} - 1} \quad (5-3)$$

Die Frequenzen der optischen Schwingungen lassen sich oft aufgrund der geringen Dispersion durch ihren Maximalwert ersetzen, $\omega_j^{opt}(\vec{q}) \sim \omega_j^{opt}$. Für die meisten Elemente liegt die zugehörige Debye-Temperatur $\theta_i^{opt} = \hbar \cdot \omega_j^{opt} / k_B$ im Bereich von (100 - 400) K [Kir74]. Für Temperaturen oberhalb θ_i^{opt} lässt sich der Energiebeitrag der optischen Phononen durch $U_{opt} = 3 \cdot (s-1) \cdot N \cdot k_B \cdot T$ nähern.

Für genügend große Proben liegen die erlaubten Wellenvektoren dicht beieinander. Die Summen in Gl.5-2 lassen sich dann unter Verwendung der Zustandsdichte $g(\omega)$ durch Integrale ersetzen. Mit dem Probenvolumen V gilt:

$$g(\omega) = \frac{V \cdot \omega^2}{2 \cdot \pi^2} \cdot \frac{dq(\omega)}{d\omega} \quad (5-4)$$

In der Debyeschen Näherung wird eine lineare Dispersionsbeziehung des akustischen Phononenzweiges mit einer konstanten Gruppengeschwindigkeit angenommen. Zur Darstellung der Zustandsdichte, die sowohl den longitudinalen als auch die transversalen Phononenzweige berücksichtigt, verwendet man die über die longitudinale und transversale Gruppengeschwindigkeit gemittelte Schallgeschwindigkeit \bar{c}_0 :

$$g(\omega) = \frac{3 \cdot V \cdot \omega^2}{2 \cdot \pi^2 \cdot \bar{c}_0^3} \quad (5-5)$$

Diese Form der Zustandsdichte gilt nur für den Bereich des akustischen Phononenspektrums, in dem eine lineare Dispersion vorliegt. Gl.5-5 ist nur für diesen niederfrequenten Bereich bis zu einer Abschneidefrequenz gültig, der sogenannten Debye-Frequenz ω_D . Sie lässt sich durch den folgenden Ausdruck berechnen:

$$\omega_D = \sqrt[3]{6 \cdot \pi^2 \cdot \bar{c}_0^3 \cdot \frac{N}{V}} \quad (5-6)$$

Anstelle der Debye-Frequenz kann das akustische Phononenspektrum auch durch die charakteristische Temperatur des Festkörpers, die sogenannte Debye-Temperatur $\theta_D = \hbar \cdot \omega_D / k_B$ charakterisiert werden. Für die Berechnung der thermischen Gesamtenergie U_{akust} des akustischen Phononenspektrums ergibt sich mit der Substitution $x = \hbar \cdot \omega / k_B \cdot T$ der Ausdruck:

$$U_{akust} = \frac{3 \cdot V \cdot k_B^4 \cdot T^4}{2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^3 \cdot \bar{c}_0^3} \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (5-7)$$

Für einen Kristall mit s Atomen pro Elementarzelle berechnet sich - unter Verwendung der Einstein-Näherung für die optischen Phononenzweige - die Wärmekapazität gemäß:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = N \cdot k_B \cdot T \cdot \left(s \cdot 9 \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{(e^x - 1)^2} dx + \sum_{j=4}^{3 \cdot s} \frac{\frac{\theta_j^{opt}}{T}}{e^{\frac{\theta_j^{opt}}{T}} - 1} \right) \quad (5-8)$$

Für Temperaturen weit oberhalb der Debye-Temperatur der optischen Phononen θ_j^{opt} kann die Summe der optischen Schwingungen durch den Wert $3 \cdot (s-1)$ ersetzt werden und man erhält die Dulong-Petit-Regel $C_V = 3 \cdot s \cdot N \cdot k_B$.

Im Tieftemperaturbereich zeigt sich das bekannte T^3 -Verhalten der spezifischen Wärmekapazität [Kir74]:

$$C_V \sim \frac{12}{5} \cdot \pi^4 \cdot N \cdot k_B \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (5-9)$$

5.1.1 Gitterwärmeleitfähigkeit

Ausgangspunkt für die Herleitung eines Ausdruckes der Gitterwärmeleitfähigkeit ist wieder die Boltzmann-Transport-Gleichung [Tye69]. Im thermischen Gleichgewichtszustand beschreibt die Bose-Einstein-Verteilung die Besetzung der Phononenzustände eines Kristallgitters. Die Symmetrie der Dispersionsrelation $\omega(q) = \omega(-q)$, der Gruppengeschwindigkeit $v_G(q) = v_G(-q)$ und damit der Verteilungsfunktion bewirkt, dass im thermischen Gleichgewichtszustand kein Wärmestrom fließt. Ein Temperaturgradient - hier ein in x-Richtung anliegendes Temperaturgefälle - verursacht eine Umbesetzung der Phononenzustände, was zu einem Wärmestrom führt. Dieser Wärmestrom ist dem Temperaturgradienten entgegengesetzt gerichtet. Wechselwirkungsprozesse überführen das gestörte System in einen thermischen Nicht-Gleichgewichtszustand. Damit sich ein stationärer Zustand mit einem konstant fließenden Wärmestrom ausbilden kann, muss die durch die Wechselwirkungsprozesse stattfindende Umbesetzung der Phononenzustände die der Phononendrift kompensieren. Mit der Verteilungsfunktion $N(\vec{q})$, welche die Besetzung der Phononenzustände im stationären Nicht-Gleichgewichtszustand beschreibt, lautet die Boltzmann-Gleichung:

$$\left. \frac{\partial N(\vec{q}, t)}{\partial t} \right|_{\vec{v}T} + \left. \frac{\partial N(\vec{q}, t)}{\partial t} \right|_{Streu} = 0 \quad (5-10)$$

Die Verteilungsfunktion $N(\vec{q}, t)$ wird als Summe aus der Gleichgewichtsverteilung N_0 und der Störung $n(\vec{q}, t)$ dargestellt:

$$N(\vec{q}, t) = N_0 + n(\vec{q}, t) \quad (5-11)$$

Der erste Term in Gl.5-10 beschreibt die durch den Temperaturgradienten hervorgerufene Drift der Phononen und die damit auftretende zeitliche Veränderung der Phononenverteilung $N(\vec{q}, t)$.

Mit der entsprechenden Gruppengeschwindigkeit des jeweiligen Phononenastes lässt sich dieser Term in eine örtliche Variation der Besetzung umschreiben:

$$\left. \frac{\partial N(\vec{q}, t)}{\partial t} \right|_{\vec{v}T} = -v_{G,x}(\vec{q}) \cdot \frac{\partial N(\vec{q})}{\partial x} \approx -(\vec{v}_G(\vec{q}) \cdot \vec{\nabla} T) \cdot \frac{\partial N_0(\vec{q})}{\partial T} \quad (5-12)$$

Mit der Relaxationszeitnäherung gilt für den Streuterm aus Gl.5-10:

$$\left. \frac{\partial N(\vec{q}, t)}{\partial t} \right|_{Streu} = -\frac{n(\vec{q})}{\tau(\vec{q})} \quad (5-13)$$

Ersetzt man die Terme der Boltzmann-Gleichung durch die Gl.5-12 und Gl.5-13, ergibt sich die Änderung der Besetzung $n(\vec{q})$ der Mode im stationären Nicht-Gleichgewichtszustand zu:

$$n(\vec{q}) = -(\vec{v}_G \cdot \vec{\nabla} T) \cdot \tau(\vec{q}) \cdot \frac{\partial N_0(\vec{q})}{\partial T} \quad (5-14)$$

Die Wärmestromdichte j_{th} setzt sich aus den Beiträgen der Energiestromdichten der beteiligten Phononenzweige zusammen:

$$j_{th} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{j=1}^{3s} \sum_{\vec{q}} n_j(\vec{q}) \cdot \hbar \cdot \omega_j(\vec{q}) \cdot v_{G,j,x}(\vec{q}) \quad (5-15)$$

Die Komponente der Gitterwärmeleitfähigkeit in Richtung des angelegten Temperaturgradienten berechnet sich unter Verwendung von Gl.5-14 dann gemäß:

$$\kappa_{Gitter} = -\frac{j_{th}}{dx} = \sum_{j=1}^3 \sum_{\vec{q}} \tau_j(\vec{q}) \cdot v_{G,j,x}^2 \cdot C_j(\vec{q}) \quad (5-16)$$

Die auf das Einheitsvolumen normierte Größe $C_j(\vec{q}) = \hbar \cdot \omega_j(\vec{q}) \cdot \frac{\partial N_0^j(\vec{q})}{\partial T}$ beschreibt den Beitrag der jeweiligen Mode des betrachteten Phononenzweiges zur spezifischen Wärmekapazität. Berücksichtigt man in Gl.5-15 nur den Beitrag der akustischen Phononenzweige und setzt für die Gruppengeschwindigkeiten eine gemittelte Schallgeschwindigkeit ein, lässt sich mit der gemittelten Relaxationszeit das Produkt $\tau \cdot \bar{c}_0$ als mittlere freie Phononenweglänge l_0 identifizieren. Die Gitterwärmeleitfähigkeit lässt sich dann durch die spezifische Wärmekapazität, die gemittelte Schallgeschwindigkeit \bar{c}_0 und die mittlere freie Phononenweglänge ausdrücken:

$$\kappa_{Gitter} = \frac{1}{3} \cdot C_V \cdot \bar{c}_0 \cdot l_0 \quad (5-17)$$

Überführt man in Gl.5-16 die Summation der Wellenvektoren mit Hilfe der Zustandsdichte in eine Integration, ergibt sich unter Berücksichtigung der Beiträge der drei akustischen Phononenzweige mit der für das Debye-Modell gültigen Dispersionsrelation $\omega_j = c_{0,j} \cdot q$ der folgende Ausdruck für die Gitterwärmeleitfähigkeit:

$$\kappa_{Gitter} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi^2} \cdot \frac{k_B^3 \cdot T^2}{\hbar^2} \cdot \sum_{j=1}^3 \int_0^{\omega_{D,j}} \left(\frac{\hbar \cdot \omega_j}{k_B \cdot T} \right)^4 \cdot \frac{e^{\left(\frac{\hbar \cdot \omega_j}{k_B \cdot T} \right)}}{\left(e^{\left(\frac{\hbar \cdot \omega_j}{k_B \cdot T} \right)} - 1 \right)^2} \cdot \frac{\tau_j(\omega_j)}{c_{0,j}} d\omega_j \quad (5-18)$$

Mit $C_j(\vec{q}) = k_B \cdot x^2 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$ und der Substitution $x = \hbar \cdot \omega / k_B \cdot T$ erhält man für die Gitterwärmeleitfähigkeit den Ausdruck [Hol63]:

$$\kappa_{Gitter} = \frac{1}{3} \cdot \frac{k_B}{2 \cdot \pi^2} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar} \right)^3 \cdot \sum_{j=1}^3 \int_0^{\frac{\theta_{D,j}}{T}} x^4 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \frac{\tau_j(x)}{c_{0,j}} dx = \frac{1}{6 \cdot \pi^2} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar} \right)^3 \cdot \sum_{j=1}^3 \int_0^{\frac{\theta_{D,j}}{T}} x^2 \cdot C_j(x) \cdot \frac{\tau_j(x)}{c_{0,j}} dx \quad (5-19)$$

5.2 Streueffekte

Wären die Bindungskräfte der Atome eines idealen Kristallgitters rein harmonisch, würden sich die Wärmewellen störungsfrei ausbreiten. Da es keinen Wechselwirkungsmechanismus gibt, der das Phononensystem in einen stationären Zustand überführt, würde auch ohne die Wirkung eines Temperaturgradienten ein Wärmestrom fließen und zu einem nicht begrenzten Wert der Gitterwärmeleitfähigkeit führen.

Da das Bindungspotential nicht streng quadratisch ist, kommt es zu anharmonischen Phonon-Phonon-Wechselwirkungen, den sogenannten Normal- und Umklapp-Prozessen (N- bzw. U-Prozess). Im Gegensatz zu den N-Prozessen führen die U-Prozesse zu einer Reduzierung der freien Weglänge der Phononen und damit zu einer Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit.

In realen Kristallen wird durch Streuung der Phononen an Gitterfehlern und Grenzflächen die mittlere freie Weglänge zusätzlich begrenzt und führt zu einer weiteren Verringerung der Wärmeleitfähigkeit.

5.2.1 N- und U-Prozess

Damit eine Gitterwärmeleitfähigkeit definiert werden kann, müssen die Phononen im Kristall Streumechanismen unterliegen, die lokal zu einer Gleichgewichtsverteilung der Phononen führt. Die Streuungen an Gitterfehlern oder Kristallbegrenzungen führen zu keiner Umverteilung der Phononen, da die Energie der einzelnen Phononen erhalten bleibt. Für die Beschreibung der Wärmeleitung genügt es nicht nur von einer begrenzten mittleren freien Weglänge auszugehen. Phonon-Phonon-Streuprozesse, welche die Wechselwirkung zwischen drei Moden beschreiben, sind durch die Energie- und Impulserhaltung charakterisiert:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (5-20.a)$$

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G} \quad (5-20.b)$$

Mit \vec{G} wird ein reziproker Gittervektor bezeichnet.

Der N-Prozess ist durch die Eigenschaft gekennzeichnet, dass es beim Phonon-Phonon-Streuprozess keinen Impulsübertrag auf das Kristallgitter gibt. Für den reziproken Gittervektor gilt $\vec{G} = 0$ und der aus dem Streuprozess resultierende Wellenvektor \vec{q}_3 liegt innerhalb der ersten Brillouin-Zone. Die effektive Richtung des Energietransportes ändert sich nicht und ist durch die beiden Wellenvektoren \vec{q}_1, \vec{q}_2 bestimmt. Zusätzlich zum Energie- und Impulserhaltungssatz gilt für die Phasengeschwindigkeit v_P bzw. die Gruppengeschwindigkeit v_G der wechselwirkenden Phononen noch die Forderung: $v_{P,1} \leq v_{G,2}$. Damit ist die Kopplung von Phononen aus energetisch niedrigen Moden mit Phononen aus energetisch höheren Moden am Zonenrand verboten [Han93]. Der N-Prozess führt zu einer Umverteilung der Wellenvektoren in die entsprechenden Moden, ohne direkt einen Wärmewiderstand zu erzeugen. Jedoch bewirkt dieser Streumechanismus, dass Phononen aus energetisch niedrigeren Moden, die nur geringfügig Streuprozessen unterworfen sind, in energetisch höhere Moden gestreut werden und hier stärker resistiven Streuprozessen unterliegen.

Der für das Auftreten eines Wärmewiderstandes verantwortliche U-Prozess ist der, bei dem erst durch Addition eines reziproken Gittervektors $\vec{G} \neq 0$ der resultierende Wellenvektor $\vec{q}_3 + \vec{G}$ innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt. Dieser Streuprozess, bei dem ein Impulsübertrag auf das Kristallgitter erfolgt, führt zu einer drastischen Richtungsänderung des Energietransportes.

Betrachtet man die Änderungen der Besetzungszahlen für die durch Gl.5-20.a und Gl.5-20.b gegebenen 3-Phononenstreuprozesse, lässt sich die Temperaturabhängigkeit ermitteln.

Für Temperaturen weit unterhalb der Debye-Temperatur findet der Wärmetransport überwiegend durch Phononen mit kleinen Werten des Wellenvektors und mit Energien im Bereich von $\hbar \cdot \omega \sim 4 \cdot k_B \cdot T$ statt, die den hauptsächlichen Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität stellen. Diese Phononen unterliegen keinem U-Prozess, da Phononenzustände mit Wellenvektoren in der Größenordnung der Hälfte der ersten Brillouin-Zone kaum besetzt sind. In diesem Temperaturbereich besitzt die Gitterwärmeleitfähigkeit eine T^3 -Temperaturabhängigkeit. Berücksichtigt man mit steigender Temperatur die 3-Phononenstreuprozesse, ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit zu $(T/\theta_D)^3 \cdot \exp(\theta_D/T)$. Für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur werden alle Moden gleich stark besetzt. Die spezifischen Wärmekapazitäten der beitragenden Phononenzweige sind nahezu temperaturunabhängig. Für den Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit ergibt sich durch die U-Prozesse eine T^{-1} -Abhängigkeit.

Die Auswirkung der Volumenänderungen aufgrund der Temperaturänderung ist in dieser Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt. Der Grüneisenparameter γ beschreibt die Abhängigkeit der Frequenz der Gitterschwingungen von der relativen Volumenänderung. Die Berücksichtigung der durch lokale thermische Fluktuationen der Dichte ρ_m bewirkten Änderung der Schallgeschwindigkeit ergibt folgende Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Phononenweglänge (MFP) [Zim92]:

$$l_0 \sim \frac{\rho_m \cdot c_0}{\gamma^2 \cdot T} \cdot a \quad (5-21)$$

Mit Gl.5-17 ergibt sich für die Gitterwärmeleitfähigkeit die zuvor genannte T^{-1} -Temperaturabhängigkeit.

Experimentelle Untersuchungen an Alkali-Halogeniden zeigen eine stärkere Änderung der Temperaturabhängigkeit durch temperaturbedingte Volumenänderungen. Einen Beitrag von 4-Phononen-Streuprozessen, die einen zusätzlichen Gitterwärmewiderstand mit einer T^2 -Temperaturabhängigkeit erzeugen, können die experimentellen Ergebnisse nicht erklären [Ber76]. Für den Temperaturbereich, in dem die Gitterwärmeleitfähigkeit durch die T^{-1} -Abhängigkeit geprägt ist, lässt sich die Gitterwärmeleitfähigkeit näherungsweise durch folgende Formel darstellen:

$$\kappa = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M} \cdot a \cdot \theta_D^3}{\gamma^2 \cdot s^{2/3} \cdot T} \quad (5-22)$$

Dabei bezeichnet s die Anzahl der Atome einer Einheitszelle und \bar{M} die mittlere Atommasse pro Einheitszelle.

Kristalle mit mehr als einem Atom pro Einheitszelle besitzen außer dem akustischen auch einen optischen Phononenast. Oft lässt sich wegen der geringen Schallgeschwindigkeiten der optischen Phononenzweige deren Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit vernachlässigen.

Die Gitterwärmeleitfähigkeit wird auch durch das Massenverhältnis der beitragenden Atome beeinflusst. Unter Vernachlässigung der Dispersion des akustischen Phononenastes und mit einem konstanten Wert für die Frequenz des optischen Phononenastes lässt sich der Effekt vereinfacht darstellen. Für nahezu gleiche Atommassen sind die maximalen Grenzfrequenzen der beiden Phononenäste etwa gleich. Der Energieerhaltungssatz, ausgedrückt durch Gl.5-20.a, verbietet somit das Zustandekommen von U-Prozessen. Mit zunehmendem Massenverhältnis steigt die Frequenz des optischen Phononenastes und damit die Anzahl der möglichen U-Prozesse. Dies geschieht bis zu einem Massenverhältnis, ab dem der Wert der optischen Frequenz so groß ist, dass die Gesamtenergie der beiden beteiligten akustischen Phononen stets kleiner ist und die Energieerhaltung einen U-Prozess verbietet. Untersuchungen an Alkali-Halogenid-Verbindungen bestätigen diese vereinfachte Anschauung [Sla85]. In Abb.5.1 ist für einige Alkali-Halogenid-Verbindungen die für Raumtemperatur ermittelte MFP gegen das Massenverhältnis aufgetragen.

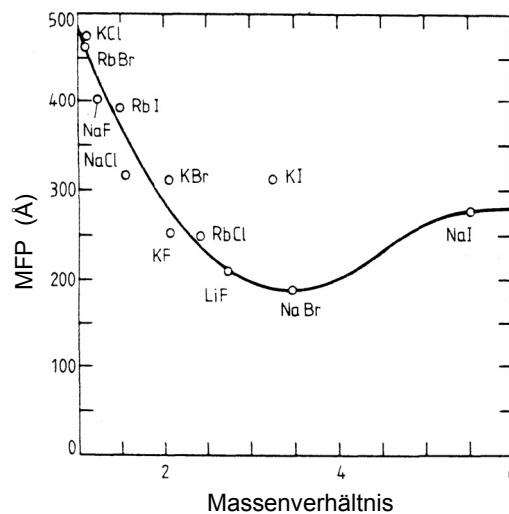


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der MFP der Alkali-Halogenide vom Atommassenverhältnis, [Sla85].

Die MFP ergibt sich aus dem Verhältnis des experimentell ermittelten Wertes der Gitterwärmeleitfähigkeit und der berechneten Größe κ_R gemäß $l_0 = \kappa_{exp} \cdot d_{Atom} / \kappa_R$. Dabei bestimmt κ_R den für

Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur auf den mittleren Atomdurchmesser d_{Atom} normierten Wert der Gitterwärmeleitfähigkeit. In der Berechnung von κ_R sind nur die akustischen Moden berücksichtigt. Aus dem Verhältnis $\kappa_{\text{exp}} / \kappa_R$ und dem Massenverhältnis lässt sich qualitativ feststellen, ab wann durch Umklapp-Prozesse eine Kopplung von optischen und akustischen Moden stattfindet. Eine Berücksichtigung der optischen Moden zur Gitterwärmeleitfähigkeit kann dann vernachlässigt werden, wenn eine starke Kopplung durch Umklapp-Prozesse vorliegt. Mit der vereinfachten Betrachtung dispersionsfreier Frequenzweige und der Berücksichtigung des Impuls- und Energieerhaltungssatzes für den U-Prozess findet keine Kopplung der beiden Frequenzweige durch diesen Streuprozess statt, wenn nahezu gleiche Atommassen vorliegen. Die MFP zeigt im Bereich des Massenverhältnisses 1 ihren Maximalwert. Die zugehörigen Alkali-Halogenide weisen aufgrund des Beitrages der optischen Moden eine höhere Wärmeleitfähigkeit auf als der berechnete Wert κ_R .

Mit einem Wert der optischen Grenzfrequenz von $\omega_{\text{opt}} = 2 \cdot \omega_{\text{akust}}^{\text{max}}$ erwartet man für den Bereich des Massenverhältnisses von 1 bis 4 eine stetige Abnahme der MFP aufgrund der verstärkt einsetzenden U-Prozesse, wie er auch experimentell ermittelt wird. Für höhere Massenverhältnisse nimmt die MFP wieder zu [Ber76].

Die auf Phononen wirkenden Streuprozesse lassen sich somit in zwei Klassen einteilen. Die resistiven Streuprozesse überführen ein gestörtes Phononensystem nach Ausschalten der Störung in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand, bzw. bei Aufrechterhaltung der Störung in einen stationären Nicht-Gleichgewichtszustand. Die nicht resistiven Streuprozesse - N-Prozess, Streuung an spiegelnden Grenzflächen - verursachen eine Umbesetzung der Phononenzustände, ohne das System direkt in den Gleichgewichtszustand zu bringen. Da die Übergangsraten der resistiven Streuprozesse im Allgemeinen energieabhängig sind, wirken sich Umbesetzungen der Moden durch N-Prozesse und der damit stattfindende Energietransfer auf die Übergangsraten aus.

In der Berechnung der Relaxationszeit nach der Matthiesenschen Regel findet keine Unterscheidung zwischen resistiven und nicht resistiven Streuprozessen statt. Zu gegebener Mode wird ein Streuprozess durch den Wert seiner Relaxationszeit charakterisiert. Dabei wird vorausgesetzt, dass dieser Wert unabhängig von den Besetzungsverhältnissen der übrigen Moden ist. Finden gleichzeitig mehrere unabhängige Streuprozesse statt, so ergibt sich die Gesamtrelaxationszeit gemäß der Matthiesenschen Regel zu:

$$\tau(x)^{-1} = \sum_i \tau_i(x)^{-1} \quad (5-23)$$

Aufgrund der oben genannten Wirkungsweise des N-Prozesses lässt sich dieser so nicht in der Gesamtrelaxationszeit berücksichtigen. Andererseits kann dieser Streuprozess nicht ignoriert werden, da er die resistiven Streuprozesse beeinflusst [Cal59], [Han93].

5.2.1.1 Berücksichtigung des N-Prozesses in der Beschreibung der Gitterwärmeleitfähigkeit

In der Arbeit von Callaway wird unter Verwendung der Matthiesenschen Regel in der Berechnung der Gesamtrelaxationszeit ein Korrekturterm für den Beitrag des N-Prozesses bestimmt. Mit der Annahme, dass die Phononenstreuprozesse sich durch frequenz- und temperaturabhängige Relaxationszeiten beschreiben lassen, wird ausgehend von der Boltzmann-Transportgleichung ein phänomenologisches Modell zur Berechnung der Gitterwärmeleitfähigkeit entwickelt und anhand der Gitterwärmeleitfähigkeit von Germanium verifiziert [Cal59].

Zur Vereinfachung wird ein isotropes und dispersionsfreies Phononenspektrum vorausgesetzt, auch findet keine Unterscheidung zwischen transversalen und longitudinalen Phononenzweigen statt. Im Gegensatz zu den resistiven Streuprozessen wird für die Beschreibung des N-Prozesses eine modifizierte Bose-Einstein-Verteilungsfunktion $N(\bar{\lambda})$ angesetzt:

$$N(\bar{\lambda}) = N_0 \cdot \frac{\bar{\lambda} \cdot \bar{q}}{k_B \cdot T} \cdot \frac{e^x}{e^x - 1} \quad (5-24)$$

Der Parameter $\bar{\lambda} = -\frac{\hbar}{T} \cdot \beta \cdot v_G^2 \cdot \bar{v} T$ findet sich ausgedrückt durch die Größe β in der effektiven Relaxationszeit $\tau_{eff} = \tau_c \cdot (1 + \beta / \tau_N)$ wieder. Damit lässt sich die Gitterwärmeleitfähigkeit als Summe zweier Anteile schreiben:

$$\kappa_{Gitter} = \kappa_1 + \kappa_2 \quad (5-25)$$

mit
$$\kappa_1 = \frac{k_B}{2 \cdot \pi^2 \cdot v_G} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar} \right)^3 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \tau_c(x) \cdot x^4 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5-25.a)$$

und

$$\kappa_2 = \frac{k_B}{2 \cdot \pi^2 \cdot v_G} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar} \right)^3 \cdot \beta \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\tau_c(x)}{\tau_N(x)} \cdot x^4 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \quad (5-25.b)$$

$$\frac{k_B}{2 \cdot \pi^2 \cdot v_G} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar} \right)^3 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\tau_c(x) / \tau_N(x)}{\tau_c(x) / \tau_N(x) \cdot \tau_R(x)} \cdot x^4 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Die Betrachtung des N-Prozesses als einen resistiven Streuprozess führt in κ_1 zu einer Unterbewertung der Wärmeleitfähigkeit. Diese Unterbewertung wird durch den zweiten Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit κ_2 kompensiert. Die Relaxationszeit τ_c ergibt sich aus τ_R und τ_N der berücksichtigten resistiven und N-Prozesse nach der Matthiesenschen Regel:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_N} = A \cdot \omega^4 + \frac{C}{L} + (B_1 + B_2) \cdot T^3 \cdot \omega^2 \quad (5-26)$$

Der erste Summand beschreibt die Streuung der Phononen an Punktdefekten, der zweite Term die Streuung der Phononen an den Grenzflächen und der dritte die U- und N-Prozesse. Abhängig von der Kristallstruktur (Lage der Zonengrenze) und der Dispersion der hochfrequenten Phononen bestimmt sich α , der in die Temperaturabhängigkeit des Streuparameters B_1 eingeht

[Tye69]: $B_1 \sim e^{\frac{\theta_D}{\alpha T}}$.

Unter Punktdefekten versteht man räumliche Gitterstörungen, deren lineare Abmessungen viel kleiner sind als die Wellenlänge des dominant zum Wärmetransport beitragenden Phonons. Für Temperaturen weit unterhalb der Debye-Temperatur sind räumliche Kristalldefekte (Fehlstellen, Zwischengitteratome oder Substitutionsatome) sich über wenige Atomvolumen erstreckende Punktdefekte. Die Streuung von Phononen an Punktdefekten der linearen Abmessung c_{lin} setzt sich aus der Streuung aufgrund lokaler Kompressibilitäts- und Dichteschwankungen zusammen. Für den entsprechenden Streuquerschnitt findet man die Darstellung [Gol86]:

$$\sigma(|\vec{q}|) = \frac{4 \cdot \pi \cdot c_{lin}^6 \cdot q^4}{9} \cdot \left(\frac{\Delta\chi}{\chi} + \frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} \right)^2 \quad (5-27)$$

Je stärker die durch Punktdefekte hervorgerufenen Änderungen der lokalen Kompressibilität χ und der Dichte ρ_m sind, desto größer ist der Streuquerschnitt. Überwiegend wird der Dichte- oder Massenfluktuationsterm als dominierender Term der Punktdefektstreuung angesehen. Für den Parameter A in Gl. 5-26 gilt:

$$A = \frac{\pi}{2 \cdot v_G^3 \cdot N_{EZ}} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot (M_{EZ,i} - \bar{M}_{EZ})^2}{\bar{M}_{EZ}^2} \quad (5-28)$$

Dabei steht x_i für die Konzentration der Einheitszelle der Masse $M_{EZ,i}$, \bar{M}_{EZ} für die mittlere Masse pro Einheitszelle und N_{EZ} für die Gesamtzahl der Einheitszellen pro Einheitsvolumen.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen starken Beiträge der Streumechanismen im jeweils betrachteten Temperaturbereich hat Callaway aus der Analyse der Wärmeleitfähigkeit von Germanium (Isotopengemisch bzw. monoisotopes Germanium) eine analytische Bestimmung von β gefunden. Dabei zeigt sich, dass im Tieftemperaturbereich unterhalb 10 K die Grenzflächenstreuung das T^3 -Temperaturverhalten der Wärmeleitfähigkeit prägt. Mit steigender Temperatur werden auch höher frequente Phononen angeregt und die Streuung an Punktdefekten bzw. die Isotopiestreuung setzt ein. Die Gitterwärmeleitfähigkeit nimmt im Temperaturbereich von 15 K bis 20 K ihren Maximalwert an. Mit weiterer Temperaturerhöhung treten verstärkt N- und U-Prozesse in Erscheinung und werden zu dominierenden Streumechanismen. Für den Bereich von 40 K bis 100 K wird für die Gitterwärmeleitfähigkeit eine $T^{-1.5}$ -Temperaturabhängigkeit ermittelt. Die allgemeingültigen Ergebnisse der Callawayschen Arbeit lassen sich prägnant mit den drei Grenzfällen beschreiben [Ber76]:

- Für den Fall dominanter resistiver Streumechanismen lässt sich der Einfluss des N-Prozesses auf die Gitterwärmeleitfähigkeit vernachlässigen. Die Gesamtrelaxationszeit ergibt sich nach der Matthiesenschen Regel aus den beitragenden resistiven Streuprozessen zu $\tau_{eff} = \tau_c$ und für die Gitterwärmeleitfähigkeit gilt: $\kappa_{Gitter} = \kappa_I$
- Ist der N-Prozess bei Anwesenheit resistiver Streueffekte der dominante Streumechanismus, so dass $\tau_c \approx \tau_N$ gilt, und ist die Relaxationszeit der resistiven Streuprozesse viel größer als die der N-Prozesse $\tau_R \gg \tau_N$, dann lässt sich die Gitterwärmeleitfähigkeit wie folgt darstellen:

$$\kappa_{Gitter} = \frac{k_B}{2 \cdot \pi^2 \cdot v_G} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar} \right)^3 \cdot \frac{\left(\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^4 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right)^2}{\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \tau_R^{-1} \cdot x^4 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx} \quad (5-29)$$

- Keine resistiven Streuprozesse ($\tau_R \rightarrow \infty$) und nur N-Prozesse führen zur Relaxationszeit $\tau_c = \tau_N$ und damit zu einem unbeschränkten Wert des Beitrages κ_2 aus Gl.5-25.b zur Gitterwärmeleitfähigkeit.

Untersuchungen an Proben mit unterschiedlichen Isotopieanteilen zeigen aufgrund der unterschiedlich stark auftretenden resistiven Isotopiestreuung, wie sich der N-Prozess auf die Wärmeleitfähigkeit auswirkt. So zeigen Untersuchungen an LiF-Kristallen, dass im Bereich von 20 K bis 40 K mit einer dominanten Phononenfrequenz von 10^{12} Hz der N-Prozess seinen stärksten Einfluss auf den Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit hat [Kle66]. Die Berechnung der Gitterwärmeleitfähigkeit nach dem Modell von Callaway unter Berücksichtigung der verschiedenen Polarisationen in den N-, U- sowie Zweistufenprozessen (kombinierte N-U-Prozesse) führt mit den für fcc-Gitter berechneten Relaxationszeiten zu einer guten Beschreibung experimenteller Daten (LiF, NaF, Ge, Si) im Temperaturbereich unterhalb 20 K [Han93].

5.2.2 Streuung an Grenzflächen

Im Weiteren werden alle Streumechanismen mit Ausnahme der Grenzflächenstreuung vernachlässigt. Für eine stabförmige Probe mit kreisförmigem Querschnitt und einem in axialer Richtung (x -Richtung) anliegenden Temperaturgradienten berechnet sich für vollständig diffuse Grenzflächenstreuung der Wärmestrom gemäß [Cas38], [Tye69]:

$$J_{th} = \frac{2}{3} \cdot C \cdot \bar{c}_0 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \frac{dT}{dx} \approx \kappa \cdot F \cdot \frac{dT}{dx} \quad (5-30)$$

Dabei bezeichnet \bar{c}_0 die mittlere Schallgeschwindigkeit und F die Querschnittsfläche. Die Gitterwärmeleitfähigkeit ist proportional zum Probenradius R und die Temperaturabhängigkeit wird für den hier betrachteten Fall einer konstanten mittleren freien Phononenweglänge durch die der Wärmekapazität bestimmt. Untersuchungen der Gitterwärmeleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich an LiF-Proben bestätigen die T^3 -Temperaturabhängigkeit und die lineare Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Probendurchmesser [Tha67].

Die Klassifizierung einer Oberfläche durch die Eigenschaft, wie sie Phononen streut, hängt von der jeweiligen Wellenlänge ab. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Wellenlänge der zum Wärmetransport hauptsächlich beitragenden Phononen zu, weshalb für diese Phononen die Oberfläche als weniger rau angesehen wird. Um den Effekt der Wellenlängenabhängigkeit der Oberflächenrauigkeit quantitativ in diesem Streumechanismus zu berücksichtigen, führt man den Spiegelparameter p_s mit Werten zwischen 0 und 1 ein. Ein Wert von 0 bedeutet, dass die Phononen an der Oberfläche vollständig diffus mit einer isotropen Verteilung gestreut werden. Die Veränderung der Komponente der mittleren freien Weglänge parallel zur Oberfläche ist statistisch gleich verteilt. Die Besonderheit der diffusen Oberflächenstreuung liegt in der Eigenschaft, auch die Phononen zu streuen, welche nicht oder nur geringfügig anderen Streumechanismen unterworfen sind. Damit führt diese Art der Oberflächenstreuung zu einer Thermalisierung in der Besetzung der Phononenmoden und verhindert, dass der Wärmetransport von Phononen getragen wird, die nur diesem Streumechanismus unterliegen. Ein Spiegelparameterwert von 1 bedeutet, dass für die Phononen die Oberfläche als vollständig glatt angesehen wird und die Streuung spiegelnd erfolgt. Spiegelnde Streuung ist ein gerichteter Streuprozess, der die Komponente der mittleren freien Weglänge parallel zur Grenzfläche nicht reduziert. Vollständig spiegelnde Grenzflächen führen zu keiner Reduzierung des Wärmetransportes parallel zur Grenzfläche. Außer im Tieftemperaturbereich tritt die Grenz- bzw. Oberflächenstreuung immer auch mit weiteren Streumechanismen auf, deren Einfluss auf die Phononen im Allgemeinen frequenzabhängig ist.

5.2.3 Modell zur Berechnung der Gitterwärmeleitfähigkeit von Massivmaterial

Von Holland [Hol63] wird das Callawaysche Modell zur Berechnung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch die Berücksichtigung der Polarisation der akustischen Phononenzweige und deren Gruppengeschwindigkeiten erweitert. Neben der Grenzflächen- und Isotopiestreuung werden je nach Polarisation und Frequenzbereich die 3-Phononen-Streuprozesse unterschiedlich berücksichtigt. Im transversalen Zweig findet eine frequenzabhängige Aufteilung von N- und U-Prozessen statt. Im niederfrequenten Bereich $0 \leq \omega \leq \omega_1$ werden N-Prozesse, im hochfrequenten Bereich $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_D$ U-Prozesse angesetzt. Für den longitudinalen Phononenzweig werden nur N-Prozesse angenommen. Die Gitterwärmeleitfähigkeit setzt sich additiv aus den drei Beiträgen der akustischen Phononenzweige zusammen.

$$\kappa_{Gitter} = \kappa_{to} + \kappa_{tu} + \kappa_{long} \quad (5-31)$$

Der erste Term beschreibt den Beitrag des niederfrequenten transversalen Phononenastes ohne Berücksichtigung der U-Prozesse zur Gitterwärmeleitfähigkeit:

$$\kappa_{to} = \frac{2}{3} \cdot T^3 \int_0^{\theta_1/T} \frac{C_{to} \cdot x^4 \cdot e^x \cdot (e^x - 1)^{-2}}{\bar{c}_0 / (F \cdot L) + \alpha \cdot x^4 \cdot T^4 + \beta_{to} \cdot x \cdot T^5} dx \quad (5-31.a)$$

Im zweiten Term drückt sich der Beitrag des hochfrequenten transversalen Phononenastes zur Gitterwärmeleitfähigkeit mit Berücksichtigung der U-Prozesse aus:

$$\kappa_{tu} = \frac{2}{3} \cdot T^3 \int_{\theta_1/T}^{\theta_2/T} \frac{C_{tu} \cdot x^4 \cdot e^x \cdot (e^x - 1)^{-2}}{\bar{c}_0 / (F \cdot L) + \alpha \cdot x^4 \cdot T^4 + \beta_{tu} \cdot x^2 \cdot T^2 / \sinh(x)} dx \quad (5-31.b)$$

Der dritte Summand spiegelt die Gitterwärmeleitfähigkeit des longitudinalen Phononenastes wider:

$$\kappa_{long} = \frac{1}{3} \cdot T^3 \int_0^{\theta_3/T} \frac{C_{long} \cdot x^4 \cdot e^x \cdot (e^x - 1)^{-2}}{\bar{c}_0 / (F \cdot L) + \alpha \cdot x^4 \cdot T^4 + \beta_{long} \cdot x^2 \cdot T^5} dx \quad (5-31.c)$$

Der zur jeweiligen Polarisation und zum Frequenzbereich zugehörige Koeffizient C_i ist mit der jeweiligen Gruppengeschwindigkeit des longitudinalen bzw. transversalen Zweiges gegeben:

$$C_i = \frac{k_B^3}{2 \cdot \pi^2 \cdot v_{G,i} \cdot \hbar^4}$$

Der Parameter L bezeichnet die Probenlänge und F ist ein Geometriefaktor. Mit der Indizierung $i = to$ für den N-Prozess, $i = tu$ für den U-Prozess und $i = long$ lautet für die 3-Phononenstreuung der Parameter $\beta_i = B_i \cdot (k_B / \hbar)^2$. Für die Isotopiestreuung ist der Parameter $\alpha = A \cdot (k_B / \hbar)^4$. Die Streuparameter A, B entsprechen den jeweiligen Größen aus Gl.5.26.

Durch Näherungen für den Tief- und Hochtemperaturbereich lässt sich die partielle Entkopplung der Streumechanismen in der Analyse der Gitterwärmeleitfähigkeit berücksichtigen. Aus Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeitsmessungen von Silizium bzw. Germanium konnte Holland so die Streuparameterwerte für verschiedene Temperaturbereiche ermitteln [Hol63], [Hol64]. Im Tieftemperaturbereich mit dominanter Grenzflächenstreuung reproduzieren sich die von Callaway ermittelten Ergebnisse. Für den Temperaturbereich weit oberhalb der Debye-Temperatur sind die Beiträge des niederfrequenten transversalen und longitudinalen Zweiges zur Gitterwärmeleitfähigkeit vernachlässigbar. Die T^{-1} -Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit kommt im Wesentlichen durch die U-Prozesse des hochfrequenten transversalen Phononen zustande, wenn die Isotopiestreuung klein ist.

Das von Holland erweiterte Modell beschreibt ausgehend von gewissen Parametern des Phononenspektrums des Massivmaterials unter Berücksichtigung der Phonon-Phonon-, der Phonon-Punktdefekt- und der Grenzflächenstreuung sehr gut den Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit von GaAs- bzw. Si-Massivmaterial.

Mit den in [Che93] gegebenen Streuparametern und Daten des Phononenspektrums sind die nach Gl.5-31.a - c durchgeführten Berechnungen der Gitterwärmeleitfähigkeit für GaAs-Massivmaterial in Abb.5.2 gezeigt. Aufgrund der verschieden stark wirkenden Streueffekte auf die Phononen der akustischen Phononenäste tragen diese unterschiedlich zur Gitterwärmeleitfähigkeit bei. Im Raumtemperaturbereich wird der Wärmetransport durch den Beitrag des hochfrequenten Bereiches des transversalen akustischen Phononenastes dominiert. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit ist dabei durch den U-Prozess geprägt. Im Tieftemperaturbereich tragen alle Polarisationsrichtungen der Gitterschwingungen zum Wärmetransport bei. Der Effekt der Oberflächenstreuung in Kombination mit den temperaturabhängigen Isotopie- und N-Prozessen führt zur Ausbildung eines Maximalwertes in der Gitterwärmeleitfähigkeit.

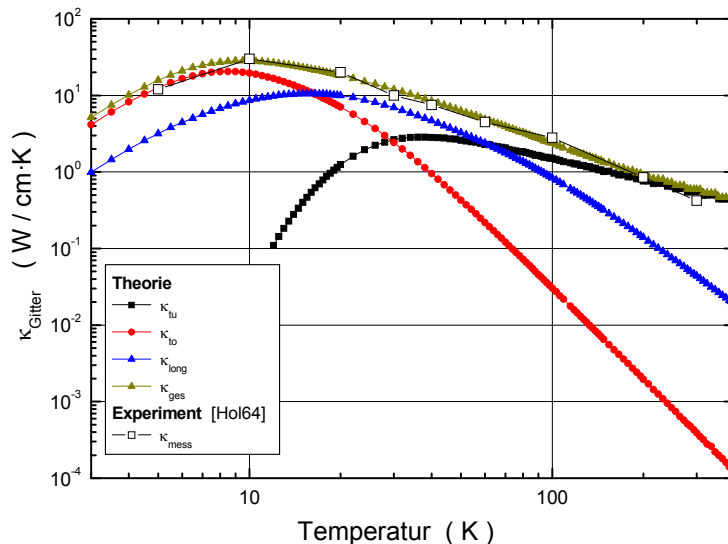


Abbildung 5.2: Die nach dem Holland-Modell berechneten Beiträge der Anteile der akustischen Phononenzweige zur Gitterwärmeleitfähigkeit mit Messwerten der Gitterwärmeleitfähigkeit von GaAs-Massivmaterial [Hol64].

5.3 Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit

5.3.1 Massivmaterial

Wie am Beispiel der GaAs-Gitterwärmeleitfähigkeit dargestellt, ist die Streuung der Phononen an Punktdefekten (bei GaAs die Isotopstreuung) einer der wesentlichen Streumechanismen in Massivmaterialproben. In Mischkristallsystemen treten aufgrund der verschiedenen Gitterparameter der Ausgangsmaterialien verstärkt Kristalldefekte auf, was die reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit gegenüber den Ausgangsmaterialien erklärt [Iof60].

Im Allgemeinen ist wegen der Kopplung der resistiven Streuprozesse und der N-Prozesse eine Bestimmung der Relaxationszeit τ_c sehr schwierig bzw. eine analytische Bestimmung sehr aufwendig. Für den Temperaturbereich weit oberhalb der Debye-Temperatur ist eine analytische Lösung für die Relaxationszeit möglich [Gol86]. Unter Verwendung der Relaxationszeit τ_c kann dann die Gitterwärmeleitfähigkeit eines mit Punktdefekten gestörten Kristalls berechnet werden. Für die Streuung an Punktdefekten ist nur der Massenfluktuationsterm berücksichtigt. In Abb.5.3 sind die berechneten Werte des Verhältnisses $\kappa_{Gitter} / \kappa_{Gitter}^0$ im Vergleich zu experimentellen Auswertungen verschiedener Verbindungshalbleitermaterialien als Funktion des Verhältnisses der zugehörigen Debye-Frequenzen dargestellt [Gol86].

Für die $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_{1,2}\text{Sb}_{0,8}\text{Te}_3$ -Verbindungen oder die Se-reichen Mischkristallsysteme im quasi-binären Mischsystem $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Demgegenüber genügt für das tellurreiche Mischsystem $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_{1,2}\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$ nicht die alleinige Betrachtung des Massenfluktuationsterms. Vielmehr ist auch der Beitrag des durch Verspannungen erzeugten Kompressibilitätsterms in Gl.5-27 zu berücksichtigen. Qualitativ stimmt dies mit der stärkeren Änderung der Gitterkonstanten für $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ im Bereich eines Mischungsparameterwertes zwischen 0 und 0.3 und den damit größeren Änderungen der Kompressibilität überein [Nur01].

Für makroskopische Probengeometrien ist ein Einfluss der Grenzflächen auf die Gitterwärmeleitfähigkeit nur im Tieftemperaturbereich zu berücksichtigen. Grenzflächenstreuung tritt z.B. für $(0.3 \times 0.3 \times 2.5) \text{ cm}^3$ dimensionierte Proben aus GaAs, Ge bzw. Si erst im Temperaturbereich unterhalb 15K auf [Hol64]. In defektfreien Kristallen dominieren die Relaxationszeiten der Phonon-Phonon-Streuprozesse, die Gitterwärmeleitfähigkeit und die mittlere freie Phononenweglänge können bei Raumtemperatur bis zu einigen 100 nm (z.B. Silizium, [Ju99]) betragen.

Anders ist es in Kristallen mit Punktdefekten. Da der Wirkungsquerschnitt für die Streuung an Punktdefekten proportional zu ω^4 ist, werden hochfrequente Phononen in Kristallen mit Punktdefekten im Vergleich zum defektfreien Kristall verstärkt gestreut. In Mischkristallen ist deshalb der Beitrag hochfrequenter Phononen zur Gitterwärmeleitfähigkeit stark reduziert und die für nieder-frequente Phononen maßgeblichen N-Prozesse kommen stärker zum Tragen [Gol86].

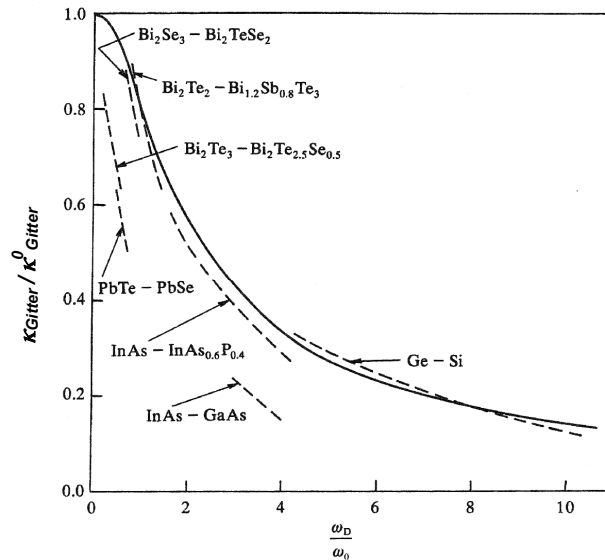


Abbildung 5.3: Vergleich der berechneten Größe $\kappa_{\text{Gitter}} / \kappa_{\text{Gitter}}^0$ mit experimentell ermittelten Ergebnissen an verschiedenen binären und quasi-binären Verbindungen, [Gol86].

In Abb.5.4 ist der Einfluss der betrachteten frequenzabhängigen Streumechanismen auf die spektrale Gitterwärmeleitfähigkeit $\kappa(\omega)$ dargestellt. Die Gitterwärmeleitfähigkeit eines defektfreien Kristalls entspricht der gesamt dargestellten Fläche. Durch Punktdefektstreuung werden die hoch-frequenten Anteile der Gitterwärmeleitfähigkeit um den in Abb.5.4 einfach schraffierten Anteil reduziert. In einer gestörten Kristallstruktur tragen deshalb auch nieder-frequente Phononen verstärkt zum Wärmetransport bei. Diese sind anfälliger gegenüber der Streuung an Grenzflächen (doppelt schraffierter Bereich), was zu einer Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit führt.

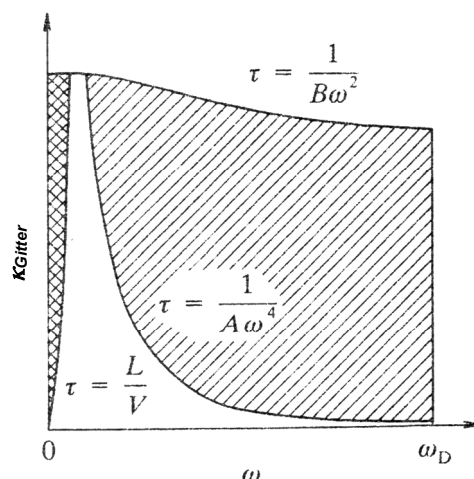


Abbildung 5.4: Frequenzabhängige Anteile der Gitterwärmeleitfähigkeit eines reinen und eines gestörten Kristallsystems [Gol86].

Experimentelle Untersuchungen an Si-Schichten [Saw73], [Ju99] bestätigen die theoretischen Modelle. Die in [Saw73] untersuchten 20 μm bis 100 μm dicken Si-Schichten zeigen vor dem Einbringen von Punktdefekten eine von der Schichtdicke unabhängige Wärmeleitfähigkeit. Nach

dem Einbringen von Punktdefekten wird mit abnehmender Schichtdicke eine deutlich kleinere Wärmeleitfähigkeit festgestellt. Für tiefere Temperaturen zeigt sich eine stärkere Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum Raumtemperaturbereich. Neuere Messungen der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit an einkristallinen Si-Schichten mit einer minimalen Schichtdicke von 74 nm liefern vergleichbare Resultate mit einem um den Faktor 2 kleineren Raumtemperaturwert der Gitterwärmeleitfähigkeit im Vergleich zum Massivmaterialwert [Ju99].

Untersuchungen zum Einfluss der Grenzflächenstreuung an PbTe-Massivmaterial wurden von Yoneda [Yon97] durchgeführt. Dazu wurde aus einer einkristallinen Massivmaterialprobe Pulver unterschiedlicher Körnung - mit einer jeweiligen mittleren Korngröße von 6, 39, 180 und 380 μm - hergestellt. Aus jedem Pulver wurden separate Proben gepreßt und durch einen Sinterprozess gefestigt. Für den Temperaturbereich unterhalb 200 K zeigt sich eine deutliche Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Gitterwärmeleitfähigkeit mit abnehmender Korngröße und sinkender Temperatur. Die Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit wird auf die verstärkte Korngrenzenstreuung von langwelligen Phononen zurückgeführt. Oberhalb 200 K lässt sich kein Einfluß der Korngrenzenstreuung auf die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Gitterwärmeleitfähigkeit ermitteln. Im Raumtemperaturbereich besitzen diese polykristallinen Proben eine Gitterwärmeleitfähigkeit von ca. $2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

5.3.2 Schichten und Übergitterstrukturen

Theoretische Betrachtungen über Mechanismen, die zu einer Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit in dünnen Schichten bzw. in Übergitterstrukturen führen, lassen sich im Wesentlichen in drei Kategorien aufteilen:

- Erhöhung der Umklapp-Prozesse
- Änderung der Frequenzspektren
- Grenzflächenstreuung (Size-Effekt)

In Übergitterstrukturen verursacht die in Stapelrichtung zusätzlich auftretende Symmetrie eine Reduzierung der Brillouin-Zone, die sogenannte Mini-Brillouin-Zone. Im Gegensatz zu natürlichen Kristallen besitzen künstlich hergestellte Übergitterstrukturen große Einheitszellen entlang der Stapelrichtung, deren Abmessung durch die Periode gegeben ist. Mit zunehmender Periode erhält man somit eine kleinere Brillouin-Zone. Die Bedingung für U-Prozesse wird nun auch von Phononen mit deutlich kleineren Wellenvektoren erfüllt. Zusätzlich kann die in Übergittern auftretende Bragg-Reflexion zu veränderten Dispersionsrelationen der akustischen Moden mit reduzierten Gruppengeschwindigkeiten führen. Abhängig von den Materialien, können sich im akustischen Frequenzspektrum in den Randbereichen der Brillouin-Zone Bandlücken, sogenannte Phononen-Stop-Bänder, bilden, die ebenfalls zur Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit führen. Die Reduzierung der Schichtdicke führt zu verstärkten Grenzflächenstreuungsprozessen.

5.3.2.1 Erhöhung der U-Prozesse in Übergitterstrukturen

$N_1 \times N_2$ -Übergitterstrukturen sind Stapelstrukturen, die aus den beiden Schichten A und B alternierend zusammengesetzt sind. Die Schichten bestehen aus unterschiedlichen Materialien ähnlicher Gitterkonstanten a . Die Schicht A bzw. B besteht aus N_1 bzw. N_2 Monolagen des jeweiligen Schichtmaterials. Entlang der Stapelrichtung besitzen Übergitterstrukturen eine durch die Periode $p_{SL} = N_1 \cdot a_1 + N_2 \cdot a_2$ charakterisierte Länge der Einheitszelle. Die in Übergitterstrukturen auftretende Reduzierung des reziproken Gittervektors $G = 2 \cdot \pi / p_{SL}$ führt dazu, dass nun auch Phononen mit kleineren Wellenvektoren die Bedingung für einen Umklapp-Prozess erfüllen [Ren82]. In Abb.5.5 ist für zwei symmetrische Übergitterstrukturen ($N_1 = N_2 = N$) der jeweilige Bereich der ersten Brillouin-Zone zu der des Massivmaterials mit der Gitterkonstanten a dargestellt.

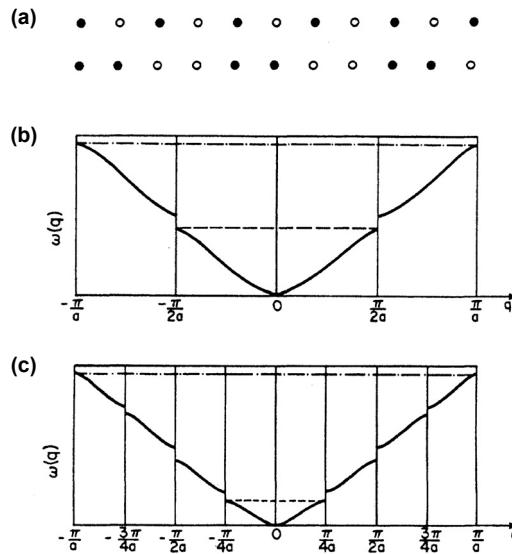


Abbildung 5.5: a) Schematische Darstellung einer eindimensionalen 1x1- und 2x2-Übergitterstruktur. Verwendet man als Materialien zwei Isotope eines Elementes, so ist die Brillouin-Zone der 1x1-Übergitterstruktur mit der Periode $p_{SL} = 2 \cdot a$, dargestellt in b), halb so groß wie die des Massivmaterials mit der Gitterkonstanten a . Eine Verdopplung der Periode führt zu einer 2x2-Übergitterstruktur mit einer um den Faktor 4 kleineren Brillouin-Zone, dargestellt in c), entnommen aus [Ren82].

Die Berücksichtigung der veränderten Brillouin-Zone einer $N_1 \times N_2$ -Übergitterstruktur, bestehend aus zwei Isotopen eines Materials, ergeben für den Streuparameter B_1 des U-Prozesses einen zusätzlichen Term, Gl.5-32. Neben der Abhängigkeit vom Verhältnis der Massendifferenz ΔM zur mittleren Atommasse \bar{M} tritt die Gesamtanzahl $N_1 + N_2$ der Monolagen und die Periode auf.

$$B_1 = \text{const} \cdot \left[e^{\theta_D / a \cdot T} + \left(\frac{\Delta M}{\bar{M}} \right)^2 \cdot (N_1 + N_2)^{-2} \cdot e^{\theta_D / p_{SL} \cdot T} \right] \quad (5-32)$$

Die Gitterwärmeleitfähigkeit sollte dementsprechend mit Verringerung der Periode und mit zunehmendem Unterschied der Atommassen kleiner werden. Die Reduzierung durch diese Mini-U-Prozesse betrifft nur die in Stapelrichtung liegende Komponente der Gitterwärmeleitfähigkeit (cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit), nicht die parallel zur Schichtebene (in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit). Berechnungen für $N_1 \times N_2$ -Übergitter aus Germaniumisotopen ergeben für ein 1x1-Übergitter die stärkste Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit um 25% im Vergleich zu monoisotopischem Massivmaterial im Temperaturbereich von 20 K [Ren82].

5.3.2.2 Änderung des Frequenzspektrums in Übergitterstrukturen

Die zuvor dargestellte Reduzierung der ersten Brillouin-Zone von Übergitterstrukturen führt zu einer Faltung der akustischen Phononenäste. Das resultierende Frequenzspektrum besteht aus nahe beieinander liegenden, durch Bandlücken getrennte Frequenzäste. Die optischen Phononen unterliegen einem Confinement, das zu einer Aufspaltung in diskrete Phononenzweige mit schwach ausgebildeter Dispersion führt, siehe Abb.5.6. Für die Berechnung der Dispersionsrelation lässt sich z.B. das Modell der linearen Kette anwenden. Eine ausführliche Einführung in die verschiedenen Berechnungsmodelle (lineare Ketten-, elastisches Kontinuum- und dielektrisches Kontinuummodell) findet man in [Col85], [Rid97]. Auch wenn das resultierende Frequenzspektrum das Anregungsspektrum der Übergitterstruktur beschreibt, lassen sich die optischen Schwingungsmoden wegen des Confinements auf die jeweiligen Schichtbereiche einschränken.

Das charakteristische Aussehen des longitudinalen akustischen Phononenzweiges einer Übergitterstruktur mit den Schichtdicken d_A bzw. d_B des Materials A bzw. B wird z.B. in [Tam88] hergeleitet. Betrachtet wird die Propagation eines Phonons in Stapelrichtung (z-Achse). Beim Übergang eines Phonons aus der Schicht A in die Schicht B trifft dieses senkrecht auf die Grenzfläche auf. In Stapelrichtung ist der maximale Wert des Wellenvektors der ersten Brillouin-Zone der Übergitterstruktur durch den Wert der Periode $p_{SL} = d_A + d_B$ festgelegt. Die Bragg-Bedingung für Reflexion ergibt sich mit dem Betrag des reziproken Übergittervektors G_0 zu:

$$2 \cdot q_m = m \cdot \frac{2 \cdot \pi}{p_{SL}} = m \cdot G_0 \quad m \in N_0 \quad (5-33)$$

Alle Phononen mit Werten des Wellenvektors von $q = q_m$, erfahren an den Grenzflächen Totalreflexion und können nicht durch die Übergitterstruktur propagieren. Berücksichtigt man diese Totalreflexion an der Zonengrenze bei der Überführung des akustischen Phononenastes des Massivmaterials aus der Brillouin-Zone in die reduzierte Brillouin-Zone des Übergitters, erhält man qualitativ das gefaltete Spektrum, wie in Abb.5.6 schematisch dargestellt [Kel95].

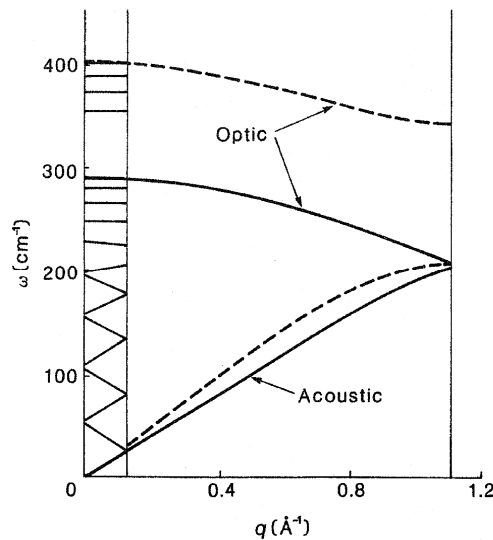


Abbildung 5.6: Die mit dem eindimensionalen linearen Kettenmodell berechneten Frequenzspektren einer aus 5 GaAs- und 4 AlAs-Schichten bestehenden AlAs / GaAs-Übergitterstruktur und der Massivmaterialien GaAs bzw. AlAs (geschlossene bzw. gestrichelte Linie). Die Frequenzspektren der Massivmaterialien sind bzgl. der ersten Brillouin-Zone ($0 \leq q \leq 1.11$) gezeigt. Das Frequenzspektrum der Übergitterstruktur ist in der zugehörigen reduzierten ersten Brillouin-Zone ($0 \leq q \leq 0.124$) dargestellt [Kel95]. ($1 \text{ meV} \approx 8.1 \text{ cm}^{-1}$)

Zur Herleitung der Dispersionsrelation für den longitudinalen akustischen Zweig einer Übergitterstruktur mit der Periode p_{SL} betrachtet man die mit der Propagation eines Phonons aus der Schicht A in die Schicht B einhergehende Atomauslenkungen $u_{A,B}(z)$. Phononen mit Werten des Wellenvektors, die nicht Gl.5-33 entsprechen, erfahren an der Grenzfläche keine Totalreflexion, so dass ein Teil der Anregung in die benachbarte Schicht übergeht. Die Auslenkung des Atoms in einer Schicht ($i=A, B$) setzt sich somit aus zwei Anteilen zusammen:

$$u_i(z) = a_i^{trans} \cdot e^{i \cdot q_i \cdot z} + a_i^{ref} \cdot e^{-i \cdot q_i \cdot z} \quad (5-34)$$

Die Dispersionsrelation der Wellenvektoren ist durch die des entsprechenden Schichtmaterials gegeben $q_i = \omega / v_{G,i}$. Der Anteil der transmittierten bzw. reflektierten Schwingungsamplitude wird durch die Koeffizienten a_i^{trans} , a_i^{ref} ausgedrückt. Die mit einer Auslenkung erzeugte Kraft K_i ergibt sich mit der jeweiligen elastischen Konstanten zu $K_i = \alpha_i \cdot \partial u_i / \partial z$. Unter Verwendung der Kontinuitätsbedingung und des Blochschen Theorems für die Atomauslenkungen und die Kräfte an der Grenzfläche bei $z = z_0$

$$\begin{aligned}
 u_A(z_0) &= u_B(z_0) & K_A(z_0) &= K_B(z_0) \\
 u_A(z_0 + p_{SL}) &= e^{i \cdot q \cdot d_{A+B}} \cdot u_B(z_0) & K_A(z_0 + p_{SL}) &= e^{i \cdot q \cdot d_{A+B}} \cdot K_B(z_0)
 \end{aligned}
 \tag{5-35}$$

findet man die für Dispersionsrelation:

$$\cos(q \cdot p_{SL}) = \cos\left(\omega \cdot \left(d_A / v_{G,A} + d_B / v_{G,B}\right)\right) - \frac{(1 - \delta)^2}{2 \cdot \delta} \cdot \sin\left(\frac{\omega \cdot d_A}{v_{G,A}}\right) \cdot \sin\left(\frac{\omega \cdot d_B}{v_{G,B}}\right)
 \tag{5-36}$$

Mit den Massendichten ρ_A und ρ_B ist der Parameter $\delta = Z_A / Z_B$ durch das Verhältnis der akustischen Impedanzen $Z = \rho \cdot v_G$ der Schichtmaterialien gegeben.

Für gleiche Impedanzwerte verschwindet in Gl.5-36 auf der rechten Seite der zweite Term und man erkennt, dass in der Zeit $t = d_A \cdot v_{G,A}^{-1} + d_B \cdot v_{G,B}^{-1}$ die Schwingung eine Periode durchläuft.

Unterschiedliche Impedanzwerte führen am Zonenrand und im Zonenzentrum der Brillouin-Zone zu Bandlücken, den sogenannten Phononen-Stopbänder. Für gering verschiedene akustische Impedanzwerte ($\delta \sim 1$) der Schichtmaterialien ist die Lage ω_m und die Breite $\Delta\omega_m$ der Phononen-Stopbänder durch die Schichtdicken, die materialspezifischen Gruppengeschwindigkeiten und den Wert von δ bestimmt:

$$\omega_m = m \cdot \frac{\pi}{d_A / v_{G,A} + d_B / v_{G,B}}
 \tag{5-37}$$

$$\Delta\omega_m = \frac{2}{d_A / v_{G,A} + d_B / v_{G,B}} \cdot \sqrt{\frac{(1 - \delta)^2}{\delta}} \cdot \sqrt{\left| \sin\left(\frac{\omega_m \cdot d_A}{v_A}\right) \cdot \sin\left(\frac{\omega_m \cdot d_B}{v_B}\right) \right|}
 \tag{5-38}$$

Die Breite der Bandlücke ist am Zonenrand größer als in der Zonenmitte und nimmt mit zunehmender Periode ab. Je mehr die Impedanzwerte sich gleichen, desto kleiner wird die Breite der Bandlücke. Das unter Verwendung von Massivmaterialdaten für eine symmetrische (001)-AlAs / GaAs-Übergitterstruktur berechnete longitudinale und transversale akustische Frequenzspektrum [Tam88] ist in Abb.5.7 dargestellt.

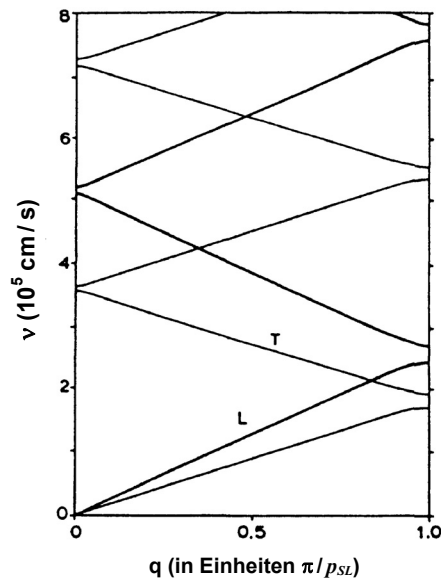


Abbildung 5.7: Berechnete Dispersionsrelation für Phononen, die sich entlang der Stapelrichtung einer symmetrischen (001)-AlAs / GaAs-Übergitterstruktur mit der Periode p_{SL} ausbreiten.

Die durch Ramanstreuung ermittelten longitudinalen akustischen Anregungsspektren von symmetrischen (001)-GaAs / AlAs-Übergitterstrukturen zeigen eine gute Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem linearen Kettenmodell [Bar78]. Weitergehende Berechnungen in [Col85], [Lam97] liefern für den optischen Frequenzbereich eine unterschiedliche Beschreibung der in Stapelrichtung auftretenden diskreten Frequenzbänder. Abhängig vom verwendeten Barrierenmaterial lässt sich ein Confinement, ähnlich dem der Ladungsträger in einer QW-Struktur, für bestimmte Frequenzbänder feststellen. Für GaAs / $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Übergitter erwartet man die Ausbildung von diskreten optischen GaAs-ähnlichen Moden in der Barrieren- und Wellschicht. Der Wert der quantisierten Wellenvektorkomponente berechnet sich dann aus der Well- und Barrierenschichtdicke bzw. der Periode gemäß $q_m = m \cdot \pi / p_{SL}$. Diese Frequenzbänder zeigen ähnlich wie das akustische Frequenzspektrum die durch Zonenfaltung entstandenen Frequenzlücken am Zonenrand. Demgegenüber weisen die dem AlAs zugeordneten Moden ein Confinement auf, d.h. sie sind auf den AlAs-Schichtbereich eingeschränkt. Der Wert der quantisierten Wellenvektorkomponente ist dann nicht mehr durch die Periode, sondern durch die Dicke der AlAs-Schicht bestimmt. Für diese Übergitter erwartet man auch für die optischen GaAs-ähnlichen Moden ein Confinement. Mit geeigneter Umrechnung der Wellenvektoren des Massivmaterials lässt sich zeigen, dass die quantisierten optischen Moden die Energiewerte von entsprechenden Moden des Massivmaterials annehmen [Lam99].

Parallel zur Schichtebene unterliegen die optischen Phononenzweige keinem Confinement. Raman-Streuexperimente und infrarotspektroskopische Untersuchungen an GaAs / $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Übergitter bestätigen die theoretischen Berechnungen [Col85], [Soo85].

Die in Stapelrichtung auftretende Symmetrie führt in Übergitterstrukturen zu einer Änderung des Phononenspektrums. Aufgrund der reduzierten Brillouin-Zone kann dies zu einer Erhöhung der Umklapp-Prozesse für die in Stapelrichtung propagierenden Phononen führen und damit zu einer Reduzierung der entsprechenden Gitterwärmeleitfähigkeitskomponente.

Die aus Raumtemperaturmessungen an 0.4 μm bis 0.7 μm dicken Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 -Übergittern mit Perioden zwischen 2 nm und 12 nm ermittelten cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeiten zeigen deutlich kleinere Werte gegenüber den an p- Bi_2Te_3 - (1.1 W / m·K), p- Sb_2Te_3 - (0.95 W / m·K) und p-BiSb Te_3 -Schichten (0.45 W / m·K) ermittelten Ergebnisse. Die Gitterwärmeleitfähigkeit nimmt mit Verringerung der Periode ab, mit einem minimalen Wert von 0.22 W / m·K für Strukturen mit einer Periode zwischen 4 nm und 5 nm. Für kleinere Perioden steigt die Gitterwärmeleitfähigkeit wieder an und erreicht den Wert der BiSb Te_3 -Schicht [Yam98], [Ven00].

Messungen an Si / Ge-Übergittern liefern eine etwas veränderte Abhängigkeit. Mit Verringerung der Periode von 30 nm bis 15 nm zeigt die cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit nur eine geringe Änderung mit Werten von ca. 2 W / m·K. Für Strukturen mit Perioden zwischen 10 nm und 5 nm zeigt sich dann ein drastischer Anstieg der Gitterwärmeleitfähigkeit auf 4 W / m·K. Mit weiterer Reduzierung der Periode bildet sich wieder eine stetige Abnahme der Wärmeleitfähigkeit aus. Die Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit für Strukturen mit größerer Periode wird durch die Grenzflächenmorphologie und die Ausbildung von Versetzungen erklärt, die zur Relaxation der Gitterverspannungen führt, siehe auch [Alb95]. Für kleinere Werte der Periode wird die reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit auf die schlechtere thermische Leitfähigkeit der Grenzflächen zurückgeführt. Die in diesen Übergitterstrukturen aufgrund von Gitterverspannungen zusätzlich auftretenden Streumechanismen führen zu einer stärkeren Verringerung als bei Proben aus einer homogenen äquivalenten Materialkomposition [Lee97]. Messungen der cross-plane-Wärmeleitfähigkeit an (001)-GaAs / AlAs-Übergittern im Bereich von 100 K bis 400 K zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von der Periode. Die ermittelte Wärmeleitfähigkeit liegt teilweise um eine Größenordnung unter dem von GaAs-Massivmaterial (~ 46 W / m·K bei Raumtemperatur). Der Raumtemperaturwert der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit eines 3x3-GaAs / AlAs-Übergitters beträgt 3,1 W / m·K, der eines 12x14-GaAs / AlAs-Übergitters ca. 5,8 W / m·K [Cap99].

Für eine 2x2-Si / Ge-Übergitterstruktur wird in [Hyl97] der Einfluss des veränderten akustischen Frequenzspektrums in der Berechnung der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit berücksichtigt.

Dabei werden zusätzlich zu den senkrecht (hier $\vec{q}_\perp = (0, 0, q_z)$) auf die Grenzfläche auftreffenden Phononen, bei denen der in-plane Wellenvektor $\vec{q}_\parallel = (q_x, q_y, 0)$ verschwindet, auch Phononen mit vorhandenem in-plane-Wellenvektor in die Rechnung mit einbezogen. Zur Herleitung der Dispersionsrelation wird ein kubisches Gittermodell verwendet, das auch Schwingungen in den Schichtebenen zulässt. Aufgrund der unterschiedlichen Werte der Kraftkonstanten in den Si-Si- und den Ge-Ge-Schichten kommt es zu veränderten Dispersionsrelationen. Für den Fall einer verschwindenden bzw. von Null verschiedenen in-plane-Wellenvektorkomponente ist der longitudinale Frequenzast der Übergitterstruktur bzw. der Massivmaterialien in der jeweiligen ersten Brillouin-Zone in Abb.5.8 gezeigt. Je nach Wert des in-plane-Wellenvektors bewirken die unterschiedlichen Werte der Kraftkonstanten, dass unterschiedliche gebundene Moden in der Übergitterstruktur vorliegen.

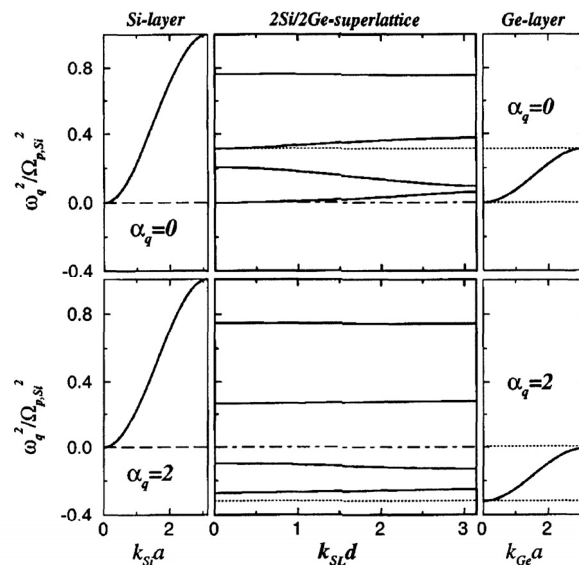


Abbildung 5.8: Für senkrechten Einfall der Phononen auf die Grenzfläche hat der in-plane-Wellenvektor den Wert $\vec{q}_\parallel = 0$ und $\alpha_q = 0$, obere Darstellung. Die Skalierung der Frequenzen erfolgt auf die $\omega(q_x, q_y, 0)$ -Mode von Silizium. Ist der in-plane-Wellenvektor von Null verschieden und $\alpha_q \neq 0$, bleibt er für eine vollständig spiegelnde Grenzfläche erhalten.

Bei $\vec{q} = 0$ besitzt die Übergitterstruktur vier Frequenzäste, von denen die beiden unteren energetisch im Frequenzspektrum der Massivmaterialien liegen, so dass diese Moden mit Anregungen über die gesamte Übergitterstruktur verbunden sind. Die beiden oberen Frequenzäste sind dagegen auf den Si-Schichtbereich des Übergitters beschränkt und nahezu dispersionsfrei. Die daraus resultierenden kleinen Gruppengeschwindigkeiten dieser sogenannten gebundenen Moden bewirkt, dass sie nur in geringem Maße zur Gitterwärmeleitfähigkeit beitragen. Eine zusätzliche Unterdrückung dieser Moden findet bei Vorhandensein von Massenfluktuationsstreuung statt, siehe Gl.5-28.

Berücksichtigt man für Wellenvektoren mit $\vec{q} \neq 0$ die größere in-plane-Kraftkonstante von Silizium im Vergleich zu Germanium in der Skalierung der Frequenzspektren relativ zur $\omega(q_x, q_y, 0)$ -Mode von Silizium, so kommt es zu einer energetischen Absenkung des Frequenzspektrums von Germanium. Zusätzlich zu den gebundenen Moden der Si-Schicht sind nun auch die beiden ursprünglich auf den gesamten Übergitterbereich ausgedehnten Schwingungsmoden auf den Ge-Schichtbereich eingeschränkt. Die Berücksichtigung des in-plane-Wellenvektors führt in der Berechnung der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit zu einem Wert, der um eine Größenordnung kleiner ist im Vergleich als die Massivmaterialwerte.

Auch Berechnungen der Gitterwärmeleitfähigkeit einer aus 16 Monolagen bestehenden Si/Ge-Übergitterstruktur zeigen eine Reduzierung, sobald die monoatomare Schichtzusammensetzung aufgehoben wird [Kis00]. Werden zwei der 16 Si-Monolagen durch Ge-Monolagen ersetzt,

nimmt die cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit um einen Faktor 9 im Vergleich zum Si-Massivmaterialwert ab. Mit weiterer Substitution zeigt sich nur noch eine geringe Reduzierung. Eine dominierende Eigenschaft, die die Gitterwärmeleitfähigkeit einer Übergitterstruktur beeinflusst, sind die elastischen Gitterparameter der verwendeten Materialien. Weichen diese voneinander ab, können sich, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, verstärkt lokal gebundene Moden mit geringer Dispersion ausbilden.

5.3.2.3 Grenzflächenstreuung

Für Schichtdicken d im Bereich der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger bzw. der Phononen findet man einen mit abnehmender Schichtdicke sinkenden Wert der Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. der Gitterwärmeleitfähigkeit. Die auf der Grenzflächenstreuung beruhende Reduzierung der mittleren freien Weglänge bezeichnet man allgemein als Size-Effekt. Erste theoretische Betrachtungen zur Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund dieses Streumechanismus in dünnen Metallschichten wurden von Thomson durchgeführt [Fuc38]. Die Berechnung der effektiven freien Weglänge \bar{l} in einer Schicht erfolgt durch reine Berücksichtigung der geometrischen Gegebenheiten. Für die auf den Massivmaterialwert bezogene freie Weglänge \bar{l}/l_0 erhält man mit dem Parameter der reduzierten Schichtdicke $\xi_0 = d/l_0$:

$$\frac{\bar{l}}{l_0} = \frac{1}{2} \cdot \xi_0 \cdot \left(\ln \left(\frac{1}{\xi_0} \right) + \frac{3}{2} \right) \quad (5-39)$$

In dieser Berechnung werden nur die freien Weglängen eines Teilchens berücksichtigt. Somit fehlt die einem Vielteilchensystem innewohnende statistische Verteilung der freien Weglängen. Die Berücksichtigung dieser Verteilung in der Berechnung der mittleren freien Weglänge erfolgt durch Fuchs unter Verwendung der Boltzmann-Gleichung. Durch die Einführung des Spiegelparameters lässt sich die Beschaffenheit der Grenzfläche in die Berechnung mit einbeziehen:

$$\frac{\bar{l}}{l_0} = 1 - \frac{3 \cdot (1-p_s)}{8 \cdot \xi_0} + \frac{3}{4 \cdot \xi_0} \cdot (1-p_s)^2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} p_s^{n-1} \cdot \left(B(n \cdot \xi_0) \cdot \left(n^2 \cdot \xi_0^2 - \frac{n^4 \cdot \xi_0^4}{12} \right) + e^{-n \cdot \xi_0} \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{5}{6} \cdot n \cdot \xi_0 - \frac{n^2 \cdot \xi_0^2}{12} + \frac{n^3 \cdot \xi_0^3}{12} \right) \right) \quad (5-40)$$

mit $B(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy$

Der Vergleich der experimentell ermittelten Leitfähigkeit von Caesium-Schichten mit Dicken im Bereich von 10 μm bis 140 μm und dem Massivmaterialwert ergibt, dass mit Reduzierung der Schichtdicke der diffuse Anteil der Oberflächenstreuung zunimmt.

Berechnungen von Flik [Fli90] zur effektiven freien Weglänge parallel bzw. senkrecht zur Grenzfläche einer Schicht unter reiner Berücksichtigung der geometrischen Gegebenheit und einer getrennten Betrachtung nach Schichtdickenverhältnis ξ_0 , liefern für die Grenzfälle sehr dicker ($\xi_0 \gg 1$) bzw. sehr dünner Schichten ($\xi_0 \ll 1$) eine Übereinstimmung mit den für vollständig diffuse Grenzflächenstreuung erhaltenen Ergebnissen von Fuchs.

Ausgehend von einem Material mit tetragonalem Kristallgitter ($\kappa_a = \kappa_b$, κ_c bezeichnet die Gitterwärmeleitfähigkeitskomponente entlang der jeweiligen Kristallachse) wird für eine Schicht und diffuse Grenzflächenstreuung gezeigt, wie sich abhängig vom Anisotropiefaktor $A_\kappa = \kappa_a / \kappa_c$ des Massivmaterials der Size-Effekt auf die cross-plane- bzw. die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit auswirkt. Die Anisotropie der Gitterwärmeleitfähigkeit der Schicht bestimmt sich gemäß Gl.5-41 aus dem Massivmaterialwert und dem Verhältnis der freien Weglängen in der Schicht. Für sehr dünne Schichten zeigt sich aufgrund der stärkeren Reduzierung der cross-plane-Komponente der Gitterwärmeleitfähigkeit κ_\perp für die Anisotropie eine Abhängigkeit von der Schichtdicke und der mittleren freien Weglängenkomponekte des Massivmaterials $l_{0,\parallel} = l_{0,a}$:

$$\frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{\parallel}} = \frac{1}{A_{\kappa}} \cdot \frac{l_{\perp}}{l_{\parallel}} \approx \frac{\pi}{2 \cdot A_{\kappa}^{1/2} \cdot \ln(2 \cdot l_{0,\parallel} / d)} \quad (5-41)$$

Für sehr dicke Schichten ist die Anisotropie gleich der des Massivmaterials. Für dicke Schichten, bei denen nicht alle Phononen der Grenzflächenstreuung unterliegen, ergeben die Berechnungen, dass die Grenzflächenstreuung sich stärker auf die Komponente der Gitterwärmeleitfähigkeit mit dem höheren Wert und der größeren intrinsischen freien Weglänge auswirkt. Für $A_{\kappa} < 1$ lässt sich mit abnehmender Schichtdicke eine stärkere Reduzierung von κ_{\perp} feststellen, siehe Abb.5.9. Für $A_{\kappa} > 1$ zeigt sich zunächst eine stärkere Reduzierung der in-plane-Komponente. Mit weiterer Verringerung der Schichtdicke führt die ungleichmäßige Reduzierung der Wärmeleitfähigkeitskomponenten und die Zunahme der vom Streuprozess betroffenen Phononen zu einer verstärkten Abnahme der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit.

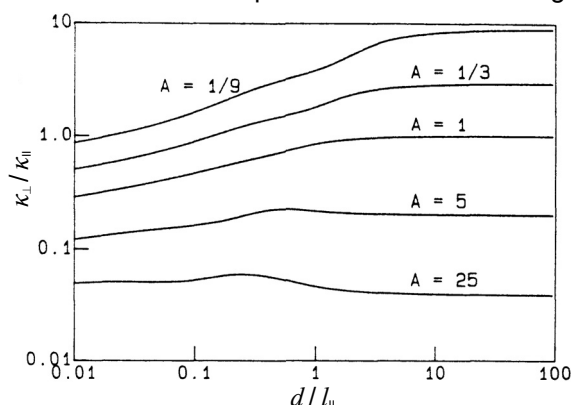


Abbildung 5.9: Abhängigkeit des Verhältnisses der Gitterwärmeleitfähigkeitskomponenten von der auf die mittlere freie Weglängenkompone l_{\parallel} normierten Schichtdicke. Berechnungen für unterschiedliche Werte des Anisotropiefaktors A_{κ} des Massivmaterials mit tetragonaler Kristallstruktur nach [Flü90].

Experimentelle Untersuchungen an 3 nm bis 350 nm dicken polykristallinen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten zeigen mit abnehmender Schichtdicke eine weniger starke Temperaturabhängigkeit und eine Reduzierung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit [Völ87]. Bei diesen Schichten stellt man mit abnehmender Dicke eine kleiner werdende Korngröße fest, die Streuung der Phononen an den Korngrenzen nimmt zu. Als dominanter Streuprozess wird in den Modellrechnungen zur Gitterwärmeleitfähigkeit neben den U-Prozessen die Streuung an den Korngrenzen berücksichtigt. Mit der Verwendung der Abhängigkeit der Korngröße von der Schichtdicke liefert das von Völklein modifizierte Modell von Mayadas-Shatzkes [May70] mit der Fuchs-Theorie eine gute Beschreibung der experimentell ermittelten Reduzierung [Völ86], [Völ86a]. Die schwächer ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit erklärt sich aus dem verstärkten Beitrag der Korngrenzenstreuung mit einer schwächeren Temperaturabhängigkeit gegenüber dem stark temperaturabhängigen U-Prozess.

Die Beschreibung der Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit aufgrund der Grenzflächenstreuung erfolgt analog zu Fuchs. Die Verteilungsfunktion $n(v_z, z)$ wird je nach Vorzeichen der Geschwindigkeitskomponente mit dem entsprechenden Index +/- versehen, schematisch dargestellt in Abb.5.10. Die durch Grenzflächenstreuung stattfindende Änderung der Verteilung lässt sich unter Verwendung des Spiegelparameters p_s beschreiben. So wird z.B. von der auf die obere Grenzfläche auftreffenden Verteilung $n^+(v_z, d)$, der Anteil $p_s \cdot n^+(v_z, d)$ spiegelnd reflektiert, der die Verteilung $n^-(v_z, d)$ darstellt. Analog ergibt sich aus der Änderung aufgrund der Streuung an der unteren Grenzfläche der Zusammenhang $n^+(v_z, 0) = p_s \cdot n^-(v_z, 0)$:

$$\text{und} \quad n^+(v_z, 0) = p_s \cdot n^-(v_z, 0) \quad \text{für} \quad v_z > 0 \quad (5-42.a)$$

$$n^-(v_z, d) = p_s \cdot n^+(v_z, d) \quad \text{für} \quad v_z < 0 \quad (5-42.b)$$

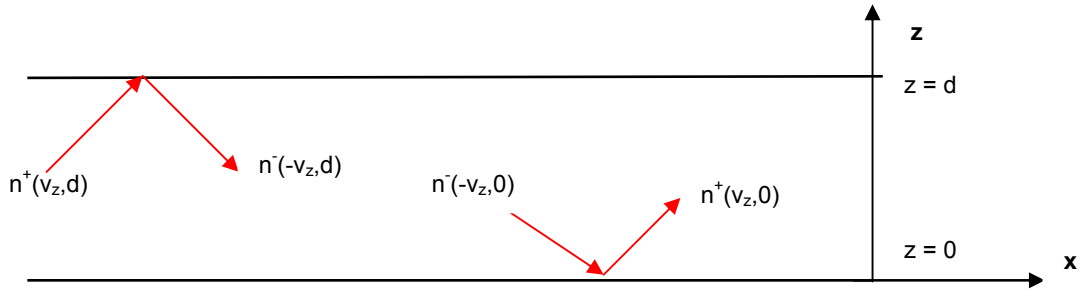


Abbildung 5.10: Streuung von Teilchen an den Grenzflächen einer Schicht der Dicke d mit der zugehörigen Verteilungsfunktion n^{\pm} .

Im Gegensatz zu einer Massivmaterialprobe, bei der das Anlegen eines Temperaturgradienten zu einer Störung der Gleichgewichtsverteilung N_0 führt und sich in der Änderung der Verteilungsfunktion gemäß Gl.5-13 ausdrückt, tritt für den Fall einer dünnen Schicht eine zusätzliche Störung der Verteilungsfunktion aufgrund der geometrischen Einschränkung der Schichtdicke auf. Für Phononen ergibt sich mit dem Ansatz aus Gl.5-11 für die stationäre Boltzmann-Gleichung der Ausdruck:

$$-\frac{n(\vec{q}, z)}{\tau_R(\vec{q})} = \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r N_0 + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r n \quad (5-43.a)$$

Verwendet man Gl.5-12 und berücksichtigt, dass die geometrische Einschränkung hier in einer Raumrichtung entlang der z -Achse gegeben ist, so erhält man bei einem Temperaturgradient in x -Richtung für die Abweichung in der Verteilungsfunktion von der Gleichgewichtsverteilung N_0 :

$$-\frac{n(\vec{q}, z)}{\tau_R(\vec{q})} = v_x \cdot \frac{d}{dx} T \cdot \frac{dN_0}{dT} + v_z \cdot \frac{dn(\vec{q}, z)}{dz} \quad (5-43.b)$$

Mit dem Lösungsansatz von Fuchs bestimmt sich die allgemeine Lösung der Differentialgleichung zu:

$$n(\vec{q}, z) = -v_x \cdot \tau_R(\vec{q}) \cdot \frac{d}{dx} T \cdot \left(1 + \Phi \cdot e^{-\frac{z}{\tau_R v_z}} \right) \quad (5-44)$$

Durch die mit Gl.5-42.a, b definierten Randbedingungen an den Grenzflächen ($z = 0$ bzw. $z = d$) lässt sich der jeweilige Wert des Parameters Φ bestimmen. Für die Verteilungsfunktion ergibt sich abhängig vom Wellenvektor und dem jeweiligen Vorzeichen der Geschwindigkeitskomponente v_z die Darstellung:

$$n^+(\vec{q}, z) = -\tau_R(\vec{q}) \cdot v_x \cdot \frac{d}{dx} T \cdot \frac{\partial N_0}{\partial T} \cdot \left(1 - \frac{(1-p_s) \cdot e^{-\frac{z}{\tau_R v_z}}}{1 - p_s \cdot e^{-\frac{z}{\tau_R v_z}}} \right) \quad \text{für } v_z > 0 \quad (5-45.a)$$

und

$$n^-(\vec{q}, z) = -\tau_R(\vec{q}) \cdot v_x \cdot \frac{d}{dx} T \cdot \frac{\partial N_0}{\partial T} \cdot \left(1 - \frac{(1-p_s) \cdot e^{\frac{d-z}{\tau_R v_z}}}{1 - p_s \cdot e^{\frac{d-z}{\tau_R v_z}}} \right) \quad \text{für } v_z < 0 \quad (5-45.b)$$

Mit Gl.5-13 bzw. Gl.5-14 und einer zusätzlichen Integration über die Schichtdicke lässt sich die Gitterwärmeleitfähigkeitskomponente parallel zur Oberfläche $\kappa_{II}(d, T)$ als Funktion der Schichtdicke darstellen. Mit der Beschreibung des akustischen Phononenspektrums durch das Debye-Modell ergibt sich $\kappa_{II}(d, T)$ als Produkt der entsprechenden Komponente der Gitterwärmeleitfähigkeit des Massivmaterials $\kappa_{0,II}(d, T)$ und einer Funktion $g_{II}(d, T)$, die den temperaturabhängigen

Einfluss der Schichtdicke beschreibt. Drückt man das Verhältnis der Schichtdicke zur spektralen freien Phononenweglänge $l(x)$ durch den Parameter $\xi_0(x) = d \cdot (\tau_R(x) \cdot v_G)^{-1} = d/l(x)$ aus, kommt es zur Näherung:

$$\kappa_{II}(d, T) = \kappa_{0,II}(T) \cdot g_{II}(d, T) \approx \kappa_{0,II}(T) \cdot \frac{\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \tau_R(x) \cdot \left(1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{1 - p_s}{\xi_0(x)}\right)^{-1} dx}{\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \tau_R(x) dx} \quad (5-46)$$

Ersetzt man die spektrale Phononenweglänge durch die mittlere freie Weglänge und berücksichtigt für hinreichend dicke Schichten die Näherung $\left(1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{1 - p_s}{\xi_0}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{1 - p_s}{\xi_0}$, erhält man als Korrekturterm die ersten beiden Terme aus der von Fuchs hergeleiteten Beziehung, Gl.5-40.

5.3.3 Wärmetransport nach dem Modell von Majumdar

In den bisherigen Betrachtungen ist die Reduzierung der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit in Übergitterstrukturen auf die modifizierten Dispersionsrelationen und zusätzlich auftretenden bzw. modifizierten Streueffekte zurückgeführt worden. Diese Veränderungen finden ihre Ursache in der Übergittersymmetrie und in den elastischen Gittereigenschaften der verwendeten Materialien. Die Berechnung der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit erfolgt dann stets mit dem aus der Boltzmann-Gleichung Gl.5-10 ermittelten Ausdruck Gl.5-19. Diese Herleitung setzt aber voraus, dass die verwendete Umschreibung des Advektionsterms $\frac{\partial N(\vec{q}, t)}{\partial z} = \frac{\partial N(\vec{q}, t)}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$ in Gl.5-12 gültig ist,

d.h. sich im betrachteten Raumbereich ein lokaler Temperaturgradient über den Bereich der Schichtdicke ausbilden kann. Damit ist eine Dicke notwendig, die größer ist als die mittlere freie Weglänge der dominant zum Wärmetransport beitragenden Phononen [Maj93], [Cah03].

Abhängig vom Verhältnis von Schichtdicke zur mittleren freien Weglänge bezeichnet man eine Schicht als akustisch dick ($d/l_0 \gg 1$) bzw. akustisch dünn ($d/l_0 \ll 1$). Für akustisch dicke Schichten ist der Wärmetransport rein diffusiv und es gilt das Fourier-Gesetz: $\vec{j}_{th} = -\kappa \cdot \vec{\nabla} T$.

In akustisch dünnen Schichten sind die Phononen keinen intrinsischen Streuprozessen unterworfen und werden nur an den Grenzflächen gestreut, woraus sich der Begriff ballistischer Wärmetransport herleitet. Für den Fall, dass die Temperaturen T_1, T_2 der Grenzflächen kleiner sind als die Debye-Temperatur des Schichtmaterials, gilt das Casimir-Gesetz: $\vec{j}_{th} = \vec{j}_{Cas} = \sigma_b \cdot (T_1^4 - T_2^4)$.

In Schichten mit Dicken vergleichbar der mittleren freien Weglänge findet der Wärmetransport sowohl diffusiv als auch ballistisch statt.

Die Gültigkeit des Fourier-Gesetzes ist somit auf die Beschreibung hinreichend dicker Schichten beschränkt. Auch die Verwendung der hyperbolischen Wärmeleitungsgleichung führt im Bereich sehr dünner Schichten zu ungenauen Aussagen. Von Majumdar wurde eine Wärmeleitungsgleichung hergeleitet, die in allen drei genannten Transportbereichen gültig ist [Maj93], [Jos93]. Ausgehend von der Überlegung, ähnlich zur Strahlungsdichte von Photonen eine raumwinkelbezogene spektrale Phononenflussdichte I_ω zu definieren, wird aus der nicht stationären Boltzmann-Gleichung - für eine Schicht, deren Grenzflächen die Temperaturen T_0 bzw. T_1 besitzen, so dass ein Temperaturgradient entlang der Schichtdicke in z-Richtung anliegt - die sogenannte EPRT (equation of phonon radiative transfer) hergeleitet.

Mit der Zustandsdichte $D(\omega)$ und der Verteilungsfunktion N_ω ergibt sich mit der richtungsabhängigen Gruppengeschwindigkeit $v(\theta, \phi)$ die spektrale Phononenflussdichte I_ω als Summe über die Beiträge der drei akustischen Phononenzweige gemäß:

$$I_\omega(\theta, \phi, z, t) = \sum_p v_p(\theta, \phi) \cdot N_\omega(z, t) \cdot \hbar \cdot \omega \cdot D_p(\omega) \quad (5-47)$$

θ und ϕ bezeichnen den Polar- bzw. den Azimutwinkel relativ zu dem in Abb.5.10 gegebenen Koordinatensystem. Mit dem Parameter $\mu = \cos\theta$ und der Gruppengeschwindigkeit lautet nun die zur Boltzmann-Gleichung äquivalente Formulierung für I_ω :

$$\frac{1}{v_G} \cdot \frac{\partial I_\omega}{\partial t} + \mu \cdot \frac{\partial I_\omega}{\partial z} = - \frac{\left(1/2 \cdot \int_{-1}^1 I_\omega \cdot d\mu\right) - I_\omega}{v \cdot \tau_R(\omega, T)} \quad (5-48)$$

Als Ansatz zur Lösung von Gl.5-48 wird die spektrale Phononenflussdichte abhängig vom Vorzeichen des Parameters μ in zwei Anteile I_ω^+ und I_ω^- zerlegt. Für diese Intensitätsanteile lässt sich die jeweilige EPRT analog zu Gl.5-48 aufstellen. Die Randbedingungen ergeben sich durch die an den Grenzflächen herrschenden Intensitätswerte $I_\omega^0(T_1)$ bzw. $I_\omega^0(T_0)$. Mit der Beschreibung des Phononenspektrums durch das Debye-Modell ergibt sich die Wärmestromdichte senkrecht zur Grenzfläche aus der Summation der mit den Anteilen I_ω^+ und I_ω^- korrespondierenden Wärmestromdichten:

$$j_{th,\perp}(z, t) = 2 \cdot \pi \cdot \left(\int_{\mu=1}^0 \int_0^{\omega_D} \mu \cdot I_\omega^-(z, \omega, \mu, t) \cdot d\omega d\mu + \int_{\mu=0}^1 \int_0^{\omega_D} \mu \cdot I_\omega^+(z, \omega, \mu, t) \cdot d\omega d\mu \right) \quad (5-49)$$

Die mit diesem Modell durchgeführten Berechnungen, z.B. das stationäre Temperaturprofil eines von einer Stirnseite beheizten Siliziumstabes unter Berücksichtigung unterschiedlicher Werte für die diffuse Grenzflächenstreuung, stimmen mit den aus Monte-Carlo-Simulationen ermittelten Ergebnissen überein. Analoge Berechnungen für unterschiedlich dicke Diamantschichten (0.1, 1.0, 10 μm) zeigen, dass der Wärmetransport im Temperaturbereich um 77 K ballistisch erfolgt. Das Fourier-Gesetz verliert für diesen Bereich seine Gültigkeit und führt zu einer fehlerhaften Bestimmung des Wärmestromes. Weitergehende Berechnungen [Jos93] zur zeitlichen Entwicklung des stationären Temperaturgradienten in dünnen Schichten zeigen deutliche Abweichungen der mit der Fourier- bzw. der hyperbolischen Wärmeleitungsgleichung ermittelten Ergebnisse gegenüber der EPRT-Berechnung. Eine korrekte Beschreibung der zeitlichen Entwicklung des Wärmetransports in akustisch dünnen Schichten liefert nur die EPRT-Berechnung.

5.3.4 Berücksichtigung der Grenzflächenstreuung nach dem Modell von Chen

In Anlehnung an die Herleitung zur Berechnung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit [Che96], [Che97] leitet Chen ein Modell zur Berechnung der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit in Übergittern her [Che98]. Die Berechnungen erfolgen für GaAs/AlAs- bzw. Si/Ge-Übergitter unterschiedlicher Periode. Mit der Voraussetzung, dass die Einzelschichtdicken größer als die Kohärenzwellenlänge der dominant zum Wärmetransport beitragenden Phononen des entsprechenden Massivmaterials sind (z.B. GaAs-Schichtdicke $> 2 \text{ nm}$), lassen sich Modifikationen des Phononenspektrums bzw. der Phononenstreuraten aufgrund wellencharakteristischer Interferenzeffekte ausschließen. Für Übergitter mit dieser Voraussetzung betrachtet Chen den Einfluss der Grenzflächenstreuung auf die Transporteigenschaften als klassischen Size-Effekt. Mit der von Majumdar eingeführten Phononenflussdichte wird die EPRT zur jeweiligen geometrischen Anordnung mit den entsprechenden Randbedingungen aufgestellt und gelöst. Die Beschreibung der Phononenspektren der Massivmaterialien erfolgt nach dem Debye-Modell. Zusätzlich werden Berechnungen zur Gitterwärmeleitfähigkeit durchgeführt, in denen die Dispersion der akustischen Frequenzweige durch Näherungen einbezogen wird. Das Auftreten gebundener Moden wird durch die entsprechende Anpassung des Transmissionskoeffizienten berücksichtigt. Zur Berechnung der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit eines Übergitters wird der Wärmetrans-

port in einer GaAs/AlAs-Schichtstruktur, an der ein Temperaturgradient in z-Richtung senkrecht zur Schichtoberfläche anliegt, analysiert. Bei der Streuung der Phononen an einer Grenzfläche werden Reflektion und Transmission berücksichtigt. Die Rauigkeit der Grenzfläche hat wesentlichen Einfluss auf die Streuung und damit auf den Wärmetransport. Im Falle sehr glatter Grenzflächen werden die Phononen entweder spiegelnd reflektiert oder über die Grenzfläche transmittiert, wobei ihre relativen Phasenlagen jeweils erhalten bleiben. Korngationen der Grenzflächen führen zu einer Änderung der Phasenlage bei der Streuung. Die Streuung wird als diffus betrachtet, und die Phononen werden in alle Richtungen gestreut. Die Berücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit erfolgt, indem die für vollständig diffuse bzw. spiegelnde Grenzflächen berechneten Transmissions- und Reflektionskoeffizienten durch den Spiegelparameter verknüpft werden. Mit der Möglichkeit den Streuprozess am spiegelnden Anteil der Grenzfläche als elastischen (elastic acoustic mismatch model) oder als inelastischen (inelastic acoustic mismatch model) Streuprozess zu beschreiben, lassen sich das Transmissions- und das Reflektionsverhalten gebundener Moden variieren.

Im inelastic acoustic mismatch model wird die diffuse Grenzflächenstreuung so modifiziert, dass die Ausbreitungsrichtung spiegelnd gestreuter Phononen erhalten bleibt. Damit wird der spiegelnde Anteil der Grenzfläche in der Streuung gebundener Moden berücksichtigt. Für den allgemeinen Fall teilweise spiegelnder und diffuser Streuung ergeben sich im Vergleich zu Gl.5-61.a und Gl.5-61.b im diffusiven Beitrag zwei Terme, die die Reflektion und die Transmission berücksichtigen.

Bei elastischer Grenzflächenstreuung besitzen das einfallende und das gestreute Phonon die gleiche Energie, weshalb gebundene Moden nicht zum cross-plane-Wärmetransport beitragen. Zusätzlich ist die elastische Streuung im Vergleich zum diffusen Streuprozess, ein gerichteter Streuprozess. Für vollständig spiegelnde Grenzflächen und elastische Streuung erwartet man deshalb eine minimale cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit. Mit Zunahme des diffusen Grenzflächenanteils können nun auch gebundene Moden zum Wärmetransport beitragen. Bei inelastischer Grenzflächenstreuung findet eine Transmission statt und die Ausbreitungsrichtung der spiegelnd reflektierten Phononen bleibt erhalten. Eine Vergrößerung des spiegelnden Grenzflächenanteils führt zu einem verstärkten Wärmefluss durch die Grenzfläche. In Abb.5.11 ist die für unterschiedlich dimensionierte Si / Ge-Übergitter für Raumtemperatur berechnete Abhängigkeit der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit vom Spiegelparameter für die verschiedenen Modellbetrachtungen dargestellt.

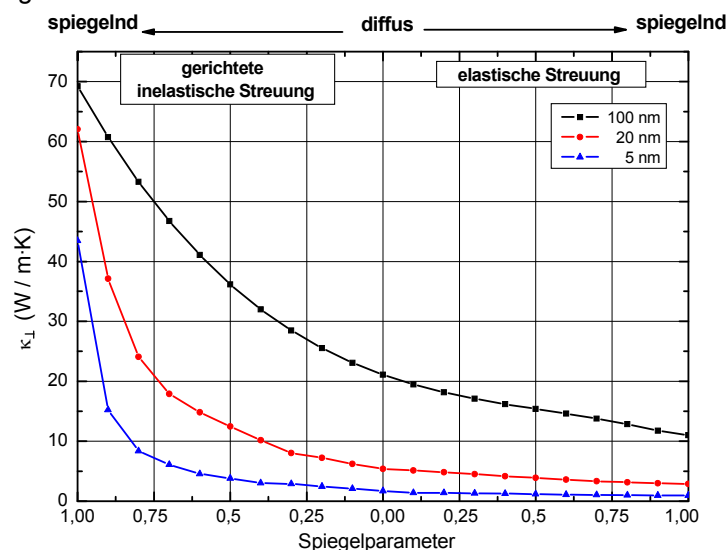


Abbildung 5.11: Berechnungen zum Einfluss verschiedener Grenzflächenstreumodelle auf die cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von Si / Ge-Übergitter. Die für unterschiedliche Periodenwerte dargestellten Berechnungen sind aus [Che98] entnommen.

Aufgrund der besseren Übereinstimmung der Gitterparameter und Elastizitätsmodule der Materialien besitzen die GaAs/AlAs- im Vergleich zu den Si/Ge-Übergittern einen geringeren Anteil

gebundener Moden. Die nach diesem Modell von Chen durchgeführten Berechnungen zur cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von Si/Ge-Übergittern zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten, Abb.5.12.

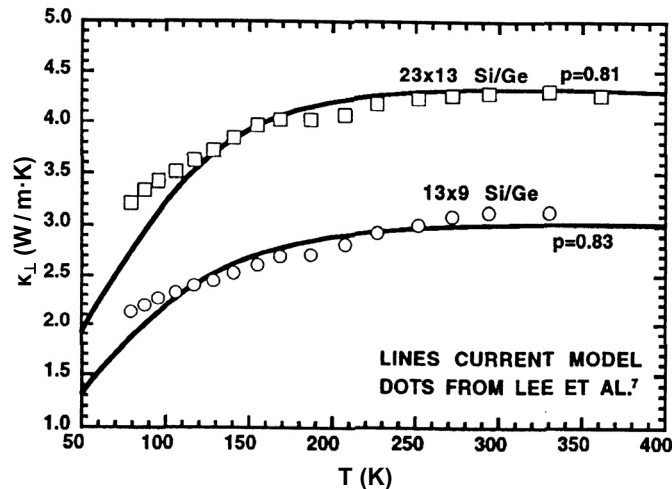


Abbildung 5.12: Vergleich von Messergebnissen und Berechnungen zur cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von Si/Ge-Übergittern, aus [Che98].

In den bisherigen Betrachtungen wird die Reduzierung der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von Übergittern auf das gegenüber den Massivmaterialien modifizierte Phononenspektrum (gebundene Moden mit kleineren Gruppengeschwindigkeiten), auf Mini-Umklappprozesse und die Grenzflächenstreuung zurückgeführt.

5.4 In-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit

Für die Berechnung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von Übergitterstrukturen eignet sich unter bestimmten Voraussetzungen das von Chen vorgeschlagene Modell [Che97]. Bevor aber auf dieses Modell eingegangen wird, soll zunächst gezeigt werden, wie sich für eine QW-Struktur die Dispersionsrelation ändert und wie dies zu einer Reduzierung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit führt. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Ursachen für die Änderung des Phononenspektrums von Übergittern wird für eine ideale QW- bzw. MQW-Struktur (dünne Einzelschicht bzw. Stapelstruktur bei der die Einzelschichten idealerweise aus Materialien mit stark unterschiedlichen elastischen Eigenschaften bestehen) die Modifizierung der Dispersionsrelation allein durch die räumliche Einschränkung der Phononen auf die Wellschicht zurückgeführt.

5.4.1 Gitterwärmeleitfähigkeit einer freitragenden QW-Schicht

Für eine freitragende Si-Quantenwell-Schicht (Si-FSQW-Schicht) wird von Balandin die Dispersionsrelation für die akustischen Phononenzweige hergeleitet und die Gitterwärmeleitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke berechnet [Bal98]. Die Berechnung erfolgt nach dem Modell von Callaway unter Berücksichtigung der Grenzflächen-, Isotopie- und Umklapp-Streuung. Die Relaxationszeiten dieser Streuprozesse zeigen eine Abhängigkeit von der Gruppengeschwindigkeit der Phononen ($1/\tau_B \sim v_G$, $1/\tau_I \sim v_G^{-3}$, $1/\tau_U \sim v_G^{-1}$). Mit der Kenntnis der Dispersionsrelationen lassen sich die Gruppengeschwindigkeiten ermitteln und der modenspezifische Einfluss des jeweiligen Streumechanismus auf die Gitterwärmeleitfähigkeit feststellen.

Allgemein ergeben sich die Dispersionsrelationen für ein isotropes elastisches Medium aus den Lösungen der Navie-Lame-Gleichungen mit den jeweiligen Randbedingungen:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{u} = c_T^2 \cdot \vec{\nabla}^2 \vec{u} + (c_L^2 - c_T^2) \cdot \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) \quad (5-50)$$

Dabei bezeichnet \vec{u} die Auslenkung aus der Gleichgewichtsposition und c_L, c_T die longitudinale bzw. transversale Schallgeschwindigkeit. Im Unterschied zu Massivmaterial, für das periodische Randbedingungen vorliegen, muss für den Fall einer freitragenden Schicht die Forderung erfüllt werden, dass die Normalkomponente des Spannungstensors an den Oberflächen verschwindet. Dies führt zu veränderten Dispersionsrelationen [Ban95]. Dieser Ansatz lässt sich in modifizierter Form auch auf eine Übergitterstruktur übertragen, deren Schichtmaterialien sich in ihrer Gitterstruktur so stark unterscheiden, dass von einer Auslenkung der Atome in den Grenzflächen abgesehen werden kann. Für eine FSQW-Struktur findet man drei Arten gebundener akustischer Moden mit einer jeweiligen Quantisierung der Wellenvektorkomponente senkrecht zur Schichtebene, hier im Weiteren die Komponente q_z . Zu gegebenem in-plane-Wellenvektor nimmt diese Komponente nur ganz bestimmte Werte an. Die Moden bezeichnet man als S(Scher)-, D-(Dilatation)- und F-(flexural)-Moden.

Die S-Moden sind Atomschwingungen in einer Schichtebene. Der zugehörige Auslenkungsvektor \vec{u}_n besitzt nur eine nicht verschwindende Komponente und steht senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, weshalb diese Moden mit den transversalen Moden in Massivmaterial in Beziehung gebracht werden. So ist z.B. eine in x-Richtung fortschreitende Schwingung $\vec{q}_{||} = (q_x, 0, 0)$ mit einer Auslenkung $\vec{u}_n(\vec{q}_{||}, z) = (0, u_y, 0)$ verbunden. Die Quantisierung der Wellenvektorkomponente ist durch die Schichtdicke als $q_{z,n} = n \cdot \pi / d$ gegeben. Für den hier betrachteten Fall der Wellenausbreitung in der Schichtebene $\vec{q}_{||} = (q_x, 0, 0)$ gilt die Dispersionsrelation:

$$\omega_n = c_T \cdot \sqrt{q_x^2 + n^2 \cdot (\pi/d)^2} \quad (5-51.a)$$

Bei den D- und F-Moden treten zwei von Null verschiedene Komponenten des Auslenkungsvektors auf, von denen eine in Ausbreitungsrichtung des Phonons liegt, weshalb diese Moden den longitudinalen Moden in Massivmaterial zugeordnet werden. Die Dispersionsrelation dieser Moden ergibt sich für den hier betrachteten Fall der Wellenausbreitung gemäß Gl.5-51.b. Die Parameter q_L, q_T sind Funktionen der Vektorkomponente q_x . Diese drei Größen sind durch zwei algebraische Gleichungen miteinander verknüpft, in die die Schichtdicke eingeht. Diese Gleichungen stellen die Quantisierungsvorschrift dar:

$$\omega_n = c_L \cdot \sqrt{q_x^2 + q_{L,n}^2} = c_T \cdot \sqrt{q_x^2 + q_{T,n}^2} \quad (5-51.b)$$

Zu gegebenem Wert der Vektorkomponente q_x ergibt sich eine Schar von Wertepaaren (q_L, q_T) , die eine Indizierung mit der Modennummer n notwendig machen $(q_{L,n}, q_{T,n})$. Durch die in Gl.5-52 formulierte Bedingung ergibt sich zu gegebenem q_x eine eindeutige Lösung aus der Menge der Wertepaare $(q_{L,n}, q_{T,n})$:

$$\frac{c_L}{c_T} = \frac{\sqrt{q_x^2 + q_{T,n}^2}}{\sqrt{q_x^2 + q_{L,n}^2}} \quad (5-52)$$

Aus den numerisch gelösten Dispersionsrelationen lässt sich die Abhängigkeit der Gruppengeschwindigkeit $v_G(q)$ von der Wellenvektorkomponente $q = q_x$ ermitteln. Für alle drei genannten Modenarten zeigt sich mit steigender Modennummer die Ausbildung abflachender Bänder aufgrund abnehmender Dispersion. Entsprechend zeigt sich eine drastische Reduzierung der Gruppengeschwindigkeit mit steigender Modennummer. Beispielhaft sind für die S-Moden die Dispersionsbeziehung und die zugehörigen Gruppengeschwindigkeiten für eine 10 nm dicke Si-FSQW-Schicht in Abb.5.13 und Abb.5.14 dargestellt.

Im Vergleich zum Silizium-Massivmaterial zeigt das Frequenzspektrum einer Si-FSQW-Schicht mehr Frequenzbänder mit deutlich kleinerer Dispersion und entsprechend reduzierten Werten der Gruppengeschwindigkeit. Aufgrund der veränderten Polarisation der Phononenzweige und der energetischen Lage der S-, D- und F-Moden sind nun auch mehr Umklapp-Prozesse als im Massivmaterial möglich. In Abb.5.15 ist für Raumtemperatur die Relaxationsrate der betrachte-

ten Streuprozesse als Funktion von ω für Silizium-Massivmaterial und für eine Si-QW-Schicht nach Berechnungen aus [Bal98] dargestellt.

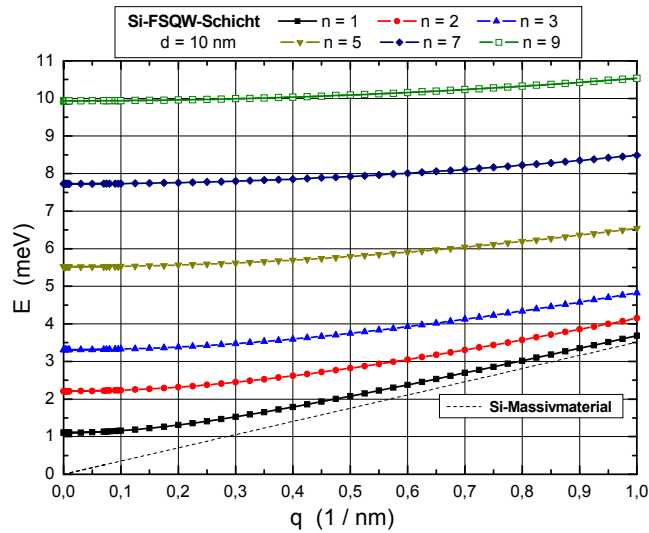


Abbildung 5.13: Dispersion der Energiebänder $E_n = \hbar \cdot \omega_n$ der S-Mode einer 10 nm dicken Si-FSQW-Schicht.

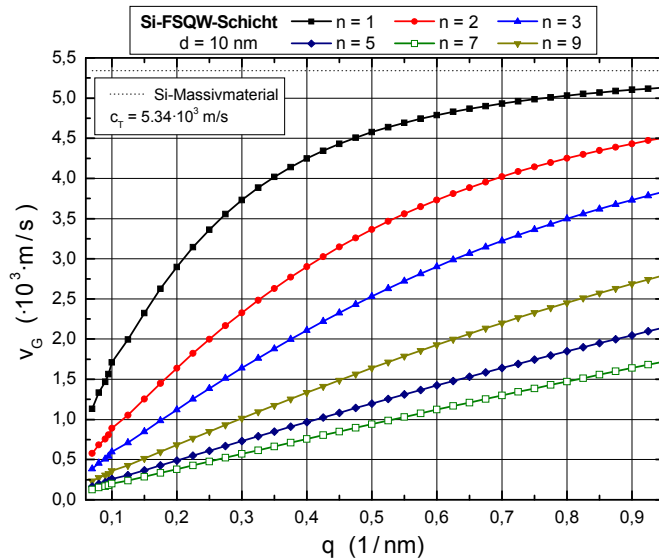


Abbildung 5.14: Abhängigkeit der Gruppengeschwindigkeit der betrachteten Energiebänder E_n von der Wellenvektorkomponente q_x , mit $0 \leq q_x \leq 2 \cdot \pi / a$.

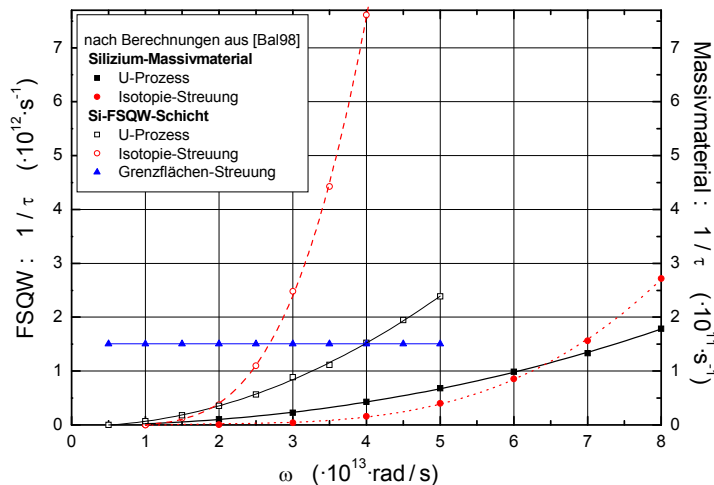


Abbildung 5.15: Vergleich der Streuraten der in der Legende gegebenen Streueffekte in Si-Massivmaterial und einer 10 nm dicken freitragenden Si-QW-Schicht für Raumtemperatur, Werte aus [Bal98].

Unabhängig vom Streuprozess fällt als erstes die um etwa einen Faktor 10 höhere Streurrate in der FSQW-Schicht im Vergleich zum Massivmaterial auf. Im Massivmaterial ist der U-Prozess fast über den gesamten Frequenzbereich dominierend, insbesondere im für Raumtemperatur relevanten thermischen Frequenzbereich von $4 \cdot 10^{13}$ rad/s. Nur für höhere Frequenzen wird die Streuung an Störstellen relevant. In einer FSQW ist für Frequenzen oberhalb $2,5 \cdot 10^{13}$ rad/s die Isotopiestreuung der führende Streumechanismus und erklärt sich aus der Proportionalität der Streurrate zur Frequenz und der geringen Dispersion der höher energetischen Moden $\tau_1^{-1} \sim \omega^4 / v_G$. Die Streurrate der Grenzflächenstreuung ist konstant. Im niederfrequenten Bereich ist diese der dominante Streumechanismus. Im Gegensatz zur Grenzflächen- und Isotopiestreuung, deren Streuraten sich durch Optimierung der Kristallinität und der Grenzflächenbeschaffenheit reduzieren lassen, bleibt die des U-Prozesses unverändert. Unabhängig von der Schichtqualität erwartet man deshalb alleine aufgrund der erhöhten U-Prozesse eine drastische Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit einer freitragenden QW-Schicht.

Der Einfluss der verschiedenen Streumechanismen auf die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit einer 10 nm dicken Si-FSQW-Schicht bzw. von Massivmaterial ist in Abb.5.16 gezeigt. Die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit im Massivmaterial durch Isotopiestreuung liegt für Raumtemperatur bei ca. 30% und nimmt mit zunehmender Temperatur ab, was zu einer geringeren Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit führt. Die Grenzflächenstreuung bewirkt eine weniger starke Reduzierung um etwa 10%. Aufgrund des U-Prozesses verringert sich der Raumtemperaturwert der Gitterwärmeleitfähigkeit der FSQW-Schicht im Vergleich zum Massivmaterialwert um einen Faktor 3.5. Auch die Isotopiestreuung ist stärker ausgeprägt und führt zu einer schwächer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit. Die Grenzflächenstreuung zeigt keine Temperaturabhängigkeit und trägt sowohl im Massivmaterial wie auch in der FSQW-Schicht nur gering zur Reduzierung bei.

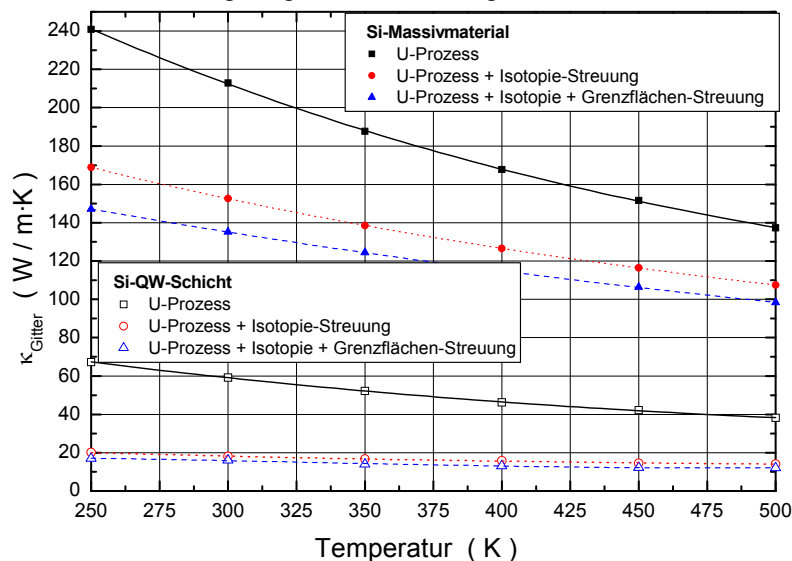


Abbildung 5.16: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit von Si-Massivmaterial und einer 10 nm dicken, freitragenden Si-QW-Schicht. Die durch Streueffekte verursachte Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit ist nach Berechnungen aus [Bal98] dargestellt.

Berücksichtigt man alle Streueffekte, so zeigt die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit der FSQW-Schicht einen Raumtemperaturwert von 13% des Massivmaterialwertes. Diese Reduzierung ist größenordnungsmäßig gleich der Abnahme der cross-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit eines 2x2-Si/Ge-Übergitters nach Berechnungen aus [Hyl97] bzw. [Kis00].

Nach diesen Überlegungen sollte die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von FSQW-Strukturen besonders durch die Effekte geprägt werden, die zu einer Erhöhung der Punktdefektstreuung führen (Verspannungen, Fehlstellen, Fremdatome). Somit erwartet man für MQW-Strukturen, bei denen die Dotierung in der Wellschicht erfolgt, analog zur Reduzierung der Ladungsträgbeweglichkeit eine stärkere Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den barriere-dotierten Strukturen.

5.4.1.1 Berechnungen für eine Bi_2Te_3 -QW-Schicht und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Die für eine Bi_2Te_3 -QW-Schicht in [Bal98a] durchgeführten Berechnungen der Abhängigkeit der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von der Wellschichtdicke sind in Abb.5.17 dargestellt. Zum Vergleich sind die an Schichten und Übergitterstrukturen experimentell ermittelten Ergebnisse aus [Nur01] eingetragen.

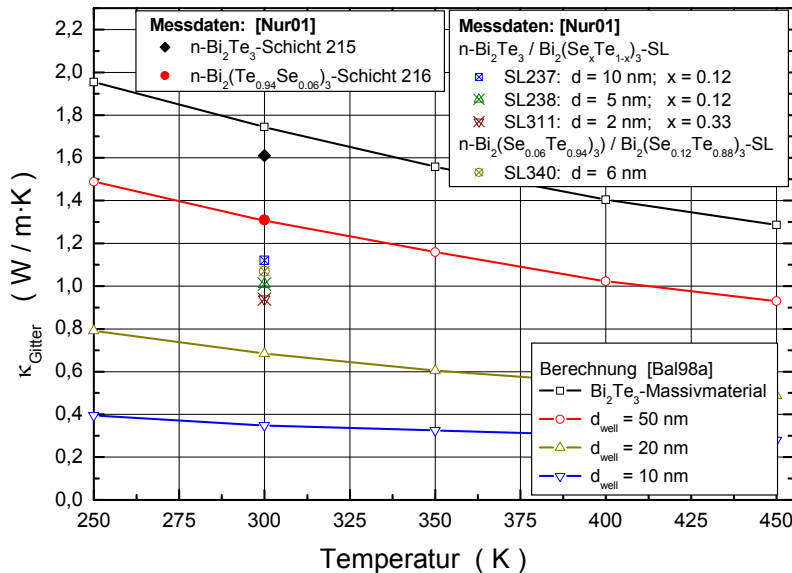


Abbildung 5.17: Berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit einer QW-Schicht im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen an Schichten und symmetrischen Übergittern aus [Nur01]. Die Zusammensetzung der Übergitter bzw. der Schichten und die Dicke der Bi_2Te_3 -Lagen sind angegeben.

Entsprechend den Berechnungen sollte sich für Raumtemperatur die Gitterwärmeleitfähigkeit einer 50 nm dicken FSQW-Schicht um 25% und die einer 20 nm dicke QW-Schicht um fast 60% gegenüber dem Massivmaterialwert reduzieren. Für eine 10 nm dicke QW-Schicht wird für die Gitterwärmeleitfähigkeit ein Wert von 20% des Massivmaterialwertes berechnet. Im Vergleich dazu ergeben die experimentell ermittelten Ergebnisse von unterschiedlich dimensionierten symmetrischen Übergittern dieser Materialklasse eine deutlich geringere Reduzierung. Für die SL 237 mit einer Periode von 20 nm, somit einer Dicke der Bi_2Te_3 -Lagen von 10 nm, wird mit 1.12 W/m·K eine signifikant höhere Gitterwärmeleitfähigkeit im Vergleich zum berechneten Wert von 0.35 W/m·K festgestellt. Mit weiterer Reduzierung der Periode nimmt die Gitterwärmeleitfähigkeit ab. Für die SL 311 mit 2 nm dicken Bi_2Te_3 -Lagen wird mit 0.94 W/m·K die geringste Gitterwärmeleitfähigkeit bestimmt, was etwa 54% des Massivmaterialwertes entspricht.

Nach Balandin führen die gegenüber dem Massivmaterial geänderten Randbedingungen der Grenzflächen einer dünnen Einzelschicht zu einem modifizierten Phononenspektrum. Die höheren Streuraten der berücksichtigten Streuprozesse insbesondere des U-Prozesses bewirken eine starke Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit. Die experimentell untersuchten Übergitter sind Schichtstapel, bei denen die Schichten aus einem binären bzw. einem quasi-binären Material bestehen. Die Kristallgitter dieser Materialien unterscheiden sich nur punktuell durch Substitution einer Atomsorte. Insofern ist die Grenzfläche benachbarter Schichten nicht als vollkommen starr anzusehen, wie es in der Modellbetrachtung vorausgesetzt wird.

5.4.2 Berücksichtigung der Grenzflächenstreuung nach dem Modell von Chen

Das von Chen hergeleitete Modell zur Darstellung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von Übergitterstrukturen [Che97] beschreibt die Reduzierung aufgrund der Grenzflächenstreuung der Phononen. Die Berechnung des in-plane-Wärmetransportes eines Bilayers erfolgt für einen

parallel zu den Schichtebenen angelegten Temperaturgradienten. Das Temperaturprofil senkrecht zu den Schichtebenen wird als homogen angenommen. Die Beschreibung des Wärmetransportes erfolgt abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Grenzflächen und den Massivmaterialeigenschaften der verwendeten Schichtmaterialien, die die Werte der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten bestimmen. Das Modell beschreibt die Grenzflächenstreuung als klassischen Size-Effekt. Die Verwendung der Phononenspektren der Massivmaterialien setzt voraus, dass in den Übergittern entsprechende quanten-mechanische Interferenzeffekte vernachlässigt werden können. Dies wird erfüllt, wenn die jeweilige Dicke der beiden Schichten, die den Bilayer bilden, größer ist als die Kohärenzwellenlänge der dominant zum Wärmetransport beitragenden Phononen. Auch Grenzflächenrauhigkeit in der Größenordnung der Kohärenzwellenlänge führt zu diffusen Grenzflächenstreuanteilen, die diese Interferenzen unterdrücken. Mit der von Majumdar [Maj93] eingeführten Überlegung, den durch Gitterschwingungen verursachten Wärmetransport als Strahlungstransfer zu behandeln, wird die Boltzmann-Transportgleichung aufgestellt und für den allgemeinen Fall teilweise spiegelnder und teilweise diffuser Grenzflächen gelöst.

Die Berechnung der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten erfolgt je nach Modellbetrachtung (diffuse acoustic, elastic acoustic bzw. inelastic acoustic mismatch model), abhängig davon, wie stark sich die akustische Impedanzen und Schallgeschwindigkeiten der Schichtmaterialien unterscheiden. Die Rauhigkeit der Grenzfläche wird in der Berechnung durch den Wert des Spiegelparameters berücksichtigt. In der allgemeinen Betrachtung wird die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit als gewichtete Summe eines spiegelnden und eines diffusen Anteils des Wärmetransportes dargestellt. Der Spiegelparameter ist der einzige freie Parameter, mit dem der Beitrag des spiegelnden bzw. diffusen Wärmetransportes variiert werden kann. Mit Kenntnis der Rauhigkeit α_R der Grenzfläche und der Wellenlänge λ_{dom} der dominant zum Wärmetransport beitragenden Phononen lässt sich der Spiegelparameter bestimmen:

$$p_S = \exp\left(-\frac{16 \cdot \pi \cdot a_R^2}{\lambda_{dom}^2}\right) \quad (5-53)$$

Es gilt: $rauh$ für $0.1 \ll \frac{\alpha_R}{\lambda_{dom}}$ bzw. $glatt$ für $0.1 \gg \frac{\alpha_R}{\lambda_{dom}}$

Im Weiteren werden die wesentlichen Schritte der Herleitung vollzogen und die zur Berechnung notwendigen Formeln angegeben. Anhand der für ein symmetrisches GaAs/AlAs-Übergitter mit einer Periode von 140 nm durchgeführten Berechnungen lässt sich der Einfluss der Streumechanismen auf die zum Wärmetransport beitragenden Phononen und damit das Verhalten des Wärmetransportes erläutern. Die Berechnung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit erfolgt mit den in [Che97] genannten Streuparameterwerten für GaAs- und AlAs-Massivmaterial und den von Holland [Hol64] ermittelten Ausdrücken der Gitterwärmeleitfähigkeit für die akustischen Phononenzweige, Gl.5-31.a - c unter Vernachlässigung des Grenzflächenstreutermes. Für die Grenzflächenrauhigkeit wird ein Wert von 0.9 nm und ca. 2 nm für die Kohärenzwellenlänge bei Raumtemperatur angegeben [Che97].

Für die spektrale Phononenflussdichte $I_{\omega,i}$ mit der spektralen freien Phononenweglänge $l_{\omega,i}$ der Schicht i ($i = 1,2$) ergibt sich mit einem in x -Richtung an die Schicht angelegten Temperaturgradienten, siehe Abb.5.18, analog zu Gl.5.43.a mit der Ersetzung $n \rightarrow I_{\omega,i}$ und $N_0 \rightarrow I_{\omega,i}^0$ die Boltzmann-Transportgleichung zu:

$$\sin \theta_i \cdot \cos \varphi_i \cdot \frac{\partial}{\partial x} I_{\omega,i} + \cos \theta_i \cdot \frac{\partial}{\partial z} I_{\omega,i} = -\frac{I_{\omega,i} - I_{\omega,i}^0(T(x))}{l_{\omega,i}} \quad (5-54)$$

Der erste Term beschreibt den Einfluss des angelegten Temperaturgradienten mit den Winkel-funktionen der Geschwindigkeitskomponente $v_x = v \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$. Im zweiten Term drückt sich die

geometrische Einschränkung durch die Schichtdicke in z-Richtung aus mit der Winkelfunktion der Geschwindigkeitskomponente $v_z = v \cdot \cos \theta$.

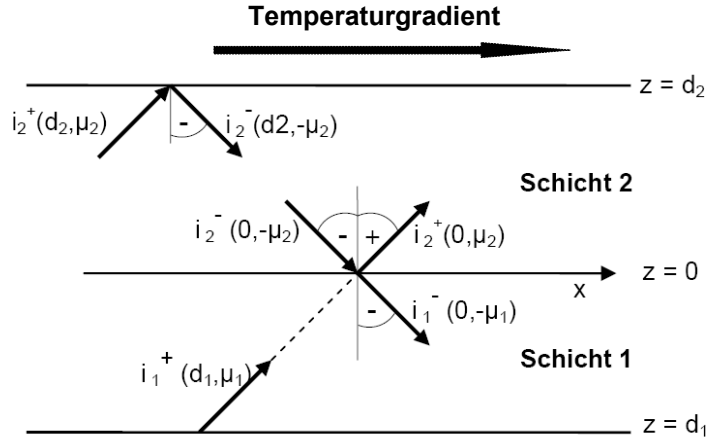


Abbildung 5.18: Modell der in-plane-Wärmeleitung einer Übergitterstruktur. Das Koordinatensystem zur Beschreibung der an einer Grenzfläche benachbarter Schichten eines Bilayers beteiligten Phononenintensitäten ist angegeben, [Che97].

Bezeichnet man mit $I_{\omega,i}^0(x)$ die spektrale Phononenflussdichte, die sich für eine Massivmaterialprobe bei angelegtem Temperaturgradienten im stationären Zustand einstellt, so lässt sich $I_{\omega,i}$ durch die Abweichung von $I_{\omega,i}^0(x)$ gemäß $I_{\omega,i}(x,z) = I_{\omega,i}^0(x) + i_{\omega,i}(x,z)$ ausdrücken. Teilt man nun $I_{\omega,i}$ abhängig vom Vorzeichen der Geschwindigkeitskomponente v_z in die Anteile $I_{\omega,i}^{+,-}(x)$ auf,, dann ergibt sich unter Vernachlässigung der Terme $\partial i_{\omega,i}^{+,-} / \partial x_{\omega}$ die jeweilige Transportgleichung für die Abweichung beschreibenden Beiträge $i_{\omega,i}^{+,-}$:

$$\cos \theta_i \cdot \frac{\partial}{\partial z_i} i_{\omega,i}^{+,-} + \frac{i_{\omega,i}^{+,-}}{l_{\omega,i}} = -\sin \theta_i \cdot \cos \varphi_i \cdot \frac{d}{dx} I_{\omega,i}^0 \quad (5-55)$$

Mit den Bezeichnungen $\mu_i = \cos \theta_i$, $\eta_i(z) = z / d_i$ und $\xi_i(\omega) = d_i / l_{\omega,i}$ ergeben sich die folgenden Lösungsansätze:

$$i_{\omega,i}^+(z_i, \mu_i) = b_i^+(\mu_i) \cdot e^{-\frac{\eta_i}{\mu_i}} - l_{\omega,i} \cdot \sin \theta_i \cdot \cos \varphi_i \cdot \frac{dI_{\omega,i}^0}{dx} \quad \text{für } 0 < \mu_i < 1 \quad (5-56.a)$$

und

$$i_{\omega,i}^-(z_i, \mu_i) = b_i^-(\mu_i) \cdot e^{\frac{\xi_i - \eta_i}{\mu_i}} - l_{\omega,i} \cdot \sin \theta_i \cdot \cos \varphi_i \cdot \frac{dI_{\omega,i}^0}{dx} \quad \text{für } -1 < \mu_i < 0 \quad (5-56.b)$$

Unter Berücksichtigung der zur spektralen Phononenflussdichte beitragenden akustischen Phononenzweige berechnet sich der Wärmestrom der i -ten Schicht gemäß:

$$J_{th,i} = \sum_{p=1}^3 \int_0^{\omega_{D,p,i}} d\omega_{p,i} \int_0^{d_i} dz \int_{4\pi} I_{\omega_{p,i}}(z, \Omega_i) \cdot \sin(\theta_i) \cdot \cos(\varphi_i) \cdot d\Omega_i \quad (5-57)$$

$$J_{th,i} = \sum_{p=1}^3 \int_0^{\omega_{D,p,i}} d\omega_{p,i} \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_0^{d_i} dz \int [i_{\omega_{p,i}}^+(z, \mu_i) + i_{\omega_{p,i}}^-(z, -\mu_i)] \cdot \sin(\theta_i) \cdot d\mu_i \quad (5-57.a)$$

Der Gesamtwärmestrom des Bilayers ergibt sich aus der Summe der Einzelbeiträge:

$$J_{th} = J_{th,1} + J_{th,2} = \sum_{i=1}^2 \sum_{p=1}^3 \int_0^{\omega_{D,p,i}} d\omega_{p,i} \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_0^{d_i} dz \int [i_{\omega_{p,i}}^+(z, \mu_i) + i_{\omega_{p,i}}^-(z, -\mu_i)] \cdot \sin(\theta_i) \cdot d\mu_i \quad (5-58)$$

Die explizite Darstellung von $i_{\omega,p,i}^{+,-}$, d.h. die Bestimmung der Koeffizienten $b_{p,i}^{+,-}$ aus Gl.5-56.a bzw. Gl.5-56.b, ergibt sich aus den Randbedingungen. Diese gelten für die Phononenflussdichte jedes beitragenden Frequenzzweigs separat. In den nachfolgenden Darstellungen der Randbedingungen wird auf den Polarisationsindex p verzichtet. Um den Beitrag der jeweiligen Schicht zum Wärmetransport zu ermitteln, sind die ein- und abfließenden Größen $i_{\omega,i}^{+,-}$ zu bestimmen.

Für den Fall rein spiegelnder Grenzflächenflächenstreuung ergibt sich der in Schicht 2 in den Raumwinkelbereich $\mu_2 \cdot d\Omega_2$ gestreute Anteil $i_{\omega,2}^+$ aus dem reflektierten Anteil von $i_{\omega,2}^-$ und dem aus der Schicht 1 transmittierten Anteil von $i_{\omega,1}^+$:

$$i_{\omega,2}^+(0, \mu_2) \cdot \mu_2 \cdot d\Omega_2 = r_{21}(\mu_2) \cdot i_{\omega,2}^-(0, -\mu_2) \cdot \mu_2 \cdot d\Omega_2 + t_{12}(\mu_1) \cdot i_{\omega,1}^+(d_1, \mu_1) \cdot \mu_1 \cdot d\Omega_1$$

Damit gilt:

$$i_{\omega,2}^+(0, \mu_2) = r_{21}(\mu_2) \cdot i_{\omega,2}^-(0, -\mu_2) + t_{12}(\mu_1) \cdot i_{\omega,1}^+(d_1, \mu_1) \cdot \frac{\mu_1 \cdot d\Omega_1}{\mu_2 \cdot d\Omega_2} \quad (5-59.a)$$

In analoger Weise lässt sich für $i_{\omega,2}^-$ die nachfolgende Beziehung herleiten

$$i_{\omega,2}^-(d_2, -\mu_2) \cdot \mu_2 \cdot d\Omega_2 = r_{21}(\mu_2) \cdot i_{\omega,2}^+(d_2, \mu_2) \cdot \mu_2 \cdot d\Omega_2 + t_{12}(\mu_1) \cdot i_{\omega,1}^-(0, -\mu_1) \cdot \mu_1 \cdot d\Omega_1$$

Damit gilt:

$$i_{\omega,2}^-(d_2, -\mu_2) = r_{21}(\mu_2) \cdot i_{\omega,2}^+(d_2, \mu_2) + t_{12}(\mu_1) \cdot i_{\omega,1}^-(0, -\mu_1) \cdot \frac{\mu_1 \cdot d\Omega_1}{\mu_2 \cdot d\Omega_2} \quad (5-59.b)$$

Durch Vertauschen der Indizes ergeben sich die entsprechenden Randbedingungen für $i_{\omega,1}^{+,-}$.

Bei vollständig diffuser Grenzflächenstreuung werden die Phononen an jeder Seite der Grenzfläche in den jeweiligen Halbraum isotrop zurückgestreut. Aufgrund der vorausgesetzten homogenen Temperaturverteilung entlang der Schichtdicke ergibt sich in z-Richtung kein Phononenfluss. Damit verschwinden die Beiträge $i_{\omega,i}^{+,-}$ und die Phononenflussdichte wird an der Grenzfläche durch $I_i^0(T)$ bestimmt. Für diffuse Grenzflächenstreuung gelten die Randbedingungen:

$$i_{\omega,1}^+(0, \mu_1) = i_{\omega,1}^-(d_1, -\mu_1) = i_{\omega,2}^+(0, \mu_2) = i_{\omega,2}^-(d_2, -\mu_2) = 0 \quad \text{und} \quad I_{\omega,i}^{+,-} = I_{\omega,i}^0(T) \quad (5-60)$$

Durch Wichtung mit dem Spiegelparameter der für rein spiegelnde bzw. für rein diffuse Grenzfläche hergeleiteten Randbedingungen erhält man die für eine teilweise spiegelnde und teilweise diffuse Grenzfläche gültige Randbedingung. Als Beispiel sind in Gl.5-61.a und Gl.5-61.b die Randbedingungen für die Größen $i_{\omega,2}^+$ gegeben:

$$i_{\omega,2}^+(0, \mu_2) = p_s \cdot \left[r_{21}(\mu_2) \cdot i_{\omega,2}^-(0, -\mu_2) + t_{12}(\mu_1) \cdot i_{\omega,1}^+(\xi_1, \mu_1) \cdot \frac{\mu_1 \cdot d\Omega_1}{\mu_2 \cdot d\Omega_2} \right] + (1 - p_s) \cdot I_{\omega,2}^0(T) \quad (5-61.a)$$

$$i_{\omega,2}^-(\xi_2, -\mu_2) = p_s \cdot \left[r_{21}(\mu_2) \cdot i_{\omega,2}^+(\xi_2, \mu_2) + t_{12}(\mu_1) \cdot i_{\omega,1}^-(\xi_1, -\mu_1) \cdot \frac{\mu_1 \cdot d\Omega_1}{\mu_2 \cdot d\Omega_2} \right] + (1 - p_s) \cdot I_{\omega,2}^0(T) \quad (5-61.b)$$

Analog ergeben sich die Randbedingungen für die Komponenten $i_{\omega,1}^{+,-}$.

Ersetzt man in der zur jeweiligen Randbedingung formulierten Beziehung der Größen $i_{\omega,i}^{+,-}$ diese durch die entsprechende Darstellung aus Gl.5-56.a bzw. Gl.5-56.b lassen sich die zugehörigen Koeffizienten $b_{p,i}^{+,-}$ bestimmen. Durch Einsetzen dieser Koeffizienten in Gl.5-56.a bzw. Gl.5-56.b ergeben sich zu gegebener Randbedingung die gesuchten Phononenflussdichten, mit denen der Wärmestrom nach Gl.5-58 berechnet werden kann.

Für teilweise spiegelnde und teilweise diffuse Grenzflächenstreuung ergeben sich die Koeffizienten b^{\pm}_i zu:

$$b_2^+(\mu_2) = b_2^-(-\mu_2) = \frac{1}{N} \cdot \cos(\rho_2) \cdot \left\{ p_s \cdot t_{21} \cdot (1 - p_s \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}}) \cdot (l_{\omega,2} \cdot \sin\theta_2 - l_{\omega,1} \cdot \sin\theta_1) + \right. \\ \left. + (1 - p_s) \cdot \left(l_{\omega,2} \cdot \sin\theta_2 - p_s \cdot (r_{12} \cdot l_{\omega,2} \cdot \sin\theta_2 - t_{21} \cdot l_{\omega,1} \cdot \sin\theta_1) \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}} \right) \right\} \cdot \frac{d}{dx} I_{\omega,1}^0 \quad (5-62)$$

mit $N = 1 - p_s \cdot (r_{12} \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}} - r_{21} \cdot e^{-\frac{\xi_2}{\mu_2}}) + p_s^2 \cdot (r_{12} \cdot r_{21} - t_{12} \cdot t_{21}) \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1} - \frac{\xi_2}{\mu_2}}$

Der Ausdruck für die Koeffizienten $b_2^+(\mu_2) = b_2^-(-\mu_2)$ bestimmt sich durch Austausch der Indizes. Ersetzt man die enthaltenen Ableitungen in Gl.5-62 durch die spektrale Gitterwärmekapazität $C_{\omega,p,i}$ gemäß

$$\frac{d}{dx} I_{\omega,p,i}^0 = \frac{d}{dT} I_{\omega,p,i}^0 \cdot \frac{dT}{dx} = \frac{v_{\omega,p,i} \cdot C_{\omega,p,i}}{4 \cdot \pi} \quad (5-63)$$

lässt sich unter Verwendung von Gl.5-58 der Wärmestrom der i -ten Schicht durch den Massivmaterialwert der Gitterwärmeleitfähigkeit $\kappa_{p,i}^0$ des jeweiligen akustischen Zweiges darstellen:

$$J_{th,i} = -\frac{dT}{dx} \cdot d_i \cdot \sum_{p=1}^3 \left(\kappa_{p,i}^0 \cdot \frac{1}{2 \cdot d_i} \cdot \int_0^{\omega_{p,i}} d\omega_{p,i} \cdot l_{\omega,p,i}^2 \cdot C_{\omega,p,i} \cdot v_{\omega,p,i} \cdot \left[p_s \cdot G_{s,\omega,p,i}(\xi_{1,p,i}, \xi_{2,p,i}) + (1 - p_s) \cdot G_{d,\omega,p,i}(\xi_{1,p,i}, \xi_{2,p,i}) \right] \right) \quad (5-64)$$

Für die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit des Bilayers erhält man die Darstellung:

$$\kappa_{II}(T) = \sum_{i=1}^2 \frac{d_i}{d_1 + d_2} \cdot \sum_{p=1}^3 \left(\kappa_{i,p}^0 \cdot \frac{1}{2 \cdot d_i} \cdot \int C_{\omega,p,i} \cdot l_{\omega,p,i}^2 \cdot v_{\omega,p,i} \cdot (p \cdot G_{s,\omega,p,i}(\xi_{1,i}, \xi_{p,i}) + (1 - p) \cdot G_{d,\omega,p,i}(\xi_{p,i}, \xi_{p,i})) d\omega_{p,i} \right) \quad (5-65)$$

Im Weiteren wird anhand der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit der Schicht 1 der Term $G_{s,\omega,1}$ bzw. $G_{d,\omega,1}$ erläutert. Der Ausdruck für $G_{s,\omega,2}$ bzw. $G_{d,\omega,2}$ ergibt sich durch Vertauschung der Indizes. Schreibt man die Gitterwärmeleitfähigkeit des Massivmaterials in integraler Form, erhält man die Darstellung:

$$\kappa_{II,1} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{p=1}^3 \int_0^{\omega_{p,1}} d\omega_{p,1} \cdot l_{\omega,p,1} \cdot C_{\omega,p,1} \cdot v_{\omega,p,1} \cdot \left(1 - \frac{3}{2} \cdot \xi_1^{-1} \cdot \left[p_s \cdot G_{s,\omega,p,1}(\xi_{p,1}, \xi_{p,2}) + (1 - p_s) \cdot G_{d,\omega,p,1}(\xi_{p,1}, \xi_{p,2}) \right] \right) \quad (5-66)$$

Die Änderung der Gitterwärmeleitfähigkeit der Einzelschicht einer Übergitterstruktur gegenüber der von Massivmaterial bestimmt sich durch den zweiten Term in der Klammer. Die Funktionen $G_{s,\omega,p,1}$ bzw. $G_{d,\omega,p,1}$ beschreiben die spektrale Änderung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit der Schicht 1 aufgrund der Grenzflächenstreuung und den Transmissions- und Reflexionsprozessen am spiegelnden bzw. am diffusen Anteil der Grenzfläche.

Für die den Einfluss des spiegelnden Anteils der Grenzflächenstreuung auf den spektralen Wärmetransport beschreibende Funktion $G_{s,\omega,1}$ gilt:

$$G_{s,\omega,p,1}(\xi_1, \xi_2) = \left(1 - \frac{l_{\omega,p,2} \cdot v_2}{l_{\omega,p,1} \cdot v_1} \right) \cdot \int_0^1 \frac{t_{12}(\mu_1) \cdot \mu_1 \cdot (1 - \mu_1^2) \cdot (1 - e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}}) \cdot (1 - p_s \cdot e^{-\frac{\xi_2}{\mu_2}})}{1 - p_s \cdot (r_{12} \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}} + r_{21} \cdot e^{-\frac{\xi_2}{\mu_2}}) + p_s^2 \cdot (r_{12} \cdot r_{21} - t_{12} \cdot t_{21}) \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1} - \frac{\xi_2}{\mu_2}}} d\mu_1 \quad (5-67)$$

v_1, v_2 sind die über die betrachteten Frequenzweige gemittelten Schallgeschwindigkeiten.

Die den Einfluss des diffusen Anteils der Grenzflächenstreuung auf den spektralen Wärmetransport beschreibende Funktion $G_{d,\omega,p,l}$ bestimmt sich wie folgt:

$$G_{d,\omega,p,l}(\xi_1, \xi_2) = \int_0^1 \frac{\mu_1 \cdot (1 - \mu_1^2) \cdot (1 - e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}}) \cdot \left[1 - p_s \cdot (r_{21} - t_{12} \cdot \frac{l_{\omega,p,2} \cdot v_2}{l_{\omega,p,1} \cdot v_1}) \cdot e^{-\frac{\xi_2}{\mu_2}} \right]}{1 - p_s \cdot (r_{12} \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}} + r_{21} \cdot e^{-\frac{\xi_2}{\mu_2}}) + p_s^2 \cdot (r_{12} \cdot r_{21} - t_{12} \cdot t_{21}) \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}} \cdot e^{-\frac{\xi_2}{\mu_2}}} d\mu_1 \quad (5-68)$$

Die Berechnung dieser Funktionen beinhaltet die Bestimmung der spektralen Transmissions- und Reflexionskoeffizienten, die zusätzlich zur Energie- auch eine Winkelabhängigkeit haben:

$$t_{ij} = t_{ij}(\omega, \mu), \quad r_{ij} = r_{ij}(\omega, \mu)$$

Im Acoustic Mismatch Model geht man von der Annahme aus, dass die Phononen im Rahmen der Elastizitätstheorie der Kontinua beschrieben werden können. Mit dieser Voraussetzung kann die atomare Struktur der Oberfläche vernachlässigt werden. Die Phononen werden durch ebene Wellen beschrieben, die an den als glatte Fläche betrachteten Grenzflächen gestreut werden. Bei der Transmission kommt es an der Grenzfläche aufgrund der unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten in den beiden Schichtmaterialien zur Brechung, die analog zur Optik durch das Snelliussches Brechungsgesetz beschrieben wird. Abhängig von den Werten der Schallgeschwindigkeiten der jeweils betrachteten Phononenzweige der beiden Schichten, treten kritische Winkel und Totalreflexion auf. Dies führt dazu, dass der Transmissionskoeffizient der einer Schicht nur innerhalb eines begrenzten Winkelbereichs ungleich Null ist.

Im Diffuse Mismatch Model wird davon ausgegangen, dass ein Phonon beim Auftreffen auf die Grenzfläche alle Information über seine Herkunft verliert. Der Zustand nach der Streuung ist unabhängig vom Anfangszustand. Die Wahrscheinlichkeit, auf die eine oder andere Seite der Grenzfläche gestreut zu werden, ist nur vom Verhältnis der Zustandssichten der beiden Materialien bei der betrachteten Frequenz ω abhängig. Zur Berechnung des Transmissionskoeffizienten wird das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts benutzt, d.h. dass die Anzahl der Phononen mit Frequenz ω , die die Grenzfläche überqueren, im thermischen Gleichgewicht in beide Richtungen gleich ist. Zusätzlich muss die Transmissionswahrscheinlichkeit $t_{ij}(\omega)$ gleich der Reflexionswahrscheinlichkeit $r_{ji}(\omega) = 1 - t_{ji}(\omega)$ sein, da Phononen, die über die Grenzfläche transmittiert werden, nicht von solchen unterschieden werden können, die von der Grenzfläche reflektiert werden.

Für den Frequenzbereich, in dem die Phononenspektren der beiden Schichtmaterialien übereinstimmen, nehmen die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten der Schichten die gleichen Werte an. Diese bestimmen sich mit den spektralen akustischen Impedanzen Z der Materialien. Der Effekt der Totalreflexion bewirkt, dass abhängig vom jeweiligen Frequenzweig, die Transmission für die Schicht mit der kleineren akustischen Impedanz [Swa89] auf den Winkelbereich $0 \leq \theta \leq \theta^{\text{krit}}$ beschränkt ist. Mit $\mu = \cos\theta$ und der Nomenklatur, dass zu gewähltem Frequenzweig, für Schicht 1 das Material mit der kleineren akustischen Impedanz gewählt wird, lassen sich die obigen Aussagen für rein spiegelnde Grenzflächenstreuung zusammenfassend darstellen:

$$r_{12} = r_{21} \quad t_{12} = t_{21} \quad \text{für} \quad 0 \leq \omega_p \leq \min(\omega_{p,1}^{\text{max}}, \omega_{p,2}^{\text{max}}) \quad \text{und} \quad \mu_{p,1} < \mu_{p,1}^{\text{krit}} = \sqrt{1 - \left(\frac{v_{p,1}}{v_{p,2}} \right)^2} \quad (5-69)$$

mit

$$Z_i = \rho_i \cdot v_{\omega,p,i} \quad \text{und} \quad t_{12}(\mu_1, v_{\omega,p}) = \frac{4 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot \mu_1 \cdot \mu_2}{(Z_1 \cdot \mu_1 + Z_2 \cdot \mu_2)^2} \quad \text{und} \quad r_{12}(\mu_1) = 1 - t_{12}(\mu_1)$$

Die Berechnung der akustischen Impedanz erfolgt für jeden Frequenzweig unter Verwendung der durch Gl.5-70 gegebenen Dispersionsrelation. Der mittlere Atomabstand d_{Atom} berechnet sich zu gegebenem Material aus der Gitterkonstanten und der Anzahl der Atome pro Elementarzelle:

$$\omega_p = \omega_{max} \cdot \sin\left(q \cdot \frac{d_{Atom}}{2}\right) \rightarrow v_{op} = \frac{d_{Atom}}{2} \sqrt{\omega_{max}^2 - \omega_p^2} \quad (5-70)$$

Besitzen die Phononenspektren der Schichtmaterialien unterschiedliche Maximalfrequenzen $\omega_{max,p}$, führt dies zu räumlich gebundenen Moden in der Schicht mit der größeren Maximalfrequenz (der höheren Debye-Temperatur) des betrachteten akustischen Zweiges.

Für elastische Grenzflächenstreuung findet weder eine Transmission von Phononen der gebundenen Moden in die Nachbarschicht statt, noch können für den relevanten Frequenzbereich Phononen aus der Nachbarschicht transmittieren. Für den Frequenzbereich der gebundenen Moden lässt sich das Transportverhalten der betreffenden Schicht durch das einer freien Einzelschicht mit dem betrachteten Wert des Spiegelparameters beschreiben. Inelastische Streuprozesse, die dazu führen, dass auch die gebundenen Moden transmittieren können, werden durch modifizierte Ausdrücke des Transmissionskoeffizienten [Che96] berücksichtigt.

Für verschwindende Transmissionskoeffizienten (gebundene Moden, Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel) nimmt die zugehörige Funktion $G_{s,\omega,i}$ den Wert Null an. Damit wird für den Frequenzbereich der gebundenen Moden bzw. den ausgeschlossenen Winkelbereich der Einfluss der Grenzflächenstreuung aus dem alleinigen Beitrag einer modifizierten Form von $G_{d,\omega,p}$ beschrieben. Diese erhält man, indem man z.B. von zwei identischen Schichten ausgeht und mit $t_{ij} = 1$ und $r_{ij} = 0$ den Ausdruck in Gl.5-68 bestimmt:

$$G_{d,\omega,1}(\xi_1) = \int_0^1 \frac{\mu_1 \cdot (1 - \mu_1^2) \cdot (1 - e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}}) \cdot (1 + p_s \cdot e^{-\frac{\xi_1}{\mu_1}})}{1 - p_s^2 \cdot e^{-\frac{2 \cdot \xi_1}{\mu_1}}} d\mu_1 \quad (5-71)$$

Für $p_s = 0$ ergibt sich der Term zur Beschreibung der vollständig diffusen Grenzflächenstreuung einer Einzelschicht.

Die Berechnung der spezifischen Gitterwärmekapazität erfolgt unter Verwendung der Dispersionsrelation, Gl.5-70. Berücksichtigt man diese in der Zustandsdichte, bestimmt sich die spektrale spezifische Gitterwärmekapazität gemäß:

$$C_{\omega,p} = k_B \cdot D(\omega_p) \cdot \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{4 \cdot \hbar^2}{\pi^2 \cdot k_B \cdot a^3 \cdot T^2} \cdot \frac{(\sin^{-1}(\omega_p / \omega_{max}))^2}{\sqrt{\omega_{max}^2 - \omega_p^2}} \cdot \frac{\omega^2 \cdot \exp(\hbar \cdot \omega_p / k_B \cdot T)}{(\exp(\hbar \cdot \omega_p / k_B \cdot T) - 1)^2} \quad (5-72)$$

Mit dem Beitrag der optischen Phononen erhält man für die Wärmekapazität den Ausdruck:

$$C = \sum_{p=1}^3 \int_0^{\omega_{max,p}} C_{\omega,p} d\omega + \frac{3}{V} \cdot k_B \cdot \frac{\hbar \cdot \bar{\omega}_{opt}}{k_B \cdot T} \cdot \frac{e^{\hbar \cdot \bar{\omega}_{opt} / k_B \cdot T}}{(e^{\hbar \cdot \bar{\omega}_{opt} / k_B \cdot T} - 1)^2} \quad (5-73)$$

In Abb.5.19 ist die für GaAs-Massivmaterial berechnete spezifische Wärmekapazität im Vergleich zu Literaturwerten des experimentell ermittelten Temperaturgangs dargestellt. Obwohl in den optischen Phononenzweigen ein Großteil der spezifischen Wärme gespeichert ist, tragen diese aufgrund ihrer geringen Dispersion nur wenig zur Gitterwärmeleitfähigkeit bei und werden in den nachfolgenden Berechnungen vernachlässigt. Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität für AlAs-Massivmaterial erfolgt analog unter Verwendung der in [Che97] gegebenen Parameterwerte.

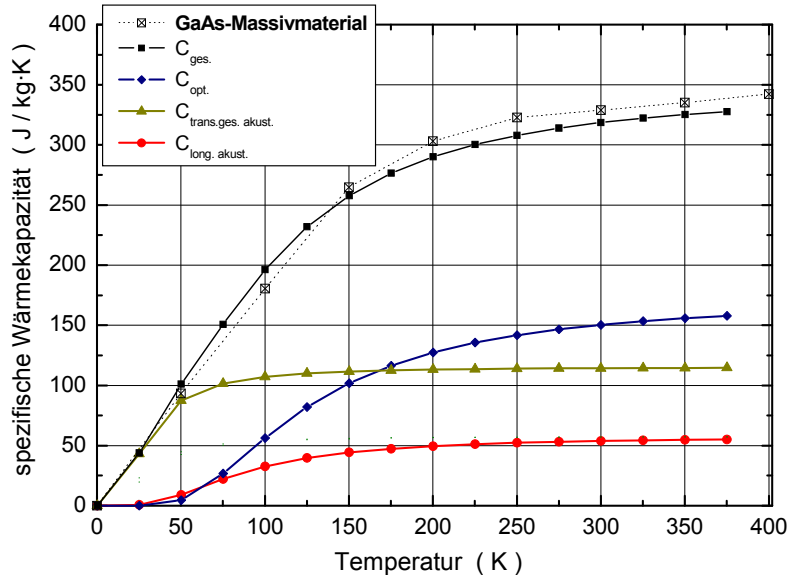


Abbildung 5.19: Berechneter Temperaturgang der spezifischen Gitterwärmekapazität von GaAs-Massivmaterial. Der Beitrag der akustischen Phononen ist für den longitudinalen Zweig und die beiden transversalen Zweige dargestellt. Die experimentell ermittelten Werte für GaAs-Massivmaterial sind aus [Che97].

Verwendet man in der Berechnung der Gitterwärmeleitfähigkeit nach Gl.5-66 die in Gl.5-70 gegebene Dispersion und schreibt die Beiträge der akustischen Phononenzweige analog zu der von Holland gegebenen Darstellung, Gl.5-31. a - c, erhält man die folgenden Einzelbeiträge zur Gitterwärmeleitfähigkeit der Schicht i eines Bilayers:

$$\kappa_{II,L,i} = \frac{\hat{k}_i \cdot T}{3} \cdot \theta_{L,i} \cdot \int_0^{\theta_{L,i}/T} \tau_{L,i} \cdot F(x, \theta_{L,i}) \cdot \left\{ 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{l_{\omega L,i}}{d_i} \cdot [p_s \cdot G_{s,i}(\xi_{L,1}, \xi_{L,2}) + (1-p_s) \cdot G_{d,i}(\xi_{L,1}, \xi_{L,2})] \right\} dx \quad (5-74.a)$$

$$\kappa_{II,T\alpha i} = \frac{2 \cdot \hat{k}_i \cdot T}{3} \cdot \theta_{T\alpha i} \cdot \int_0^{\theta_{T\alpha i}/T} \tau_{T\alpha i} \cdot F(x, \theta_{T\alpha i}) \cdot \left\{ 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{l_{\omega T\alpha i}}{d_i} \cdot [p_s \cdot G_{s,i}(\xi_{T\alpha 1}, \xi_{T\alpha 2}) + (1-p_s) \cdot G_{d,i}(\xi_{T\alpha 1}, \xi_{T\alpha 2})] \right\} dx \quad (5-74.b)$$

$$\kappa_{II,Tu i} = \frac{2 \cdot \hat{k}_i \cdot T}{3} \cdot \theta_{Tu i} \cdot \int_0^{\theta_{Tu i}/T} \tau_{Tu i} \cdot F(x, \theta_{Tu i}) \cdot \left\{ 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{l_{\omega Tu i}}{d_i} \cdot [p_s \cdot G_{s,i}(\xi_{Tu 1}, \xi_{Tu 2}) + (1-p_s) \cdot G_{d,i}(\xi_{Tu 1}, \xi_{Tu 2})] \right\} dx \quad (5-74.c)$$

mit

$$\theta_{p,i} = \frac{\hbar \cdot \omega_{\max,p,i}}{k_B \cdot T}, \quad l_{\omega,p,i} = v_{\omega,p,i} \cdot \tau_{\omega,p,i}, \quad \hat{k}_i = \frac{k_B^3}{\pi^2 \cdot \hbar^2 \cdot \alpha_i}, \quad F(x, \theta_{p,i}) = (\sin^{-1}(x \cdot T / \theta_{p,i}))^2 \cdot (1 - (x \cdot T / \theta_{p,i})^2)^{1/2} \cdot \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2}$$

5.4.2.1 Gitterwärmeleitfähigkeit einer GaAs-Schicht unter Berücksichtigung rein diffuser Grenzflächenstreuung

Nachfolgend werden unter Verwendung der hergeleiteten Formeln Berechnungen zur Gitterwärmeleitfähigkeit einer GaAs-Schicht und eines GaAs / AlAs-Übergitters gezeigt. Analoge Berechnungen findet man in [Che93], [Che97]. Die Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit der mittleren freien Weglänge führt zu einer Überbewertung der Gitterwärmeleitfähigkeit [Che96]. Für rein diffuse Grenzflächenstreuung erhält man mit Gl.5-66 und Gl.5-71 für die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit die Darstellung:

$$\kappa_{II} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{p=1}^3 \int_0^{\omega_{D,p}} d\omega_p \cdot l_{\omega,p} \cdot C_{\omega,p} \cdot v_{\omega,p} \cdot \left(1 - \frac{3}{8} \cdot g(\xi) \right) \quad (5-75)$$

mit $g = \xi^{-1} \cdot [1 - 4 \cdot (E3 - E5)]$ und $E1 := \int_0^1 x^{i-2} \cdot e^{-\frac{\xi}{x}} dx$

Die für eine Einzelschicht eintretende Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit lässt sich als reiner Geometrieeffekt betrachten. Setzt man für die Zustandsdichte in der spektralen Gitterwärmekapazität den Ausdruck nach dem Debye-Modell ein und verwendet eine mittlere Gruppengeschwindigkeit, erhält man für die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit den Ausdruck:

$$\kappa_{II} = \left(\frac{k_B \cdot T}{\hbar} \right)^3 \cdot \frac{k_B}{2 \cdot \pi^2 \cdot v} \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^x \cdot x^4}{(e^x - 1)^2} \cdot \tau \cdot \left(1 - \frac{3}{8} \cdot \xi^{-1} - \frac{3}{2} \cdot \xi^{-1} \cdot (E3 - E5) \right) dx \quad (5-76)$$

Berücksichtigt man für hinreichend dicke Schichten, $\xi = d/l \gg 1$, nur den ersten Korrekturterm, ergeben sich, analog zur Näherung des von Völklein bestimmten Ausdrucks Gl.5-46 die beiden führenden Terme der von Fuchs hergeleiteten Beziehung, Gl.5.40.

In Abb.5.20 ist die nach Gl.5-76 berechnete in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit für unterschiedlich dicke GaAs-Schichten als Funktion der Temperatur dargestellt. Die für Raumtemperatur ermittelte Abhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit von der Schichtdicke zeigt Abb.5.21. Die Beiträge der berücksichtigten Phononenzweige zur Gitterwärmeleitfähigkeit sind ebenfalls eingetragen. Bei Raumtemperatur hat die Gitterwärmeleitfähigkeit von GaAs-Massivmaterial einen Wert von ca. 50 W/m·K.

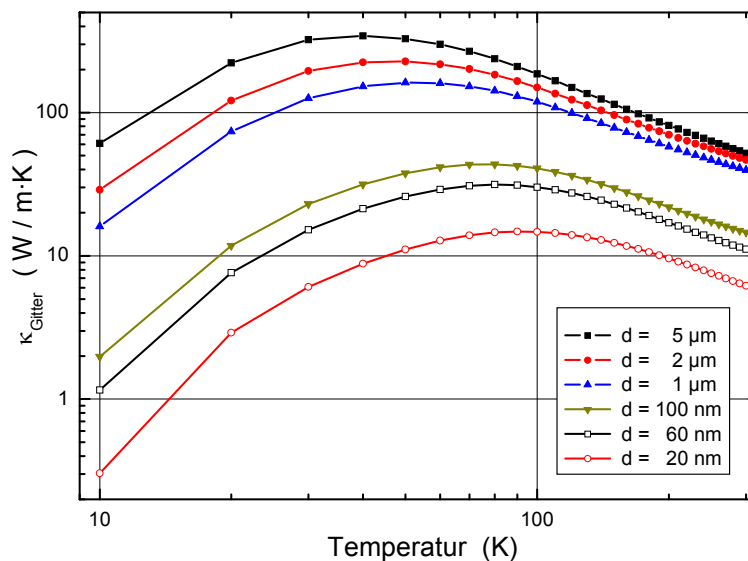


Abbildung 5.20: Berechneter Temperaturgang der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von GaAs-Schichten unterschiedlicher Dicke und diffuser Grenzflächenstreuung.

Mit abnehmender Temperatur tragen verstärkt langwellige Phononen zum Wärmetransport bei. In dünnen Schichten ist deshalb mit abnehmender Temperatur die Grenzflächenstreuung stärker ausgeprägt und bewirkt eine Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit, was sich in den Berechnungen widerspiegelt. Für Schichtdicken dünner als 1 μm lässt sich eine stark temperaturabhängige Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit feststellen, die umso stärker ist, je dünner die Schicht ist. Für alle Schichtdicken zeigt sich im Temperaturgang ein Maximalwert, der mit abnehmender Schichtdicke kleiner wird und sich in den höheren Temperaturbereich verlagert. Unterhalb dieses Maximums ist die Temperaturabhängigkeit stärker ausgeprägt als im Massivmaterial. Experimentelle Untersuchungen an Si-Schichten mit Dicken zwischen 3 μm und 75 nm bestätigen dieses Temperaturverhalten [Con05]. Auch die an Si-Nanodrähten ermittelten Gitterwärmeleitfähigkeiten [Li03] zeigen in Übereinstimmung mit Berechnungen eine veränderte Tem-

peraturabhängigkeit mit abnehmendem Durchmesser [Row06]. Im Raumtemperaturbereich wird für Si-Schichten dicker als 3 μm nur eine minimale Reduzierung Δ der Gitterwärmeleitfähigkeit festgestellt. Für dünnere Schichten zeigt die Reduzierung dann eine Abhängigkeit von der Dicke in der Form $\Delta \sim d^{-1/2}$. Ähnliches lässt sich für die berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit der GaAs-Schichten aus Abb.5.20 feststellen, siehe Abb.5.22.

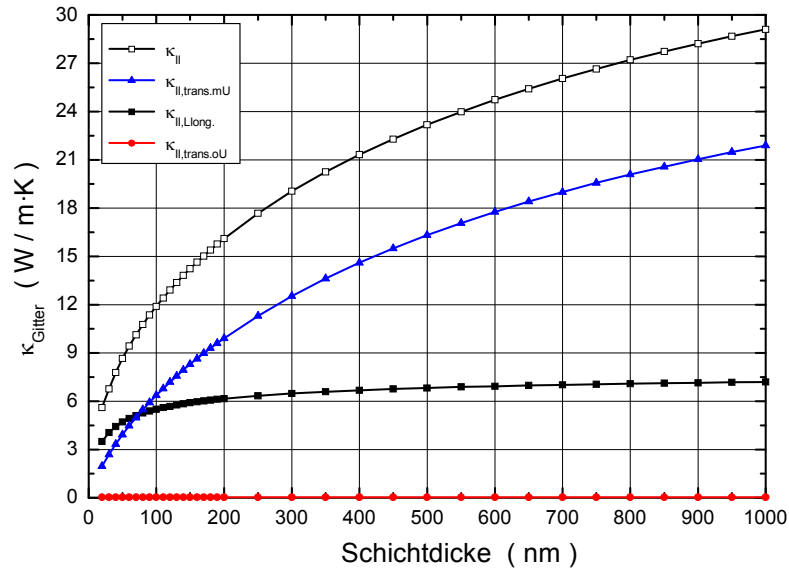


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von der Schichtdicke.

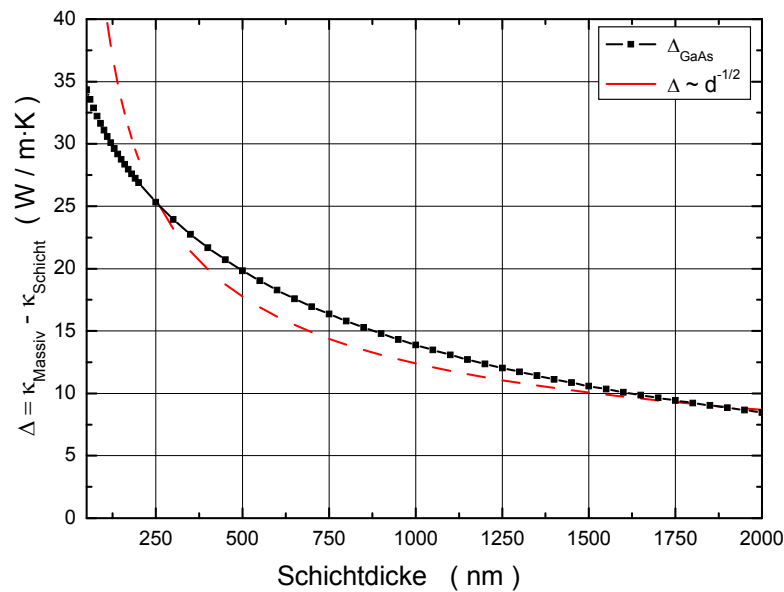


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Reduzierung Δ der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von der Schichtdicke d . Der für GaAs-Schichten gezeigte Verlauf gilt unter Berücksichtigung diffuser Grenzflächenstreuung und für Raumtemperatur.

5.4.2.2 In-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit für symmetrische GaAs / AlAs-Übergitter

Die in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit für symmetrische GaAs / AlAs-Übergitter wird unter Verwendung der akustischen Phononenspektren der Massivmaterialien nach Gl.5.74.a - c berechnet. Der Beitrag des transversalen Phononenastes zur Gitterwärmeleitfähigkeit wird für zwei getrennte Frequenzbereiche bestimmt: einen unteren, in dem die Phononen keinen U-Prozess erfahren, und einen oberen, in dem dieser Streuprozess berücksichtigt wird. Die notwendigen Streuparameterwerte und Debye-Temperaturen sind der Arbeit [Che97] entnommen.

In Abb.5.23 ist die Abhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit von der Schichtdicke für drei Werte des Spiegelparameters für Raumtemperatur gezeigt. Die Berechnung nach dem Stapelmodell ist auch eingetragen. Die an Übergittern experimentell ermittelten Daten [Yao87], [Yu95] lassen sich mit der für Spiegelparameterwert $p_s = 0.85$ durchgeführten Berechnung beschreiben.

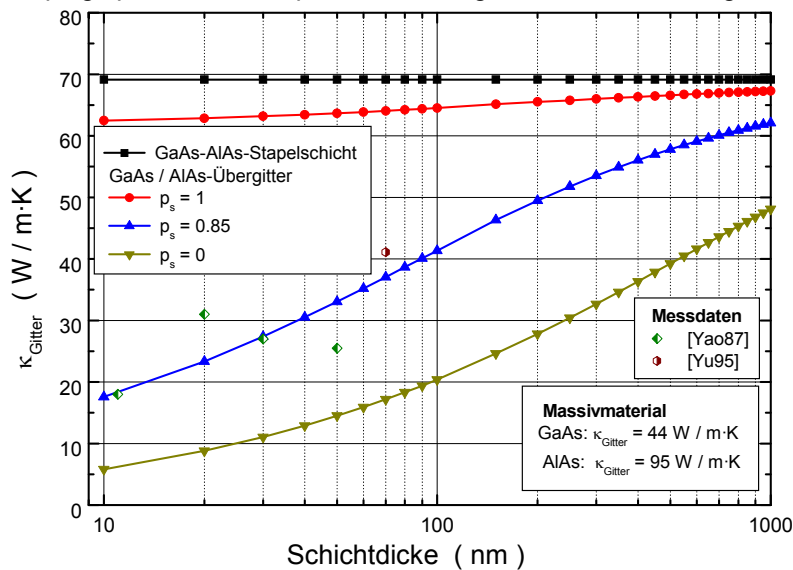


Abbildung 5.23: In-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit eines symmetrischen GaAs / AlAs-Übergitters in Abhängigkeit von der Dicke der GaAs- bzw. der AlAs-Schicht für verschiedene Werte des Spiegelparameters. Die Berechnung gilt für Raumtemperatur. Zum Vergleich sind experimentelle Ergebnisse angegeben.

Sogar für rein spiegelnde Grenzflächenstreuung und alle betrachteten Schichtdicken besitzt das Übergitter eine kleinere Gitterwärmeleitfähigkeit im Vergleich zu einem Schichtstapel (Stapelmodellberechnung). Die Gitterwärmeleitfähigkeit des Übergitters ist umso kleiner, je dünner die Schichten sind. Mit abnehmendem Wert des Spiegelparameters, d.h. mit zunehmendem Anteil der diffus an den Grenzflächen gestreuten Phononen, nimmt die Gitterwärmeleitfähigkeit drastisch ab und wird für rein diffuse Grenzflächenstreuung minimal.

Vollständig spiegelnde Grenzflächen sorgen für die größte Wärmeleitfähigkeit parallel zur Oberfläche. Für spiegelnde Reflexion lässt sich zeigen, dass die thermische Leitfähigkeit einer freien Einzelschicht den Massivmaterialwert annimmt (Gl.5-66, Gl.5-67 für den Fall zwei identischer Materialien). Für ein Schichtsystem aus unterschiedlichen Schichtmaterialien und spiegelnden Grenzflächen trifft dies nicht mehr zu. Im Fall einer freien Einzelschicht bleiben bei spiegelnder Reflexion die Impulskomponente und damit der Wärmetransport parallel zur Grenzfläche erhalten. In einem Schichtsystem verändert die Transmissionsfähigkeit dieses Verhalten. Auch eine spiegelnde Reflexion führt zu einer Änderung der Impulsverteilung parallel zur Grenzfläche. Phononen, welche aus der Schicht mit der kleineren mittleren freien Weglänge in die Nachbarschicht gestreut werden, besitzen dort eine größere mittlere freie Weglänge. Dies führt zu einer Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit der Ausgangsschicht bzw. im umgekehrten Fall zu einer Reduzierung. Der Anstieg der thermischen Leitfähigkeit der einen Schicht kompensiert nun aber nicht den Verlust der thermischen Leitfähigkeit der Nachbarschicht. Daraus resultiert eine veränderte thermische Leitfähigkeit des Schichtsystems gegenüber der einer freien Schicht bzw.

der eines Schichtstapels (im Sinne des Stapelmodells). Nur für rein diffuse Grenzflächenstreuung ergibt sich eine Übereinstimmung der thermischen Leitfähigkeit eines Schichtsystems mit der Berechnung nach dem Stapelmodell.

Die Beiträge der GaAs- bzw. der AlAs-Schicht zur Gitterwärmeleitfähigkeit des Übergitters sind in Abhängigkeit zur Schichtdicke für verschiedene Werte des Spiegelparameters in Abb.5.24 bzw. Abb.5.25 dargestellt.

Für rein spiegelnde Grenzflächenstreuung zeigt die GaAs-Schicht eine höhere und die AlAs-Schicht eine geringere Gitterwärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Massivmaterial. Wie in Abb.5.23 zu erkennen, ist für rein spiegelnde Grenzflächenstreuung die Gitterwärmeleitfähigkeit des Übergitters kleiner im Vergleich zur Stapelmodellberechnung. Der Anstieg der thermischen Leitfähigkeit in der GaAs-Schicht kompensiert nicht die Reduzierung in der AlAs-Schicht. Mit zunehmendem Anteil diffuser Grenzflächenstreuung sinkt die Gitterwärmeleitfähigkeit. Im Vergleich zu Massivmaterial ist für 1 μm dicke AlAs- bzw. GaAs-Schichten eines Übergitters mit einem Spiegelparameter von 0.85 die Gitterwärmeleitfähigkeit um 6% bzw. 10% reduziert. Für 100 nm dicke Schichten ist die Gitterwärmeleitfähigkeit schon um ca. 40% kleiner. Eine weitere Reduzierung der Dicke auf 10 nm führt zu Gitterwärmeleitfähigen von etwa 30% des Massivmaterialwertes.

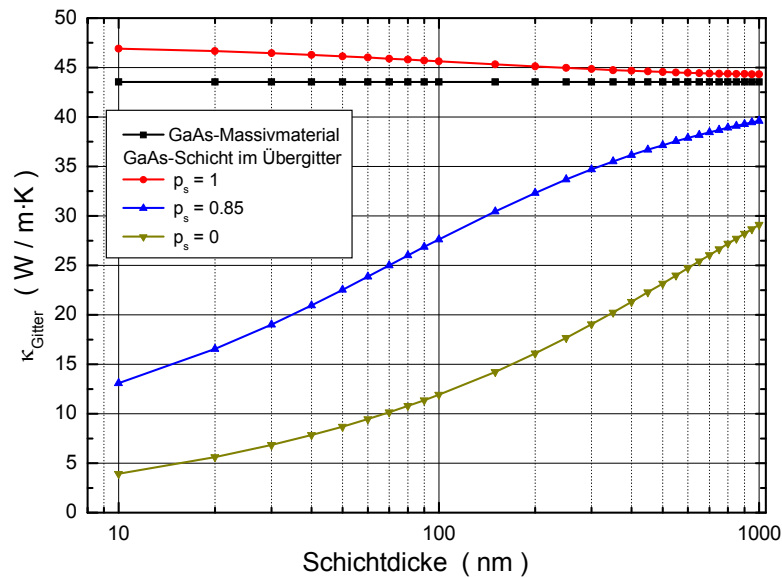


Abbildung 5.24: Gitterwärmeleitfähigkeit der GaAs-Schicht eines symmetrischen GaAs / AlAs-Übergitters als Funktion der Schichtdicke der GaAs- bzw. der AlAs-Schicht für verschiedene Spiegelparameterwerte.

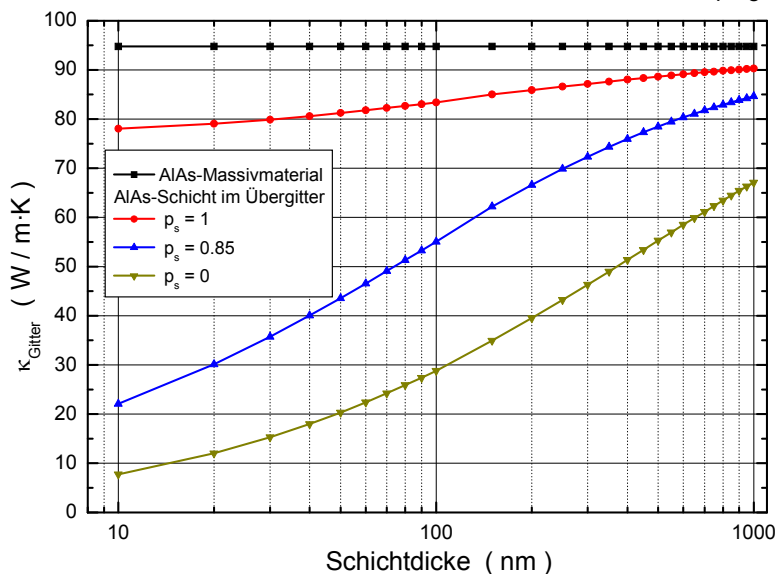


Abbildung 5.25: Gitterwärmeleitfähigkeit der AlAs-Schicht eines symmetrischen GaAs / AlAs-Übergitters als Funktion der Schichtdicke der GaAs- bzw. der AlAs-Schicht für verschiedene Spiegelparameterwerte.

5.4.2.3 Temperaturgang der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit für ein symmetrisches GaAs / AlAs-Übergitter

Um den nach dem Modell von Chen beschriebenen Einfluss der Grenzflächenstreuung auf den Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit festzustellen, sind temperaturabhängige Berechnungen durchgeführt worden. In Abb.5.26 ist für verschiedene Spiegelparameterwerte die Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit eines (70x70)nm-GaAs / AlAs-Übergitters dargestellt. Zum Vergleich ist die Berechnung nach dem Stapelmodell mit den Massivmaterialdaten aus Abb.5.24 und Abb.5.25 illustriert. Mit ansteigendem diffusem Streuanteil stellt sich eine stärkere Reduzierung und schwächer werdende Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit ein. Mit sinkender Temperatur tragen zunehmend langwellige Phononen zum Wärmetransport bei. Diese sind der Grenzflächenstreuung stärker unterworfen, was zu einer größeren Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit führt.

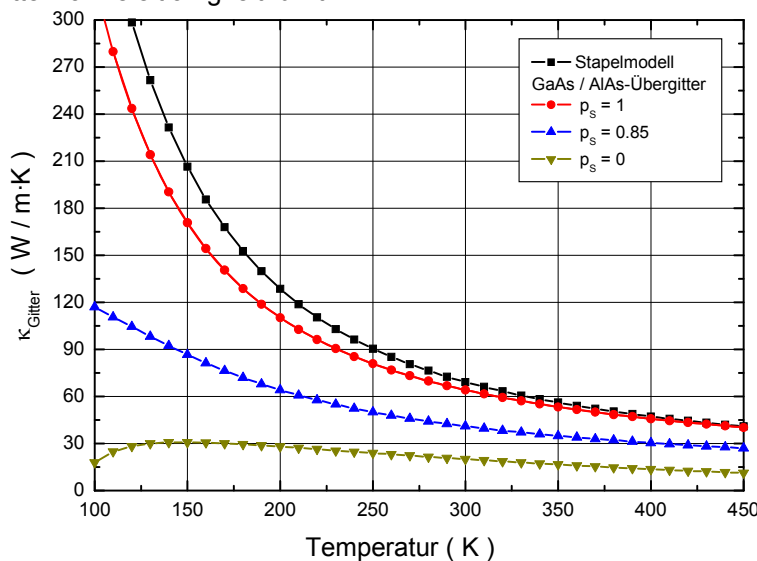


Abbildung 5.26: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit eines symmetrischen GaAs/AlAs-Übergitters für verschiedene Werte des Spiegelparameters.

Der Beitrag der GaAs- bzw. der AlAs-Schicht zur Gitterwärmeleitfähigkeit des Übergitters ist als Funktion der Temperatur in Abb.5.27 und Abb.5.28 gezeigt. Zum Vergleich ist die Gitterwärmeleitfähigkeit des Massivmaterials dargestellt.

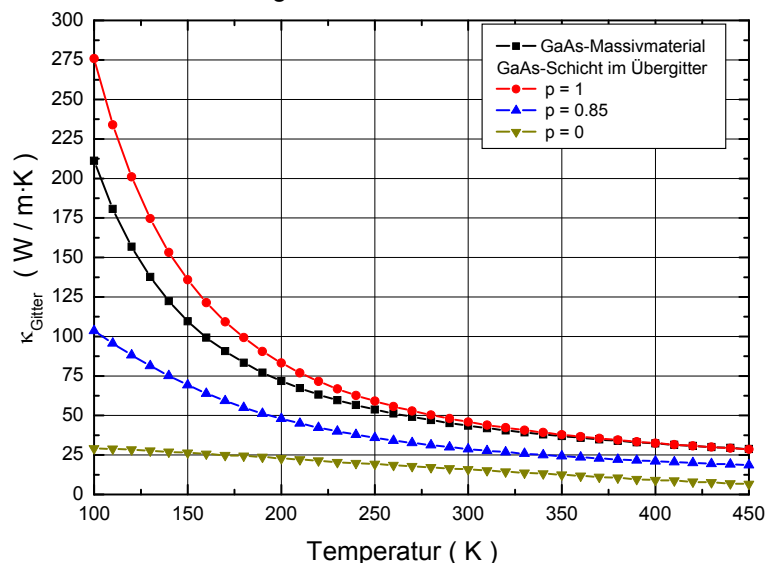


Abbildung 5.27: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit einer einzelnen GaAs-Schicht eines GaAs / AlAs-Übergitters für verschiedene Werte des Spiegelparameters.

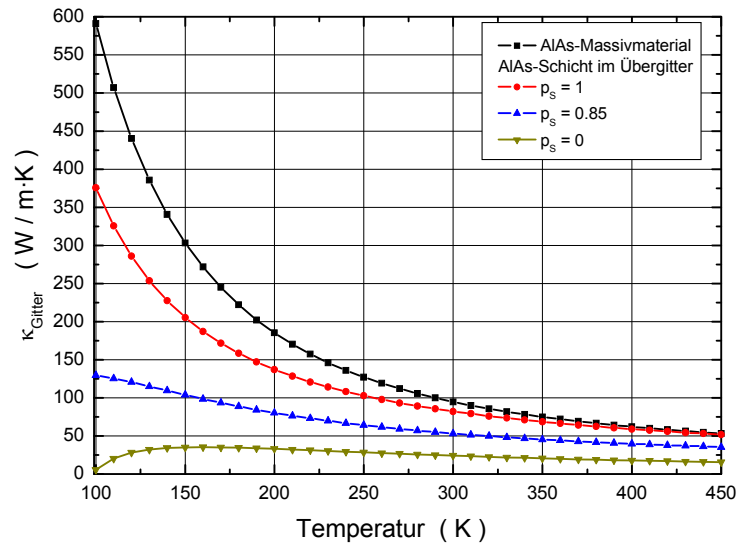


Abbildung 5.28: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit einer einzelnen AIAs-Schicht eines GaAs / AIAs-Übergitters für verschiedene Werte des Spiegelparameters.

Aufgrund der mit abnehmender Temperatur stärkeren Transmission von longitudinal akustischen Phononen aus der AIAs- in die GaAs-Schicht, siehe Abb.5.29, Abb.5.30, besitzt für vollständig spiegelnde Grenzflächenstreuung die GaAs-Schicht eine höhere und die AIAs-Schicht eine geringere Gitterwärmeleitfähigkeit gegenüber Massivmaterial. Dennoch wird der Temperaturgang des Übergitters durch den höheren Beitrag der AIAs-Schicht bestimmt. Mit zunehmendem diffusem Streuanteil lässt sich mit abnehmender Temperatur eine stärkere Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit der AIAs-Schicht im Vergleich zur GaAs-Schicht feststellen. Dies erklärt die drastisch reduzierte Leitfähigkeit des Übergitters für Spiegelparameter 0.85 im unteren Temperaturbereich. Die Beiträge der Phononenzweige zur Gitterwärmeleitfähigkeit der GaAs- bzw. der AIAs-Schicht sind in Abb.5.29 bis Abb.5.32 für unterschiedliche Werte des Spiegelparameters gezeigt. Im unteren Temperaturbereich bis ca. 150 K erfolgt der Wärmetransport in den Schichten überwiegend durch longitudinal akustische Gitterschwingungen. Im höheren Temperaturbereich tragen dann die transversalen Gitterschwingungen dominant zum Wärmetransport bei. Im Vergleich zu den longitudinalen Gitterschwingungen zeigt sich nur eine geringe Variation des Wärmebeitrags gegenüber den Massivmaterialwerten. Dies erklärt die Tatsache, dass im höheren Temperaturbereich die Gitterwärmeleitfähigkeit des Übergitters nur geringfügig kleiner ist als die einer Stapelschicht. Auch für den Wärmetransport in Si-Schichten wird angenommen, dass dieser im Tieftemperaturbereich bis 100 K überwiegend durch longitudinal akustische Phononen zustande kommt [Con05].

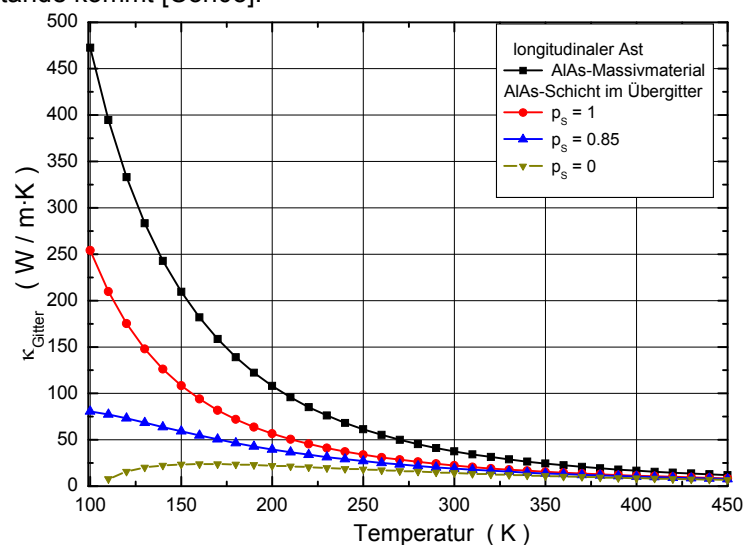


Abbildung 5.29: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit durch den Beitrag von Phononen des longitudinal akustischen Phononenzweiges von AIAs.

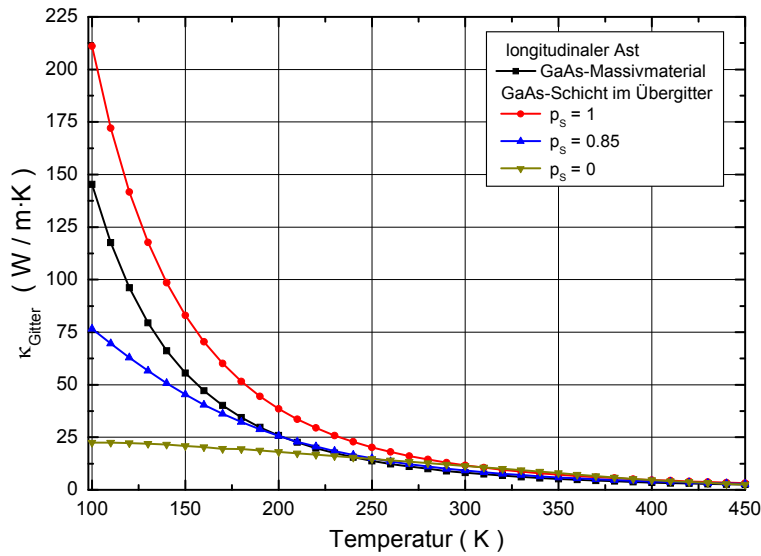


Abbildung 5.30: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit durch den Beitrag von Phononen des longitudinal akustischen Phononenzweiges von GaAs.

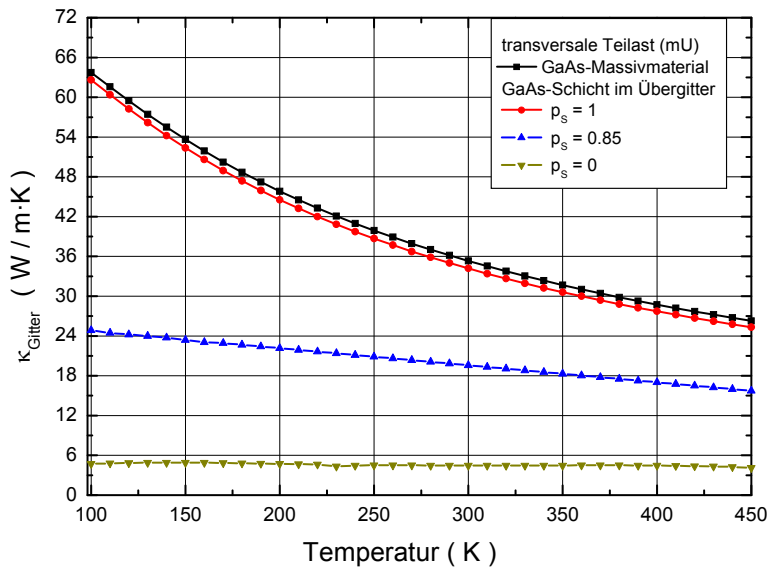


Abbildung 5.31: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit durch den Beitrag von Phononen des transversal akustischen Phononenzweiges von GaAs unter Berücksichtigung von U-Prozessen.

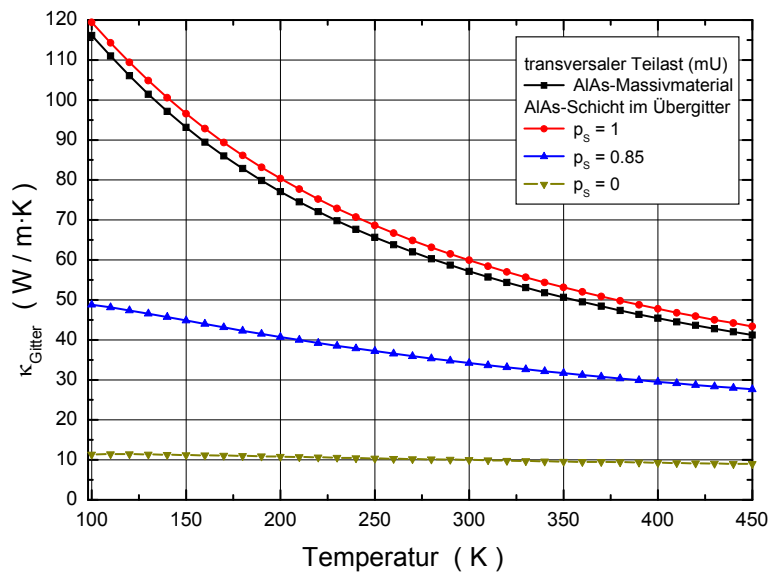


Abbildung 5.32: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit durch den Beitrag von Phononen des transversal akustischen Phononenzweiges von AIAs unter Berücksichtigung von U-Prozessen.

Diese Beschreibung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit in Übergittern entspricht über einen weiten Temperaturbereich mit einem konstanten Wert des Spiegelparameters experimenteller Ergebnissen z.B. einer (70x70)nm-GaAs/AlAs [Yu95], siehe Kapitel 6, Abb.6.8.

5.4.3 Zusammenfassung

Die Reduzierung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit von Übergitterstrukturen kann durch zwei grundlegend verschiedene Effekte verursacht werden:

- Klassischer Size-Effekt: Mit abnehmender Schichtdicke führt der diffuse Anteil der Grenzflächenstreuung zur Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Gitterwärmeleitfähigkeit monoton ab.
- Quantum-Size-Effekt: Änderung der Dispersionsrelation aufgrund eines Phonon-Confinements. Dies führt i.A. zu einer reduzierten Gruppengeschwindigkeit und einer geringeren Wärmekapazität.

Zur Bestimmung, welcher dieser beiden Effekte die Gitterwärmeleitfähigkeit prägt, werden von Dames und Chen [Dam06] zwei Längenskalen eingeführt:

- die mittlere Phononenwellenlänge von Massivmaterial
- die mittlere freie Phononenweglänge (MFP) von Massivmaterial

Zur Abschätzung der mittleren Phononenwellenlänge berechnet Dames den zum Wärmetransport beitragenden Wellenlängenbereich. Für die meisten thermoelektrischen Materialien stellt sich heraus, dass über einen weiten Temperaturbereich 90% des Wärmetransportes durch Phononen mit Wellenlängen kleiner 2 nm bzw. 80% des Wärmetransportes durch Phononen mit Wellenlängen von (0.8 - 2) nm erfolgt, siehe Abb.5.33.

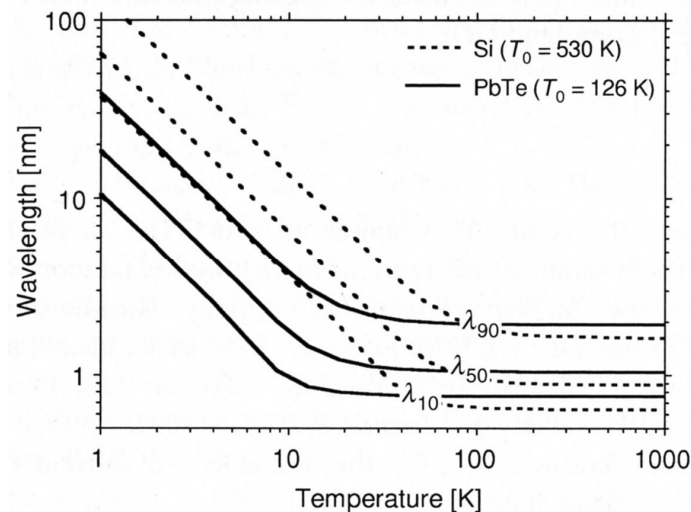


Abbildung 5.33: Wellenlängen, der in Si- bzw. PbTe-Nanostrukturen zum Wärmetransport beitragenden Phononen. λ_{90} bezeichnet den oberen Wert des Wellenlängenbereiches für den die zugehörigen Phononen 90% des Wärmetransportes stellen.

Das Auftreten des Quantum-Size-Effekts erfordert, dass die Periode vergleichbar oder kleiner als die mittlere Phononenwellenlänge ist. Weiterhin muss zur Ausbildung einer Phononeninterferenz die Kohärenz über einen Bereich von wenigen nm gewährleistet sein. Diese Forderung wird nur erfüllt, wenn gleichzeitig die MFP größer als die Kohärenzwellenlänge ist. Diffuse Grenzflächenstreuung zerstört die Interferenz. Insbesondere für Phononen, deren Wellenlängen klein sind im Vergleich zur Rauigkeit der Grenzfläche, erfolgt die Grenzflächenstreuung diffus. Wegen der geringen mittleren Phononenwellenlänge von (1 - 2) nm und der i.A. vergleichbar großen Rauigkeit der Grenzflächen lässt sich für die meisten Übergitter die Reduzierung der in-plane-Gitterwärmeleitfähigkeit durch den klassischen Size-Effekt bzw. darauf aufbauende Modelle beschreiben.

6 Wärmeleitfähigkeit

In den vorangegangenen Kapiteln sind die thermoelektrischen Transporteigenschaften von epitaktisch gewachsenen (111)-orientierten Schichten und Schichtsystemen der Materialsysteme PbTe, PbSe, Bi₂Te₃ und deren ternären Verbindungen mit Sr bzw. Se betrachtet worden. Für die Bestimmung der Güteziffer wird neben der elektrischen Leitfähigkeit und dem Seebeck-Koeffizienten auch der Wert der Wärmeleitfähigkeit benötigt.

In der Literatur findet man zahlreiche Quellen zur Wärmeleitfähigkeit von Massivmaterial der genannten Verbindungshalbleiter. Jedoch gibt es nur wenige Angaben zur Wärmeleitfähigkeit von epitaktisch gewachsenen (111)-orientierten Schichten und Übergitterstrukturen mit Schichtdicken kleiner 5 µm. Erst im Rahmen des Forschungsprojektes Nitherma sind neben den Wärmeleitfähigkeitsmessungen dieser Arbeit auch Raumtemperaturmessungen an Schichten und Übergitterstrukturen mit Dicken kleiner 5 µm von Nurnus durchgeführt worden [Nur01], [Bey01]. Die Messungen der in-plane-Wärmeleitfähigkeit von Nurnus erfolgten mit einer modifizierten Methode der in dieser Arbeit verwendeten Direkt-Kontaktierung.

Die in-plane-Wärmeleitfähigkeit der hier untersuchten Schichten wurde nach den in Kapitel 2 dargestellten Methoden gemessen.

6.1 Massivmaterial: PbTe, PbSe und quasi-binäre Verbindungen

6.1.1 Überblick über den bisherigen Forschungsstand

Untersuchungen der Gitterwärmeleitfähigkeit an ein- und polykristallinem PbTe-Massivmaterial wurden von Devyatkova [Dev62a] im Zusammenhang mit dem Einfluss der Dotierung durchgeführt. Neben der Fragestellung, inwieweit die Dotierung mit Materialien derselben Hauptgruppe (Sn, Se) bzw. mit Halogenen die Transporteigenschaften der Bleisalze verändert, wurde auch der Einfluss der stöchiometrischen Abweichung auf das Transportverhalten analysiert.

Durch Auswertung der Transportgrößen lässt sich der dominante Streumechanismus feststellen und unter Verwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes die Gitterwärmeleitfähigkeit aus der experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Andererseits ist die Gitterwärmeleitfähigkeit durch die spezifische Wärmekapazität, die mittlere Gruppengeschwindigkeit der Phononen und die mittlere freie Phononenweglänge gemäß Gl.5-17 gegeben. Die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger bzw. der Phononen ist vom Streumechanismus abhängig. Eine Änderung des Streumechanismus führt zu modifizierten Werten der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger und der Phononen und damit zu entsprechenden Änderungen der elektronischen Wärmeleitfähigkeit und der Gitterwärmeleitfähigkeit.

Mit zunehmender Halogendotierung nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit von PbTe-Proben ab, jedoch steigt die elektrische Leitfähigkeit aufgrund der stärkeren Zunahme der Ladungsträgerkonzentration. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit nimmt durch die höhere elektronische Wärmeleitfähigkeit zu. Für Dotierungen höher als $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ verursacht die verstärkte Streuung der Phononen an Störstellen eine Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit. In Tabelle 6.1 sind die Werte einiger Transportgrößen von Jod-dotierten bzw. mit einem 3% Pb-Überschuss hergestellten n-PbTe-Proben und einer undotierten p-PbTe-Probe von Untersuchungen aus [Dev62a] für Raumtemperatur angegeben.

n (cm ⁻³)	σ ·10 ³ (Ω·cm) ⁻¹	μ (cm ² /V·s)	S (μV/K)	κ _{ges} (W/m·K)	κ _{Gitter} (W/m·K)
1.2·10 ²⁰	7.86	409	-23.7	---	1.61
5.5·10 ¹⁹	5.95	675	-44.2	6.0	1.81
3.1·10 ¹⁹	5.0	1007	-62	5.0	1.90
8.9·10 ¹⁸	1.95	1367	-133	3.0	1.95
6.1·10 ¹⁸	1.45	1484	-159	---	---
5.3·10 ¹⁷	0.3-0.5	4700	-370	2.1	2.0

Tabelle 6.1: Raumtemperaturwerte verschiedener Transportgrößen von unterschiedlich stark dotierten PbTe-Massivmaterialproben [Dev62a].

Der Gitterwärmewiderstand R^{Gitter} der untersuchten Proben besitzt die gegebene Abhängigkeit von der Probenlänge l , der Querschnittsfläche F und der Gitterwärmeleitfähigkeit κ_{Gitter} des Probenmaterials:

$$R^{Gitter} = \frac{1}{\kappa_{Gitter}} \cdot \frac{l}{F} \quad (6-1)$$

Der Temperaturgang des Gitterwärmewiderstandes wird durch $1/\kappa_{Gitter}$ bestimmt und verläuft für alle Proben parallel zu der an einer undotierten Probe ermittelten Messwertkurve [Dev62a]. Der für Ladungsträgerkonzentrationen größer als $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zusätzlich auftretende Gitterwärmewiderstand steigt mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration an, zeigt keine Abhängigkeit von der Temperatur und der Wahl des Dotierhalogens, was die Massenfluktuationsstreuung als dominanten Streumechanismus ausschließt. Für die Gitterwärmeleitfähigkeit ergibt eine mit abnehmender Temperatur verstärkte Reduzierung, dargestellt in Abb.6.2. Für Ladungsträgerkonzentrationen kleiner als 10^{19} cm^{-3} wird ein Einfluss der Dotierung auf die Gitterwärmeleitfähigkeit ausgeschlossen.

Für die Verbindungen PbTe-1%PbSe und PbTe-1%SnTe zeigt sich ebenfalls ein erhöhter Wärmewiderstand mit einem temperaturunabhängigen Offset. Im Vergleich zu den halogen-dotierten Proben ist die Erhöhung des Wärmewiderstandes kleiner.

Für unterschiedlich hoch dotierte n-PbTe-Massivmaterialproben ist der Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit nach Werten aus [Dev62] in Abb.6.1 dargestellt.

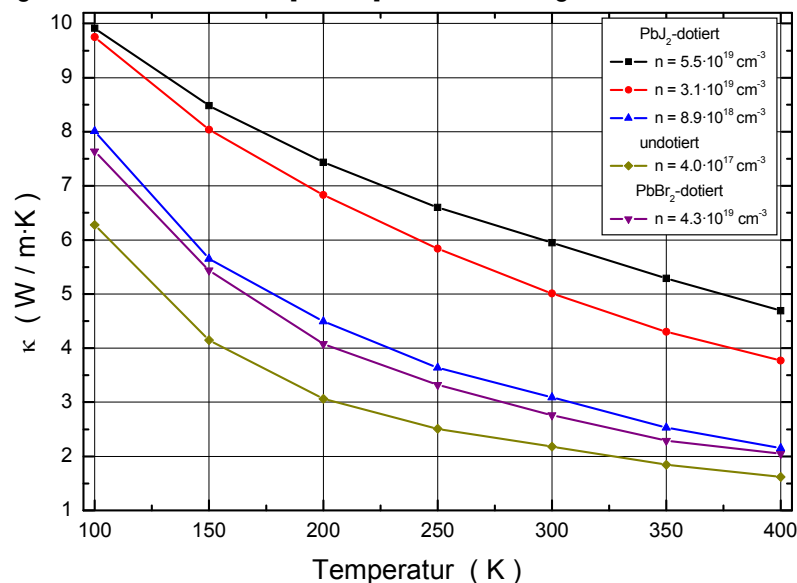


Abbildung 6.1: Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlich hoch dotierten n-PbTe-Massivmaterialproben nach Literaturwerten [Dev62]. Die Ladungsträgerkonzentrationswerte sind für Raumtemperatur angegeben.

Die Gitterwärmeleitfähigkeit von zwei höher dotierten n-PbTe-Massivmaterialproben ist im Vergleich zu einer undotierten Probe in Abb.6.2 gezeigt. Die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit erfolgt nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz. Für die hoch dotierten Proben wird der maximale Wert der Lorenz-Zahl von $2.44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ verwendet.

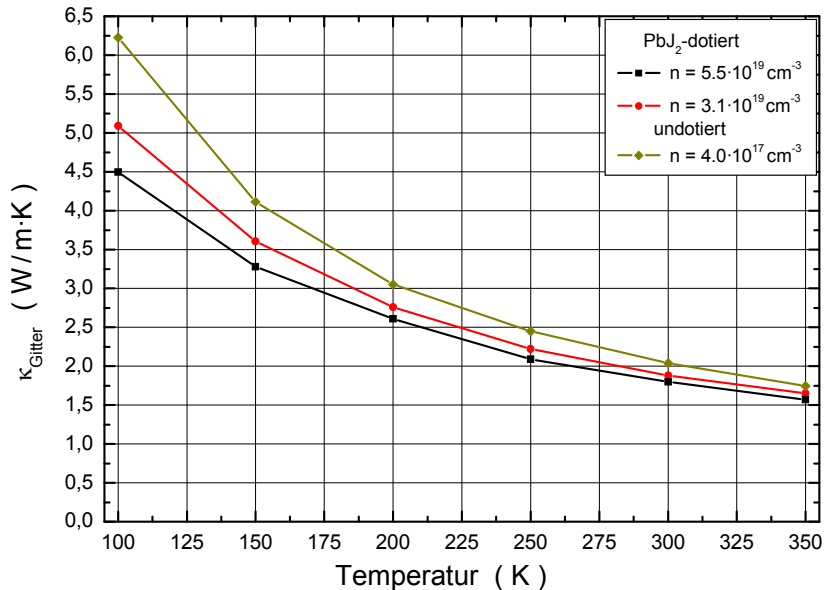


Abbildung 6.2: Gitterwärmeleitfähigkeit zwei dotierter und einer undotierten PbTe-Massivmaterialprobe nach Literaturwerten [Dev62a]. Der Ladungsträgerkonzentrationswert ist für Raumtemperatur angegeben.

Sowohl die Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit im Bereich von (6 - 20)% der halogendotierten Proben mit Ladungsträgerkonzentrationen größer als $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ im Vergleich zur Gitterwärmeleitfähigkeit des undotierten Massivmaterials als auch die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit der Mischkristallverbindungen wird auf eine Zunahme der Ladungsträgerstreuung bzw. eine Erhöhung des Wirkungsquerschnittes der Elektron-Phonon-Streuung zurückgeführt. Im Vergleich zu einer PbTe+1%PbSe-Probe wird für die halogendotierten PbTe-Proben ein bis um den Faktor 5 höherer Wirkungsquerschnitt der Elektron-Phonon-Streuung ermittelt und auf die unterschiedliche Elektronenkonfiguration der Halogene zurückgeführt.

Für PbSe-Massivmaterial zeigt sich ebenfalls ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Dotierung [Dev60]. Für die Gitterwärmeleitfähigkeit wird keine Reduzierung für den Ladungsträgerkonzentrationsbereich von $3.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bis $9.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ festgestellt. Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit erklärt sich durch den mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit ansteigenden Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit. Die Auswertung der Transportgrößen ergibt, dass im Raumtemperaturbereich die Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen als dominanter Streumechanismus vorliegt. Für Raumtemperatur und den genannten Ladungsträgerkonzentrationsbereich nimmt die Lorenz-Zahl Werte von $(1.3 - 1.9) \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ an. In weitergehenden Untersuchungen wird von Devyatkova die Gitterwärmeleitfähigkeit verschiedener Alkali-Halogene und der Bleisalze über einen weiten Temperaturbereich (80 - 400) K bestimmt [Dey63]. Für alle Proben mit Ausnahme der Bleitelluridprobe lässt sich der Temperaturgang des Gitterwärmewiderstandes durch zwei Tangenten T_A , T_B beschreiben, siehe Abb.6.3. Der Temperaturgang des Gitterwärmewiderstandes von PbTe lässt sich über einen weiten Temperaturbereich durch eine Gerade approximieren. Der Übergang des Gitterwärmewiderstandes von der einen zur anderen Tangente vollzieht sich für PbSe im Debye-Temperaturbereich von 166 K.

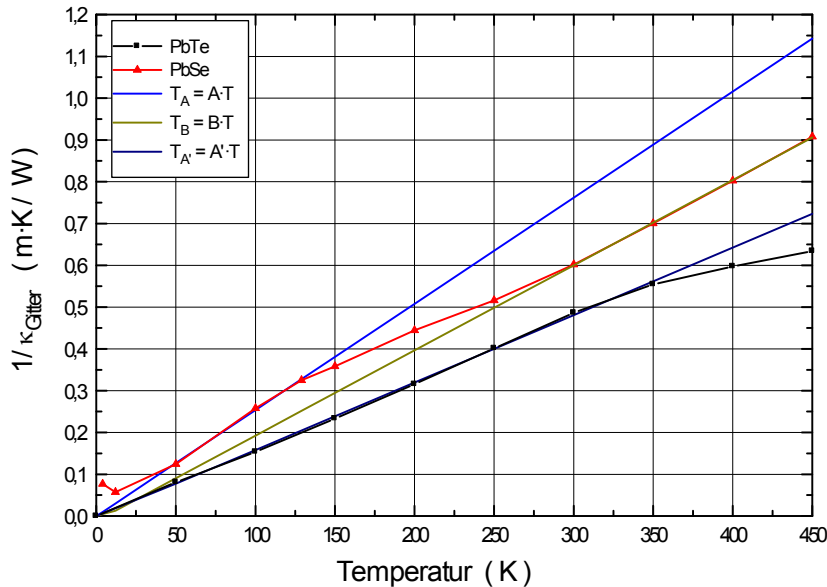


Abbildung 6.3: Temperaturgang des Gitterwärmewiderstandes von PbTe und PbSe nach Literaturwerten aus [Dey63].

Die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit in fremddotierten Materialien bzw. in Verbindungshalbleitern wird in [Iof60] behandelt. Für den Fall geringer Fremddotierung ergibt sich wegen der zusätzlich auftretenden Streuung an den Fremdatomen eine Reduzierung der mittleren freien Phononenweglänge und damit eine Erhöhung des Gitterwärmewiderstandes. Die Beschreibung erfolgt mit dem Wärmewiderstand der beiden binären Ausgangsmaterialien und dem Mischungsparameter x :

$$R_{Leg}^{Gitter} = R_1^{Gitter} \cdot x + R_2^{Gitter} \cdot (1-x) + S_2 \cdot x^2 \cdot (1-x) + S_1 \cdot x \cdot (1-x)^2 \quad (6-2)$$

Der Parameter S_i charakterisiert die Streuung der Phononen im Mischkristallsystem durch die jeweilige binäre Materialkomponente. Für die meisten ternären Verbindungen lässt sich eine maximale Erhöhung des Gitterwärmewiderstandes im Bereich des Mischungsparameterwertes $x = 0.5$ feststellen. Die Berechnung des Gitterwärmewiderstandes nach Gl.6-2 zeigt sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Der Zusammenhang der Gitterwärmeleitfähigkeit κ_{Gitter}^0 des undotierten Ausgangsmaterials mit der des dotierten Materials κ_{Gitter} ergibt sich mit der Dotierkonzentration c_D und dem Parameter Φ zu [Dev62a]:

$$\frac{\kappa_{Gitter}^0}{\kappa_{Gitter}} = 1 + c_D \cdot \Phi \cdot \frac{l_0}{a} \quad (6-3)$$

Der Parameter Φ beschreibt den auf die Fläche der Elementarzelle des Wirtsgitters normierten Streuquerschnitt des Dotieratoms, l_0 ist die mittlere freie Phononenweglänge (MFP) und a die Gitterkonstante des undotierten Materials.

Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit an $PbSe_xTe_{1-x}$ -Massivmaterial ergeben den in Abb.6.4 gezeigten Verlauf der Gitterwärmeleitfähigkeit als Funktion des Mischungsparameters für eine Temperatur von 280 K. Die Gitterwärmeleitfähigkeit nimmt bei einem Mischungsparameterwert von 0.45 ein Minimum an und wird mit der Voraussetzung der Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen ermittelt. Die Berücksichtigung der Störstellenstreuung führt zu einer verstärkten Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit [Dev65].

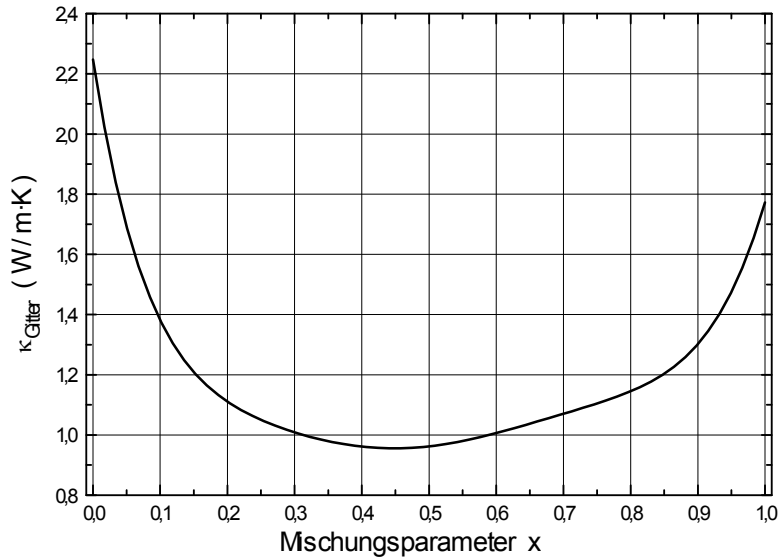


Abbildung 6.4: Gitterwärmeleitfähigkeit von $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Massivmaterial als Funktion des Mischungsparameters. Die Werte gelten für eine Temperatur von 280 K nach [Dev65], [Fed03].

Mit Gl.5-17 lässt sich aus der Gitterwärmeleitfähigkeit die MFP abschätzen. Mit den Raumtemperaturwerten der spezifischen Wärmekapazität ($1.2 \text{ J} / \text{cm}^3 \cdot \text{K}$) und der mittleren Gruppengeschwindigkeit (875 m/s) von PbTe-Massivmaterial bestimmt sich die MFP zu ca. 6,5 nm. Mit der Annahme, dass die spezifische Wärmekapazität und die mittlere Gruppengeschwindigkeit von PbSe-Massivmaterial vergleichbare Werte annehmen, ergibt sich für PbSe eine ca. 25% geringere MFP. Für $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ wird mit steigendem Mischungsparameter eine zunehmende Reduzierung der MFP festgestellt. Im Raumtemperaturbereich ist diese für $\text{PbSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ im Vergleich zu PbTe um einen Faktor 2.4 kleiner [Dev65]:

$$\begin{array}{lll}
 x = 0.05 & l_0(200 \text{ K}) = 5.6 \text{ nm} & l_0(300 \text{ K}) = 4.5 \text{ nm} \\
 x = 0.4 & l_0(200 \text{ K}) = 3.1 \text{ nm} & l_0(300 \text{ K}) = 2.5 \text{ nm}
 \end{array} \quad (6-4)$$

Für verschiedene Mischungsparameter- und Ladungsträgerkonzentrationswerte ist in Abb.6.5 die Temperaturabhängigkeit des Gitterwärmewiderstandes dargestellt.

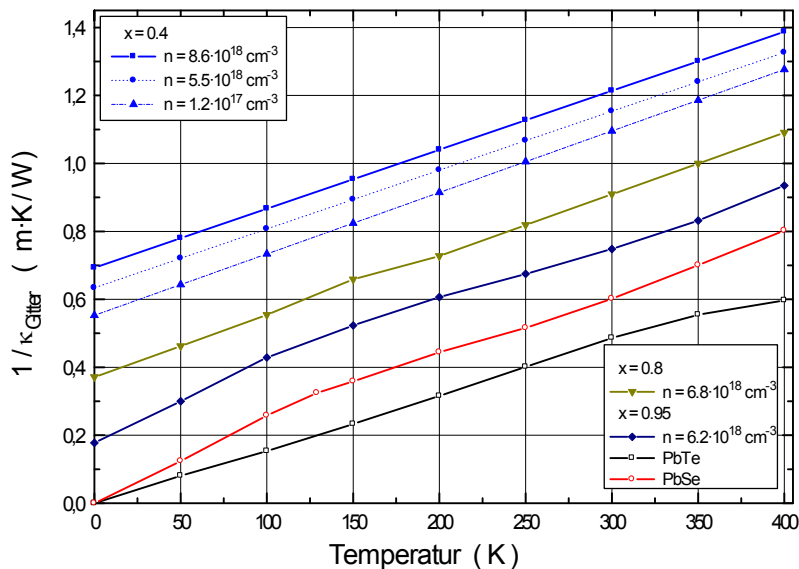


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit des Gitterwärmewiderstandes von n-PbSe_xTe_{1-x}-Massivmaterial für verschiedene Werte des Mischungsparameters. In der Legende ist der Wert des Mischungsparameters und der Ladungsträgerkonzentrationswert für Raumtemperatur angegeben [Dev65].

Der an Mischkristallsystemen mit einem Mischungsparameter von $0 \leq x \leq 0.4$ gemessene Temperaturgang des Gitterwärmewiderstandes (nicht dargestellt) liegt parallel versetzt zu dem einer PbTe-Massivmaterialprobe. Der zusätzlich auftretende Streumechanismus ist temperaturunabhängig und wird mit Störstellenstreuung erklärt.

Mit zunehmendem Mischungsparameter $0 \leq x \leq 0.45$ steigt der Gitterwärmewiderstand an und nimmt dann mit weiterer Erhöhung des Se-Anteils ab. Für Verbindungen mit hohem Se-Anteil ($x \sim 0.9$) hat die Gitterwärmeleitfähigkeit die für PbSe charakteristische Temperaturabhängigkeit. Neben dem Auftreten dieses temperaturunabhängigen Gitterwärmewiderstandes zeigt sich ein weiterer dotierbedingter, temperaturunabhängiger Gitterwärmewiderstand, in Abb.6.5 dargestellt für einen Mischungsparameterwert von 0.4. Für Proben mit Ladungsträgerkonzentrationen kleiner als $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wird der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt.

Untersuchungen an polykristallinen Massivmaterialproben der quasi-binären Materialsysteme PbTe-SnTe, PbTe-GeTe und PbTe-PbSe ergeben, dass die Gitterwärmeleitfähigkeit mit steigender Massendifferenz zwischen Blei (rel. Atommasse: 207,2) bzw. Tellur (127,6) und dem Substitutionselement Zinn (118,71), Germanium (72,51) bzw. Selen (78,96) aufgrund erhöhter Punktdefektstreuung (Massenfluktuation- und Kompressibilitätsterm, Gl.5-27) die Gitterwärmeleitfähigkeit abnimmt, siehe Abb.6.6.

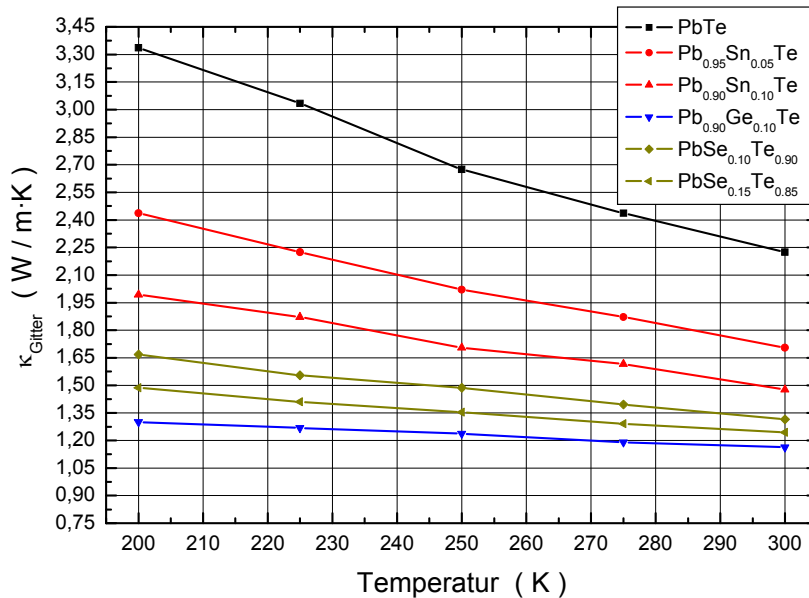


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit der in der Legende genannten quasi-binären Materialsysteme nach Werten aus [Ale75].

Untersuchungen der Transportgrößen an Ag_2Te - bzw. PbJ_2 -dotierten PbTe-Massivmaterialproben im Konzentrationsbereich von $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $3.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zeigen, dass für den Temperaturbereich oberhalb 300 K die Ladungsträgerstreuung an akustischen und optischen Phononen [Ori98], [Ori00] dominiert. Der ermittelte Temperaturgang des Gitterwärmewiderstandes ist proportional zur Temperatur. Demgegenüber lässt sich aus den Analysen von hoch dotierten Proben mit Ladungsträgerkonzentrationen von $3.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ eine stärkere Temperaturabhängigkeit feststellen, die auf Umklapp-Streuprozesse zurückgeführt wird [Smi67]. Die Auswertung von Orihashi ergibt, dass die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit im Ladungsträgerkonzentrationsbereich kleiner $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nicht nur durch einen größeren Beitrag der elektronischen Wärmeleitfähigkeit, sondern im Gegensatz zu bisherigen Ergebnissen auch durch eine größere Gitterwärmeleitfähigkeit zustandekommt, Abb.6.7. Eine weitere Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration führt zu einer Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit.

Mit den oben genannten Werten der spezifischen Wärmekapazität und der gemittelten Gruppengeschwindigkeit ergeben sich Raumtemperaturwerte der MFP zwischen 9 nm und 11 nm.

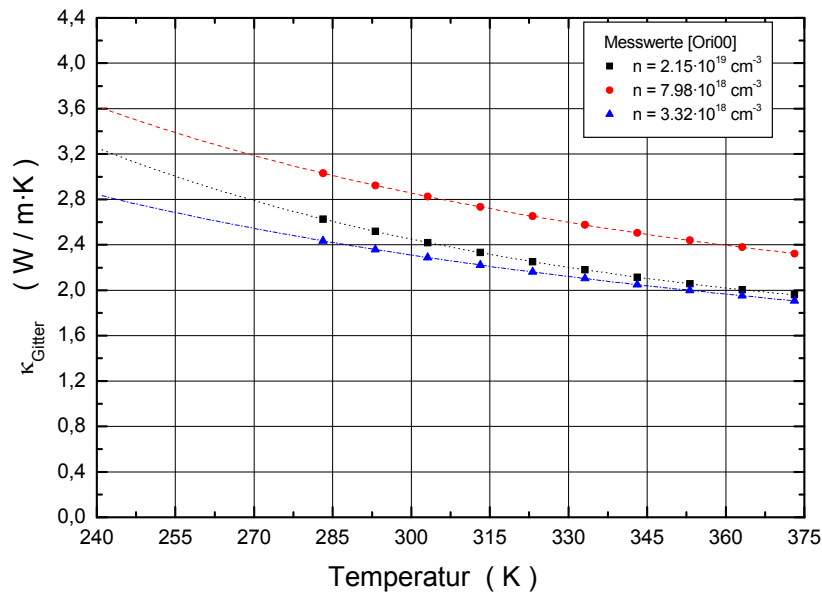


Abbildung 6.7: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit verschieden hoch dotierter n-PbTe-Massivmaterialproben nach Literaturwerten [Ori00]. In der Legende sind die Ladungsträgerkonzentrationswerte für Raumtemperatur angegeben.

6.1.1.1 Übergitterstrukturen

- Messung der thermischen Eigenschaften parallel zur Schichtebene

Erste Untersuchungen der thermischen Eigenschaften parallel zur Schichtebene (der in-plane-Wärmeleitfähigkeit bzw. der thermischen Diffusivität) sind an (100)-AlAs / GaAs-Übergitterstrukturen für Raumtemperatur durchgeführt worden [Yao87]. Die mit einer Kalorimetriemessmethode an den vom Substrat abgelösten Schichtstrukturen ermittelten Werte der thermischen Diffusivität sind höher als der an einer stöchiometrisch äquivalenten $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Massivmaterialprobe ermittelte Wert. Mit abnehmender Periode - die Periode ergibt sich aus der Summe der Schichtdicke der AlAs- und der GaAs-Schicht, aus der das Übergitter periodisch aufgebaut ist - nähert sich der Wert der thermischen Diffusivität des Übergitters dem von $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Massivmaterial an. Die Erhöhung der thermischen Diffusivität wird, analog zu der von Yao prognostizierten Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit, auf die in Übergittern reduzierten Streuprozesse zurückgeführt. Gegenüber einer homogenen Verbindung führt die periodische Anordnung der binären Materialkomponenten in einer Stapelschicht zu einer Reduzierung der Störstellen- und Massenfluktuationsstreuung [Yao83]. Andererseits ist der an Übergitterstrukturen experimentell ermittelte Wert der thermischen Diffusivität kleiner im Vergleich zur Berechnung nach dem Stapelmodell. Diese Reduzierung wird u.a. durch Streuung der Phononen an den Grenzflächen erklärt. Im Stapelmodell wird eine Übergitterstruktur als ein Schichtstapel unabhängiger Schichten angesehen, den Schichten wird die Eigenschaft des jeweiligen Massivmaterials zugesprochen und die Grenzflächenstreuung wird nicht berücksichtigt.

Eine erste temperaturabhängige Bestimmung des in-plane-Wärmetransportes einer Übergitterstruktur erfolgte von Yu durch die Messung der thermischen Diffusivität eines symmetrischen AlAs / GaAs-Übergitters [Yu95]. Die ohne Einfluss des Substrates aus den experimentell ermittelten Daten bestimmte Gitterwärmeleitfähigkeit hat eine schwächere Temperaturabhängigkeit als Berechnungen nach dem Stapelmodell, siehe Abb.6.8. Mit sinkender Temperatur zeigt sich aufgrund der Grenzflächenstreuung langwelliger Phononen eine stärkere Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit gegenüber dem nach dem Stapelmodell berechneten Temperaturgang. Auch Raumtemperaturmessungen an Übergittern mit Perioden zwischen 10 nm und 100 nm zeigen im Vergleich zu Stapelmodellberechnungen eine reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit mit mit Werten zwischen 13 W/m·K und 31 W/m·K. Sie steigt mit abnehmender Periode zuerst an

und nimmt dann für Perioden kleiner 40 nm ab. Abhängig vom Wert der Periode ist die Gitterwärmeleitfähigkeit um einen Faktor 1.5 bis 3.3 höher im Vergleich zum äquivalenten Massivmaterial $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ [Yao87].

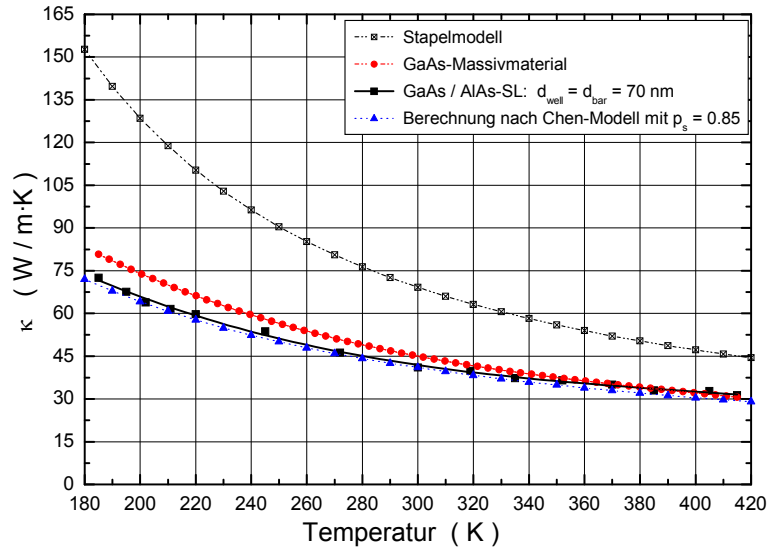


Abbildung 6.8: Experimentell ermittelter Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit eines GaAs / AlAs-Übergitters im Vergleich zu Berechnungen nach dem Stapelmodell nach Literaturwerten [Yu95]. Die Berechnung nach dem Modell von Chen erfolgt mit einem Wert des Spiegelparameters $p_s = 0.85$.

Das in Kapitel 5.4.2 vorgestellte Modell von Chen zur Berechnung der Gitterwärmeleitfähigkeit eines Übergitters liefert mit einem Spiegelparameterwert von 0.85 eine gute Beschreibung des experimentell ermittelten Temperaturgangs. Die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit wird dabei wesentlich durch die Rauigkeit der Grenzflächen benachbarter Schichten und der davon abhängigen Grenzflächenstreuung bestimmt. Je nach Modellbetrachtung ergibt sich für die MFP ein Wert von (10 - 20) nm für GaAs- bzw. (22 - 37) nm für AlAs-Massivmaterial [Che97].

Die schwächer ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit wird auch an dünnen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten mit abnehmender Schichtdicke zwischen 330 nm und 38 nm festgestellt [Völ87]. Für die Ladungsträgerbeweglichkeit und den Seebeck-Koeffizienten wird ebenfalls eine mit abnehmender Schichtdicke schwächer werdende Temperaturabhängigkeit ermittelt [Völ86a], [Völ90]. Die Berücksichtigung der Schichtdicke durch das Modell von Fuchs bzw. der Korngrenzenstreuung nach dem Modell von Majadas-Shatzkes führt in [Völ85], [Völ86] zur Beschreibung der Transportgrößen von dünnen polykristallinen Schichten. Das veränderte Temperaturverhalten der Transportgrößen wird auf die Temperaturabhängigkeit der dominierenden Grenzflächen- und Korngrenzenstreuung zurückgeführt.

Venkatasubramanian bestimmte die thermischen Eigenschaften von Si/Ge-Übergittern mit Perioden von 1 nm bis 30 nm für Raumtemperatur [Ven98]. Mit abnehmender Periode bis zu 10 nm erhöht sich die thermische Diffusivität. Für diesen Wertebereich der Periode werden die Veränderungen der thermischen Transporteigenschaften auf die verbesserte Grenzflächenmorphologie, die damit weniger starke Ausbildung von Versetzungen und Gitterverspannungen zurückgeführt. Für kleinere Perioden wird eine Abnahme der thermischen Diffusivität festgestellt.

- Messung der thermischen Eigenschaften senkrecht zur Schichtebene

Temperaturabhängige Messungen der Wärmeleitfähigkeit an nicht symmetrischen Si/Ge-Übergittern mit Perioden von 8 nm bis 39 nm zeigen qualitativ eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie SiGe-Massivmaterial [Lee97]. Bis 200 K wird für die Wärmeleitfähigkeit eine geringe Temperaturabhängigkeit ermittelt, mit weiterer Temperaturabsenkung nimmt die Wärmeleitfähigkeit ab. Abhängig vom Wert der Periode reduziert sich diese. Für Übergitter mit Perioden kleiner als 7 nm

sinkt die Wärmeleitfähigkeit aufgrund zunehmender Verspannung zwischen den Si- und Ge-Schichten und der damit verstärkten Streuung. Die an einer 0.9 μm dicken Übergitter mit einer Periode von 3 nm gemessene Wärmeleitfähigkeit ist um fast einen Faktor 2 kleiner als die von SiGe-Massivmaterial (Raumtemperaturwert: 5,5 W / m·K). Eine noch stärkere Reduzierung um einen Faktor 3 lässt sich für Strukturen mit Perioden zwischen 14 nm und 17 nm feststellen. Die Ursache dieser Reduzierung ist nicht ganz geklärt, wird jedoch u.a. auf ungenügend einkristallines Schichtwachstum zurückgeführt.

Die mit einer modifizierten Kalorimetriemethode an symmetrischen (111)- Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 -Übergittern bei Raumtemperatur gemessene Wärmeleitfähigkeit nimmt mit Verringerung der Periode ab [Yam98]. Die Wärmeleitfähigkeit ist kleiner als die von äquivalenten Verbindungen. Für Übergitter mit Einzelschichtdicken von 10 nm, was einer Periode von 20 nm entspricht, ist die Wärmeleitfähigkeit um bis zu 80% bzw. 95% im Vergleich zu der einer Bi_2Te_3 -Schicht (1.1 W / m·K) bzw. einer Sb_2Te_3 -Schicht (1.9 W / m·K) reduziert. Im Bereich der Einzelschichtdicke von 6 nm, was etwa der doppelten Länge der Bi_2Te_3 -Einheitszelle entspricht, wird ein minimaler Wert der Wärmeleitfähigkeit von ca. 0.2 W / m·K ermittelt. Mit weiterer Reduzierung der Periode nimmt die Wärmeleitfähigkeit wieder zu. Diese Abhängigkeit wird auch in den mit der 3ω -Methode durchgeführten Wärmeleitfähigkeitsmessungen in [Ven96] und [Ven00] bestimmt.

6.2 Messungen an dünnen Schichten

Für PbSe- bzw. PbTe-Massivmaterialproben zeigt sich ein isotropes Transportverhalten. Die hier untersuchten epitaktisch gewachsenen (111)-orientierten Einzelschichten haben eine Dicke zwischen 3 μm und 6 μm . Die mittlere freie Phononenweglänge von PbTe liegt je nach Kristallinität der Probe im Bereich von 6 nm bis 9 nm [Dev62a], [Ori00]. Für PbSe geht man nach der oben gemachten Abschätzung von Werten um 5.5 nm aus. Für die vorliegenden Schichtdicken ist eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit aufgrund von Grenzflächenstreuung für den untersuchten Temperaturbereich 230 K $\leq T \leq$ 390 K auszuschließen. Für die in-plane-Wärmeleitfähigkeit erwartet man quantitativ als auch in ihrer Temperaturabhängigkeit ein Verhalten ähnlich dem von Massivmaterial.

6.2.1 PbTe

Alle untersuchten PbTe-Schichten, mit Ausnahme der aus Linz stammenden Probe 394 [Spr98], sind von Beyer hergestellt worden [Bey01]. Die n-Dotierung erfolgte durch Zugabe von Wismut. In Abb.6.9 sind die an unterschiedlich hoch dotierten Schichten experimentell bestimmten Werte der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur dargestellt. Probe 080 und Probe 002 sind in Messungen mit Direktkontaktierung und mit Sensorschicht gezeigt.

Mit Ausnahme der Ergebnisse für den Temperaturbereich unterhalb 270 K der Probe 002 stimmen die ermittelten Werte im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Qualitativ zeigen die Messkurven ein ähnliches Temperaturverhalten wie die Ergebnisse von halogen- bzw. eigendotierten Massivmaterialproben [Dev62], [Ori00].

Mit steigender Temperatur nimmt die Wärmeleitfähigkeit aller untersuchten Proben ab. Für Ladungsträgerkonzentrationen von $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ lässt sich eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration feststellen. Dies erklärt sich aus dem verstärkten Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit mit steigender elektrischer Leitfähigkeit in Übereinstimmung mit Berechnungen in [Bha85a]. Für den genannten Ladungsträgerkonzentrationsbereich und Raumtemperatur werden unter Berücksichtigung der Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen für die Wärmeleitfähigkeit Werte zwischen (2.1 - 5.0) W / m·K berechnet. Kleinere Wärmeleitfähigkeitswerte im Bereich von (1.8 - 3.3) W / m·K werden mit einem nicht parabolischen Bandmodellansatz ermittelt.

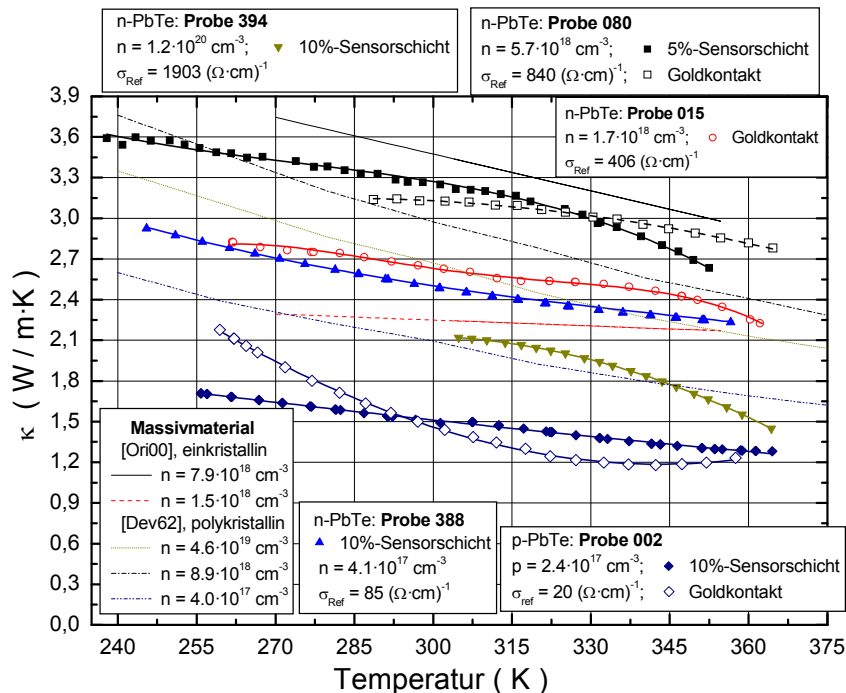


Abbildung 6.9: Temperaturgang der gemessenen Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlich hoch dotierten PbTe-Schichten. Zum Vergleich sind Literaturwerte von Messungen an Massivmaterialproben dargestellt [Dev62], [Ori00]. Die Probennummern mit dem zugehörigen Referenzwert der Ladungsträgerkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit sind für Raumtemperatur [Bey01], [Spr98] angegeben.

Die höchst dotierte Probe 394 mit einer Ladungsträgerkonzentration von $1.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zeigt eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit. Ursache dieser Reduzierung könnte die zusätzlich auftretende Störstellenstreuung sein, was sich auch aus der niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeit ($\mu \sim 99 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) schließen lässt.

Die hier ermittelten Werte der Wärmeleitfähigkeit der n-PbTe-Schichten stimmen größenordnungsmäßig mit Messungen an Massivmaterial überein bzw. sind bei vergleichbarer Ladungsträgerkonzentration etwas größer. Die für die Probe 080 bestimmte Wärmeleitfähigkeit zeigt nur einen geringen Unterschied zu der etwas höher dotierten Probe aus [Ori00]. Auch die Wärmeleitfähigkeit der Probe 015 erreicht im höheren Temperaturbereich maximal 10% größere Werte, als die Ergebnisse von Orihashi für eine vergleichbar hoch dotierte Probe. Aufgrund des schwach ausgeprägten Temperaturgangs der von Orihashi ermittelten Wärmeleitfähigkeit, zeigt sich jedoch eine stärkere Abweichung für tiefere Temperaturen. Die geringere Wärmeleitfähigkeit der höher dotierten Massivmaterialproben aus [Dev62] lassen sich auf die polykristalline Struktur zurückführen. Die eigendotierte p-PbTe-Probe 002 hat im Vergleich zur n-PbTe-Probe 388 mit vergleichbar hoher Ladungsträgerkonzentration eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit.

Bei der mit Direktkontaktierung durchgeführten Wärmeleitfähigkeitsmessung lässt sich aus dem erhaltenen ohmschen Widerstandswert R_{unb} und den gegebenen Geometriedaten die elektrische Leitfähigkeit der Proben ermitteln. Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit in Abb.6.10 dienen im Weiteren zur Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit. Für die mit Sensorschicht gemessenen Proben werden die Referenzmessungen der elektrischen Leitfähigkeit aus [Bey01] verwendet. Gegenüber den Referenzwerten sind die ermittelten elektrischen Leitfähigkeitswerte der Probe 080 um maximal 9% kleiner. Hier zeigt sich eine gute Reproduzierbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit, die aus zwei unabhängigen Messungen ermittelt wurde. Auch der für die Probe 002 bestimmte Raumtemperaturwert stimmt gut mit dem Referenzwert überein. Dagegen ist die für die Probe 015 festgestellte Leitfähigkeit um fast 40% kleiner als der Referenzwert.

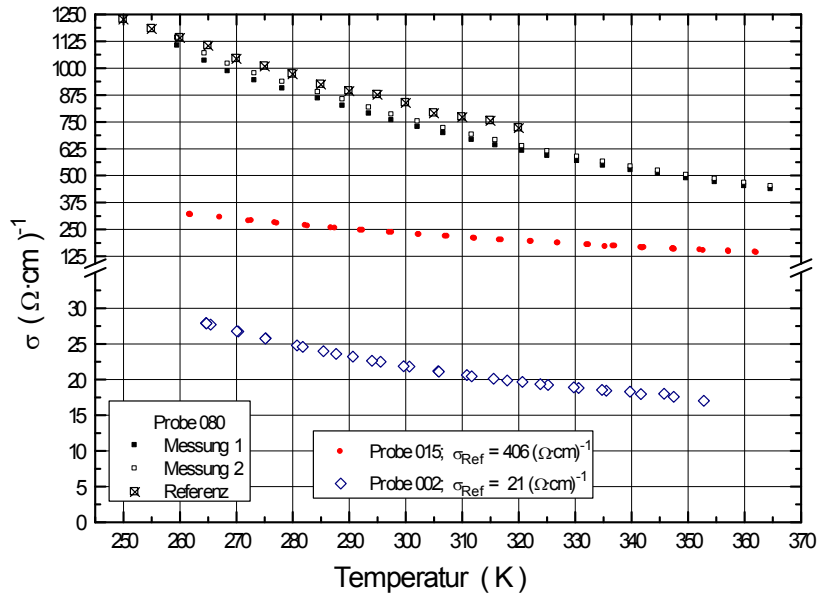


Abbildung 6.10: Temperaturgang der ermittelten elektrischen Leitfähigkeit der PbTe-Schichten.

Aus der Analyse des Temperaturgangs der Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. des Seebeck-Koeffizienten ergibt sich für die Probe 388 und die Probe 080 die Streuung der Ladungsträger an optischen Phononen als dominierend. Neben diesem Streumechanismus ist für die hoch dotierte Probe 394 zusätzlich ein Beitrag von Störstellenstreuung anzunehmen. Mit dem nach der jeweiligen Modellbetrachtung aus der Ladungsträgerkonzentration ermittelten Temperaturgang der Fermi-Energie und dem bekannten Streumechanismus wird die Lorenz-Zahl ermittelt (für das parabolische Bandmodell aus Abb.1.4 bzw. für für das nicht-parabolische Bandmodell mit $\beta = 0.08$ aus Abb.3.4.b). Da die Probe 394 über den gesamten Temperaturbereich als entartet betrachtet werden kann, wird für die Lorenz-Zahl der Maximalwert angesetzt. Für die Proben 080 und 015 ist für beide Modellbetrachtungen die Lorenz-Zahl in Abhängigkeit zur Temperatur in Abb.6.11 gezeigt.

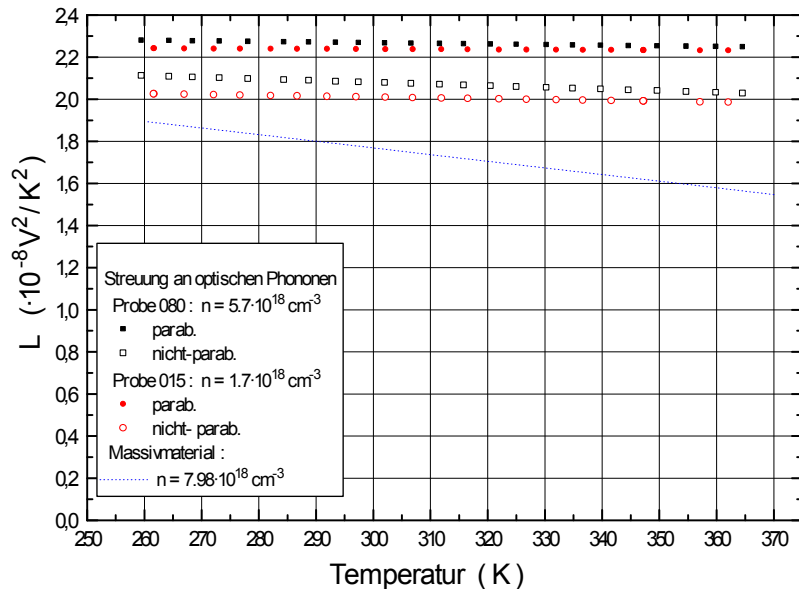


Abbildung 6.11: Temperaturgang der Lorenz-Zahl für unterschiedlich hoch dotierte n-PbTe-Schichten. Die Probennummer und die zugrunde liegende Modellbetrachtung sind in der Legende gegeben. Der für PbTe-Massivmaterial gezeigte Verlauf ist aus [Ori00] entnommen. Die Ladungsträgerkonzentrationswerte gelten für Raumtemperatur.

Mit zunehmender Temperatur nimmt der Fermi-Energiewert der hier untersuchten PbTe-Schichten ab. Für die Streuung der Ladungsträger an optischen Phononen zeigt sich mit abnehmender Fermi-Energie nur eine geringe Abnahme der Lorenz-Zahl, was die schwache Temperaturabhängigkeit des Werteverlaufs erklärt. Die nach dem nicht-parabolischen Bandmodell ermittelte Lorenz-Zahl ist um etwa 10% kleiner. Zum Vergleich ist der für eine Massivmaterialprobe bestimmte Temperaturgang der Lorenz-Zahl nach Literaturwerten [Ori00] dargestellt. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit dieses nach dem parabolischen Bandmodell mit gemischter Streuung bestimmten Verlaufs ist auch auf die Verwendung einer temperaturunabhängigen Zustandsdichtemasse in der Berechnung zurückzuführen. Verwendet man in der Berechnung der Lorenz-Zahl für die Probe 080 einen zu Kaibe vergleichbaren Streuparameterwert von $p = -0.25$ ergibt sich ein Raumtemperaturwert von $2.05 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$. Die in dieser Arbeit für beide Bandmodelle ermittelten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit Angaben in [Bha85].

Zu gegebenem Temperaturwert berechnet sich der Beitrag der elektronischen Wärmeleitfähigkeit gemäß dem Wiedemann-Franz-Gesetz mit der elektrischen Leitfähigkeit, der Lorenz-Zahl und dem Temperaturwert. Die Gitterwärmeleitfähigkeit bestimmt sich durch Subtraktion der elektronischen Wärmeleitfähigkeit von der gemessenen Wärmeleitfähigkeit. Aufgrund des Unterschiedes von maximal 15% der nach beiden Bandmodellen berechneten Werte der Lorenz-Zahl zeigt sich für die untersuchten Proben kein signifikanter Einfluss auf die Auswertung der Gitterwärmeleitfähigkeit. Als Beispiel ist die Auswertung der Gitterwärmeleitfähigkeit der Probe 080 für beide Bandmodellbetrachtungen in Abb.6.12 dargestellt.

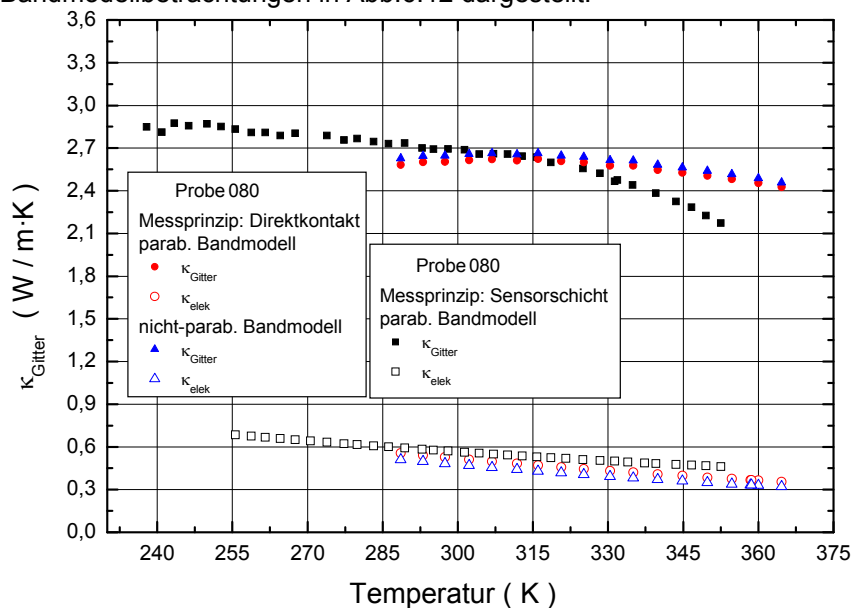


Abbildung 6.12: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit und des Beitrags der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit der n-PbTe-Probe 080. Im Fall der Messung der Wärmeleitfähigkeit mit Sensorschicht werden die Referenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit zur Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit verwendet. In der Legende sind die verwendeten Bandmodelle angegeben.

Solange die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zu keiner Reduzierung der Ladungsträgebeweglichkeit führt, nimmt die elektronische Wärmeleitfähigkeit zu, was sich in den ermittelten Werten widerspiegelt. Die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Wärmeleitfähigkeit wird aufgrund der geringen Änderung der Lorenz-Zahl durch die der elektrischen Leitfähigkeit geprägt. Die in Abb.6.13 gezeigten Auswertungen zur Gitterwärmeleitfähigkeit der PbTe-Schichten erfolgt unter Verwendung des parabolischen Bandmodells und einem Streuparameterwert von 0.5.

Analog dem Temperaturverhalten der Wärmeleitfähigkeit nimmt die elektronische Wärmeleitfähigkeit und die Gitterwärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ab. Der Temperaturgang der

Gitterwärmeleitfähigkeit der Proben 388 und 015 ist nahezu identisch. Mit einer maximalen Abweichung von 10% passt auch der für die Probe 080 ermittelte Temperaturgang zu diesen Ergebnissen. Ein Einfluss der Dotierung auf die Gitterwärmeleitfähigkeit ist für den betrachteten Ladungsträgerkonzentrationsbereich, wie in [Ori00] ermittelt, nicht festzustellen. Vielmehr bestätigt sich das Ergebnis aus [Dev62a], nach dem für den vorliegenden Konzentrationsbereich von keiner Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit auszugehen ist. Die einkristallinen Schichten zeigen eine um (20 - 30)% höhere Gitterwärmeleitfähigkeit als polykristallines Massivmaterial und stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den von Orihashi an einkristallinem Massivmaterial ermittelten Ergebnissen überein.

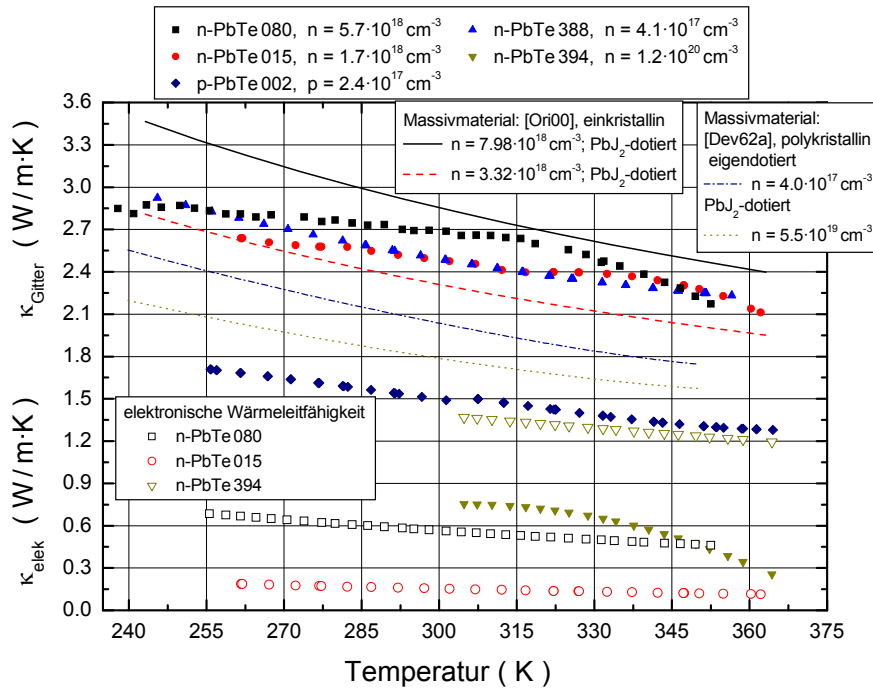


Abbildung 6.13: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit und des Beitrags der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlich hoch dotierten PbTe-Schichten. Die Auswertung erfolgt nach dem parabolischen Bandmodell. Die Probennummern und die Ladungsträgerkonzentrationen für Raumtemperatur sind angegeben. Die Literaturwerte sind von Messungen an unterschiedlich hoch dotiertem n-PbTe-Massivmaterialproben [Dev62a], [Ori00].

Die besonders im oberen Temperaturbereich sehr kleine Gitterwärmeleitfähigkeit der Probe 394 weist u.a. auf eine zu hoch berechnete elektronische Wärmeleitfähigkeit hin. Wegen fehlender elektrischer Leitfähigkeitswerte wurden die Werte für diesen Temperaturbereich durch Extrapolation bestimmt, was zu einer Überbewertung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit führen kann. Für vergleichbar hoch dotiertes polykristallines Massivmaterial wird für den Bereich von 300 K bis 375 K eine abnehmende Gitterwärmeleitfähigkeit mit Werten zwischen $1.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ und $0.93 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ermittelt [Smi67].

Auch die Gitterwärmeleitfähigkeit der p-PbTe-Probe 002 ist im Vergleich zu eigendotiertem Massivmaterial deutlich geringer. Im Temperaturbereich oberhalb 280 K unterscheiden sich die für diese Probe mit den beiden Messmethoden erhaltenen Werte der Wärmeleitfähigkeit um maximal 15%. Ebenso stimmt die aus der Direktkontaktierung ermittelte elektrische Leitfähigkeit sehr gut mit den Referenzwerten überein. Eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit aufgrund einer Schädigung der Schichten bei der Präparation zur Wärmeleitfähigkeitsmessung ist somit auszuschließen. Mit einer gemittelten Schallgeschwindigkeit von 1400 m/s (875 m/s), einem Wert der spezifischen Wärmekapazität von $1,25 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^3\cdot\text{K}$ [Pas09] bestimmt sich für den Raumtemperaturbereich die mittlere freie Phonoenweglänge zu $4,5 \text{ nm}$ ($7,0 \text{ nm}$).

6.2.2 n-PbSe

Auch für diese Materialklasse wurden die beiden genannten Messmethoden zur Bestimmung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit für Schichten mit einer Dicke von 2.45 μm bis 3.40 μm verwendet. Die untersuchten (111)-orientierten PbSe-Schichten wurden von Nurnus hergestellt. Durch Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung bzw. durch Dotierung mit Wismut wurden die elektrischen Eigenschaften variiert [Nur98].

In Abb.6.14 sind die aus drei Messungen erhaltenen Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit der Probe 1669 gezeigt. Die mit Direktkontaktierung bestimmten Messkurven zeigen untereinander eine geringe Abweichung in der Größenordnung von maximal 7%. Die mit einer 10%-Sensorschicht ermittelte Wärmeleitfähigkeit zeigt eine ähnliche Temperaturcharakteristik mit maximal 13% kleineren Werten.

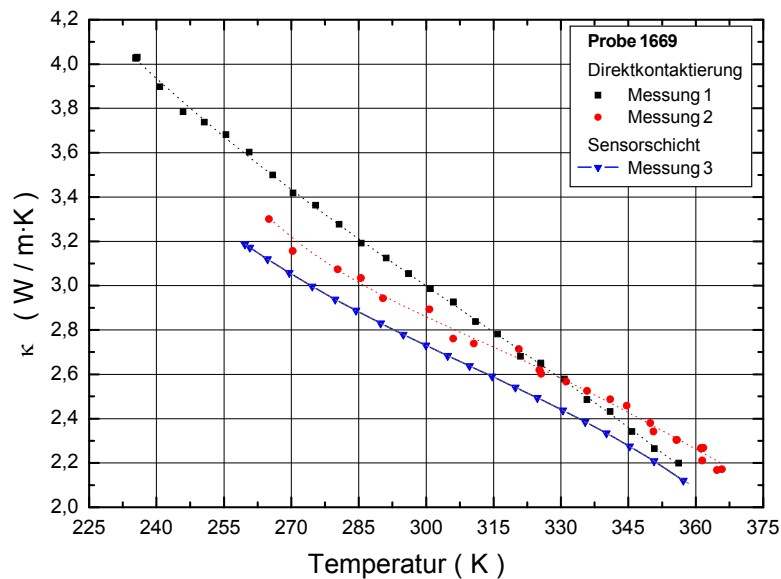


Abbildung 6.14: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit von Messungen an Proben der n-PbSe-Schicht 1669. In der Legende sind die verwendeten Messmethoden angegeben.

Für den Temperaturbereich zwischen 230 K und 360 K ist die mit Direktkontaktierung ermittelte Wärmeleitfähigkeit unterschiedlich hoch dotierter n-PbSe-Schichten in Abb.6.15 dargestellt.

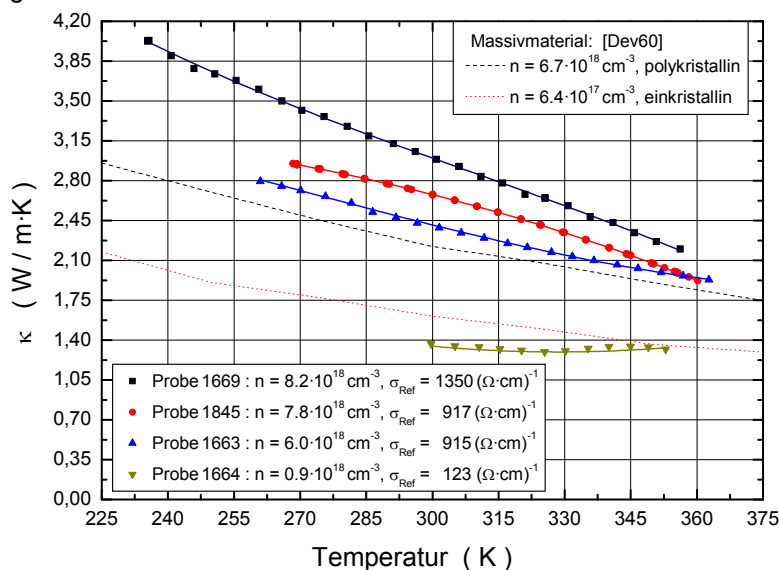


Abbildung 6.15: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlich hoch dotierten n-PbSe-Schichten im Vergleich zu Literaturwerten von Massivmaterial [Dev60]. Die Probennummern, die Ladungsträgerkonzentrationen und die Referenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit sind für Raumtemperatur angegeben.

Die nahezu lineare Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ist mit Ausnahme der niedrigst dotierten Probe 1664 für alle Messkurven ausgeprägt.

Im vorliegenden Ladungsträgerkonzentrationsbereich ist von keiner Streuung der Phononen an Störstellen auszugehen. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration erwartet man eine Steigerung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit und infolge dessen eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit, wie sie experimentell auch bestimmt wird. Zum Vergleich sind Literaturdaten von Messungen an ein- und polykristallinen Massivmaterialproben dargestellt [Dev60]. Die an der Probe 1663 ermittelte Messkurve zeigt eine Temperaturcharakteristik vergleichbar mit der von Massivmaterial. Die im Vergleich dazu niedrigere Wärmeleitfähigkeit der polykristallinen Massivmaterialprobe ist durch die geringere Ladungsträgerkonzentration die damit geringere elektronische Wärmeleitfähigkeit, durch die polykristalline Kristallstruktur und den damit stärkeren Streueffekt bedingt.

Die zur jeweiligen Messung bestimmte elektrische Leitfähigkeit ist in Abb.6.16 gezeigt. Mit Ausnahme der Proben 1663 und 1664 zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den für Raumtemperatur gegebenen Referenzwerten [Nur98]. Aufgrund der Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit der Proben 1663 und 1664 um (30 - 35)% kann eine Beeinträchtigung der Schichtqualität bei der Präparation zur Wärmeleitfähigkeitsmessung nicht ausgeschlossen werden.

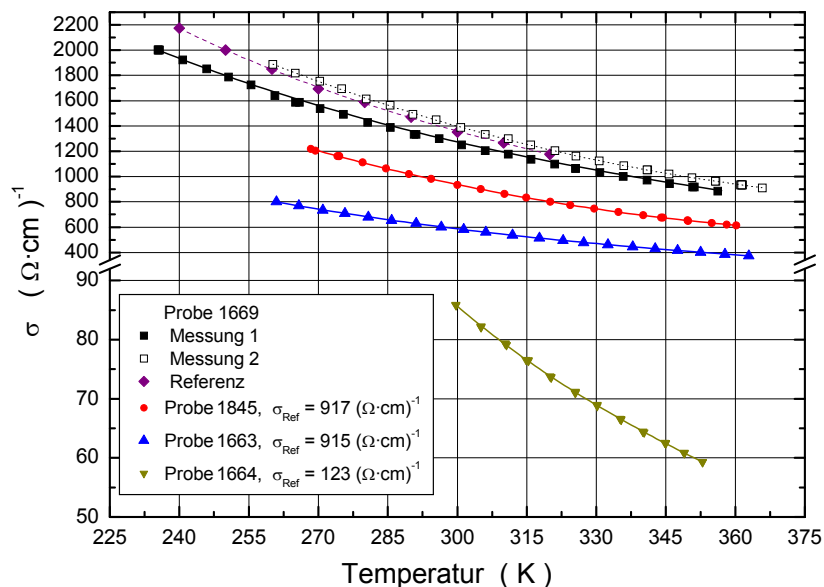


Abbildung 6.16: Temperaturgang der ermittelten elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu den Referenzwerten [Nur98] der untersuchten n-PbSe-Schichten.

Die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit erfolgt nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz. Unter Verwendung der in Abb.3.13 dargestellten Fermi-Energien und eines Streuparameterwertes von - 0.1 ergibt sich für die Lorenz-Zahl die in Abb.6.17 gezeigte Temperaturabhängigkeit. Für die Probe 1664 ist die elektronische Wärmeleitfähigkeit vernachlässigbar ($\kappa_{\text{elek}} < 0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). Die für die Probe 1669 nach beiden Modellbetrachtungen ermittelten Werte der Lorenz-Zahl unterscheiden sich analog zu den Ergebnissen aus Abb.6.11. Vergleichend mit Literaturdaten lässt sich mit dem Raumtemperaturwert des Seebeck-Koeffizienten der Wert der Lorenz-Zahl z.B. in [Dev60] bestimmen. Für dominante Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen ergeben sich für die Lorenz-Zahl Werte zwischen $(1.68 - 1.82) \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$ bzw. für einen Streuparameterwert von 0 Werte von $(2.0 - 2.1) \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$.

Die mit den Werten der Lorenz-Zahl und der elektrischen Leitfähigkeit berechnete elektronische Wärmeleitfähigkeit und die damit bestimmte Gitterwärmeleitfähigkeit sind für die Probe 1669 in Abb.6.18 gezeigt. Für die mit Direktkontaktierung durchgeführte Messung 1 erfolgt die Auswertung der Gitterwärmeleitfähigkeit für beide Bandmodelle. Die für alle drei Messungen nach dem parabolischen Bandmodell berechneten Werte der elektronischen Wärmeleitfähigkeit unterscheiden sich nur im Rahmen der geringfügig unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit, die jeweils

ermittelt wurde. Die nach dem nicht-parabolischen Bandmodell erhaltene elektronische Wärmeleitfähigkeit ist im Vergleich dazu um ca. 20% niedriger

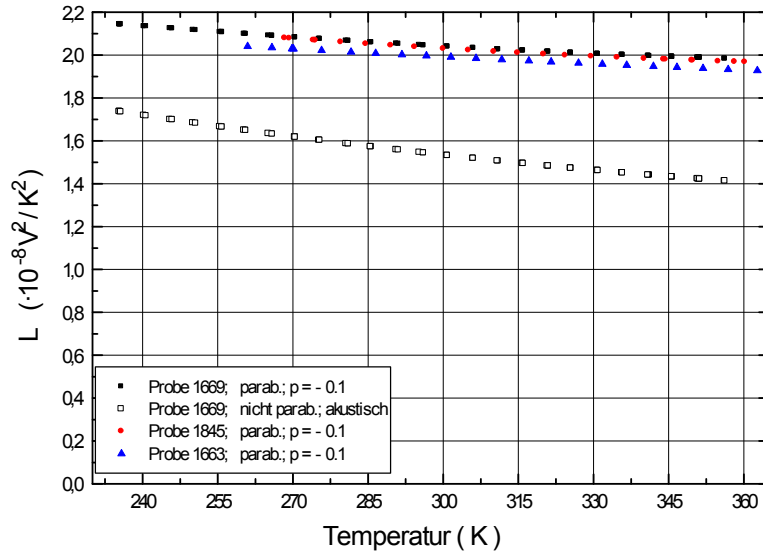


Abbildung 6.17: Temperaturgang der ermittelten Lorenz-Zahlen. Die Probennummer und die zur Berechnung verwendete Modellbetrachtung ist in der Legende angegeben.

Die Auswertung der Gitterwärmeleitfähigkeit der mit Direktkontaktierung (Messung 2) bzw. mit Sensorschicht (Messung 3) ermittelten Messkurven ergibt eine übereinstimmende Temperaturabhängigkeit und eine maximale Abweichung von 10%. Die Auswertung der Gitterwärmeleitfähigkeit der drei Messungen nach dem parabolischen Bandmodell weicht maximal um 24% ab.

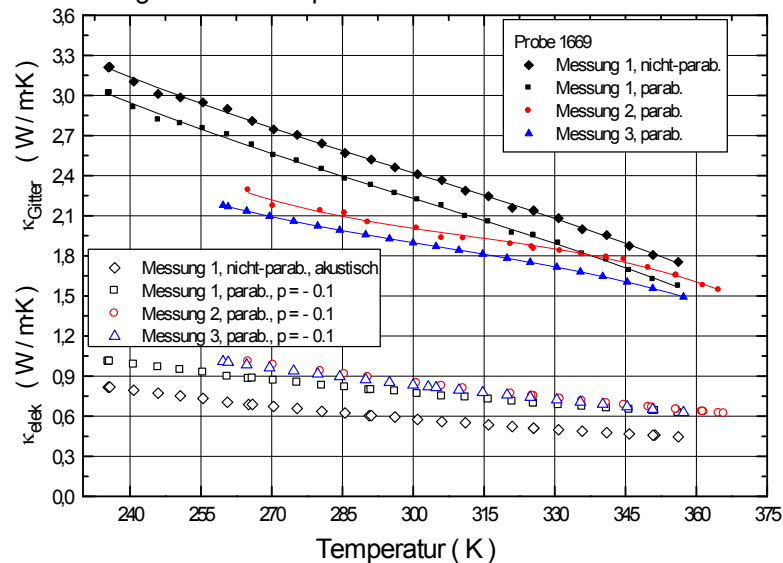


Abbildung 6.18: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit der n-PbSe-Schicht 1669, ermittelt aus verschiedenen Messungen. Die für beide Modellbetrachtungen berechnete elektronische Wärmeleitfähigkeit und die damit ermittelte Gitterwärmeleitfähigkeit sind dargestellt. Die zur jeweiligen Messauswertung verwendete Modellbetrachtung und der Streuparameterwert ist angegeben.

In Abb.6.19 sind die unter Verwendung des parabolischen Bandmodells ermittelten Ergebnisse der elektronischen Wärme- und der Gitterwärmeleitfähigkeit der übrigen Proben gezeigt. Die elektronische Wärmeleitfähigkeit nimmt mit der Ladungsträgerkonzentration zu und zeigt für alle Proben ein ähnliches Temperaturverhalten. Mit steigender Temperatur sinkt sie aufgrund der abnehmenden elektrischen Leitfähigkeit und der Lorenz-Zahl. Mit Ausnahme der Probe 1664 stimmen die ermittelten Gitterwärmeleitfähigkeiten sehr gut überein. Es lässt sich eine fast lineare Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur feststellen, ähnlich der

Temperaturcharakteristik von Massivmaterial. Analog zu den Ergebnissen der PbTe-Schichten wird auch für die n-PbSe-Schichten im Konzentrationsbereich $(6 - 8) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ kein reduzierender Effekt aufgrund verstärkter Störstellenstreuung auf die Gitterwärmeleitfähigkeit festgestellt. Für den unteren Temperaturbereich liegen die ermittelten Werte um etwa 25% und im oberen Temperaturbereich um ca. 15% über den Literaturwerten von Massivmaterial [Dev60]. Die Literaturdaten zeigen eine Streuung von etwa $\pm 7\%$ um den dargestellten, gemittelten Verlauf.

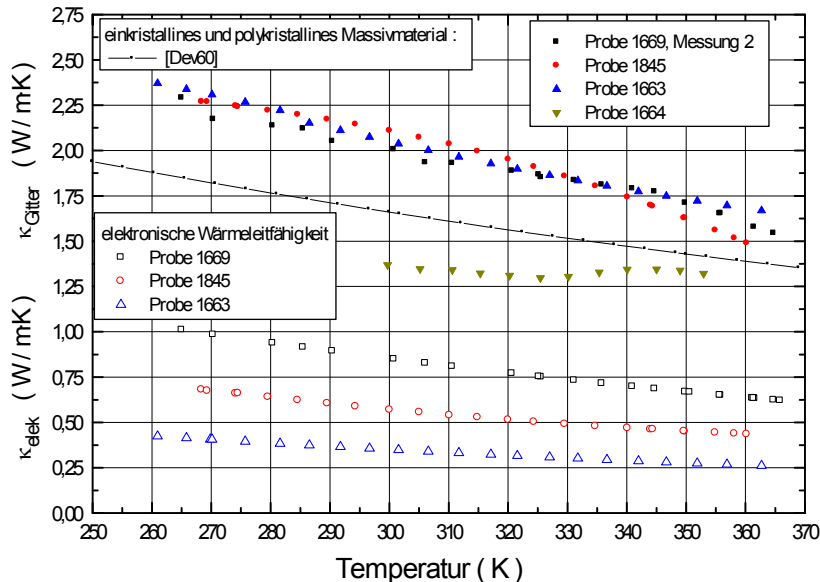


Abbildung 6.19: Temperaturgang der ermittelten Gitterwärmeleitfähigkeit von unterschiedlich hoch dotierten n-PbSe-Schichten. Die unter Verwendung des parabolischen Bandmodells mit einem Streuparameterwert von -0.1 berechnete elektronische Wärmeleitfähigkeit ist dargestellt. Zum Vergleich ist der an ein- und an polykristallinem Massivmaterial ermittelte Temperaturgang nach Literaturwerten gezeigt [Dev60].

Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Probe 1664 ist vermutlich, wie es auch die reduzierte elektrische Leitfähigkeit widerspiegelt, auf eine Beeinträchtigung der Schichtbeschaffenheit bei der Präparation zur Wärmeleitfähigkeitsmessung zurückzuführen.

Wertet man die Wärmeleitfähigkeit mit einem rein akustischen Streumechanismus durch, ergibt sich wegen der kleineren Lorenz-Zahl eine höhere Gitterwärmeleitfähigkeit. Ein höherer Streuparameterwert aufgrund eines Beitrags der Ladungsträgerstreuung an optischen Phononen bewirkt eine größere Lorenz-Zahl und somit eine Erhöhung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit um ca. 10%, was zu keiner wesentlichen Änderung der ermittelten Gitterwärmeleitfähigkeit führt.

Abhängig vom verwendeten Bandmodell führt die Bestimmung der Fermi-Energie durch Auswertung der Ladungsträgerkonzentration bzw. des Seebeck-Koeffizienten zu unterschiedlichen Werten und damit auch zu verschiedenen Lorenz-Zahlen. Die je nach Modell ausgewertete Gitterwärmeleitfähigkeit variiert dementsprechend um maximal 20% des Ladungsträgerbeitrags, was zu einer maximalen Erhöhung von $0.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ für Raumtemperatur führt.

Im Vergleich zu den n-PbTe-Schichten ist die Gitterwärmeleitfähigkeit der n-PbSe-Schichten um etwa 25% kleiner. Für Massivmaterial ergeben die Literaturdaten eine um 20% kleinere Gitterwärmeleitfähigkeit für PbSe gegenüber PbTe. Analog zu den Ergebnissen der n-PbTe-Schichten lässt sich die höhere Wärme- und Gitterwärmeleitfähigkeit der untersuchten n-PbSe-Schichten im Vergleich zu den Literaturwerten von Massivmaterial auch durch eine bessere kristalline Gesamtstruktur erklären.

6.2.3 p-PbSe

Die an unterschiedlich hoch dotierten (111)-orientierten p-PbSe-Schichten im Temperaturbereich von 240 K bis 380 K ermittelte in-plane-Wärmeleitfähigkeit ist in Abb.6.20 dargestellt. Zum Vergleich sind Messungen an Massivmaterialproben aus [Dev60] gezeigt. Die Ladungsträgerkonzentration der Massivmaterialproben wurde durch Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung erzeugt. Für die hier untersuchten Schichten erfolgt die Dotierung durch die Anreicherung mit Silber [Nur98].

Wie in den zuvor gezeigten Messungen der Wärmeleitfähigkeit an PbTe- und n-PbSe-Schichten zeigt sich hier eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit ansteigender Temperatur. Für alle Konzentrationswerte haben die p-PbSe-Schichten eine geringere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den n-PbSe-Schichten. Für die Probe 1625 wurden beide Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verwendet. Für den mit Direktkontaktierung ermittelten Temperaturgang zeigt sich eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit im Vergleich zu der mit Sensorschicht bestimmten Messkurve. Die maximale Abweichung beträgt 12%.

Die mit steigender Temperatur nahezu linear abnehmende Wärmeleitfähigkeit der Proben 1624 und 1625 ist ähnlich der von Massivmaterial. Eine stärkere Temperaturabhängigkeit lässt sich für die Messungen der Proben 1623 und 1659 feststellen. Die für die Probe 1623 aus zwei Präparationen mit Direktkontakten ermittelten Wärmeleitfähigkeiten zeigen die gleiche Temperaturcharakteristik, jedoch unterscheiden sich die Werte um bis zu 15%. Die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Ladungsträgerkonzentration und steigender elektrischer Leitfähigkeit ist deutlich zu erkennen. Unterhalb Raumtemperatur ergibt sich aufgrund des unterschiedlichen Temperaturgangs der Proben 1623 und 1659 ein abweichendes Verhalten. Die an den Proben 1624 und 1625 ermittelten Messwerte stimmen über den gesamten Temperaturbereich mit einer maximalen Abweichung von 8% mit der Wärmeleitfähigkeit von vergleichbar hoch dotiertem Massivmaterial überein. Für die restlichen Messkurven verursacht das veränderte Temperaturverhalten größere Abweichungen relativ zu den Massivmaterialwerten.

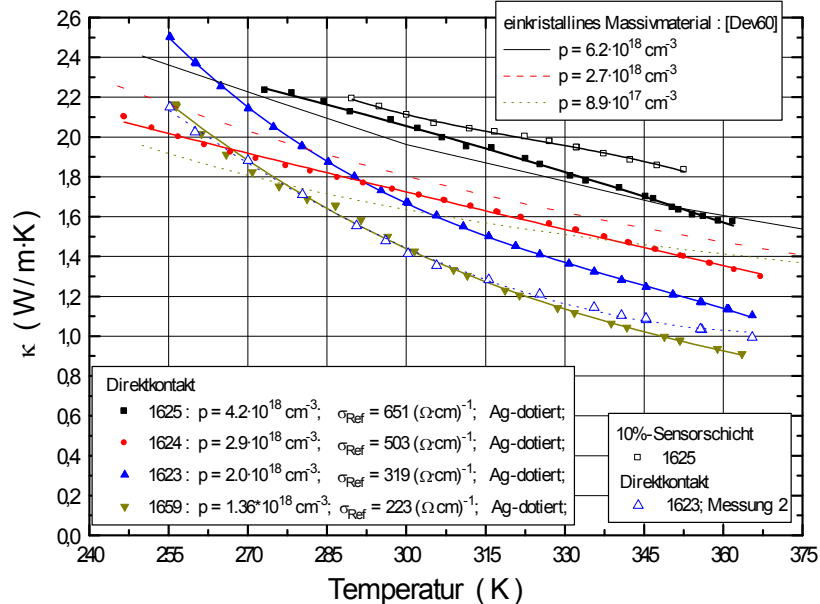


Abbildung 6.20: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit unterschiedlich hoch dotierter p-PbSe-Schichten. In der Legende sind Probennummern, Referenzwerte der Ladungsträgerkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit für Raumtemperatur sowie das verwendete Messprinzip angegeben. Die Massivmaterialdaten sind der Arbeit [Dev60] entnommen.

Die zur jeweiligen Messprobe bestimmte elektrische Leitfähigkeit ist in Abb.6.21 gezeigt. Nur für Probe 1625 lässt sich eine Übereinstimmung mit dem Referenzwert feststellen. Die an allen anderen Proben ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten liegen darunter.

Nach der Präparation zur Wärmeleitfähigkeitsmessung wurden die Schichten unter einem Mikroskop auf mögliche Schädigungen untersucht. Nur Proben ohne Risse, Unterätzungen oder Knickstellen wurden verwendet. Die Reproduzierbarkeit der elektrischen Leitfähigkeitswerte wurde durch Auswertung der einzelnen Messzyklen kontrolliert. Die genannten möglichen Beeinträchtigungen der Schichtbeschaffenheit verändern sich unter thermischer Belastung, so dass bei einer Schädigung von keiner Reproduzierbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit auszugehen ist. Die ermittelte Reduzierung lässt sich wegen der genannten Kontrollen nur teilweise durch eine präparative Beeinträchtigung der Schichtqualität erklären. Eine weitere Möglichkeit besteht in unterschiedlicher Probenqualität. Wie in [Nur98] ausgeführt, war die Herstellung der p-PbSe-Schichten aufgrund der Selendotierung und dem unterschiedlichen Dampfdruck der Quellenmaterialien schwieriger als die Herstellung der n-PbSe-Schichten. Die elektrischen Eigenschaften werden wesentlich durch den Selengehalt bestimmt. Ein inhomogenes Dotierungsprofil, das zu unterschiedlichen Transporteigenschaften der Proben einer Herstellungsladung führt, kann nicht ausgeschlossen werden.

Nach Auswertung aller Messungen zeigt sich für die mit Direktkontakten vermessenen PbSe- und PbTe-Schichten bei fast allen Proben eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes um durchschnittlich (20 - 25)%. Die Wärmeleitfähigkeiten zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit weitgehende Übereinstimmung mit den an Massivmaterialproben ermittelten Literaturwerten.

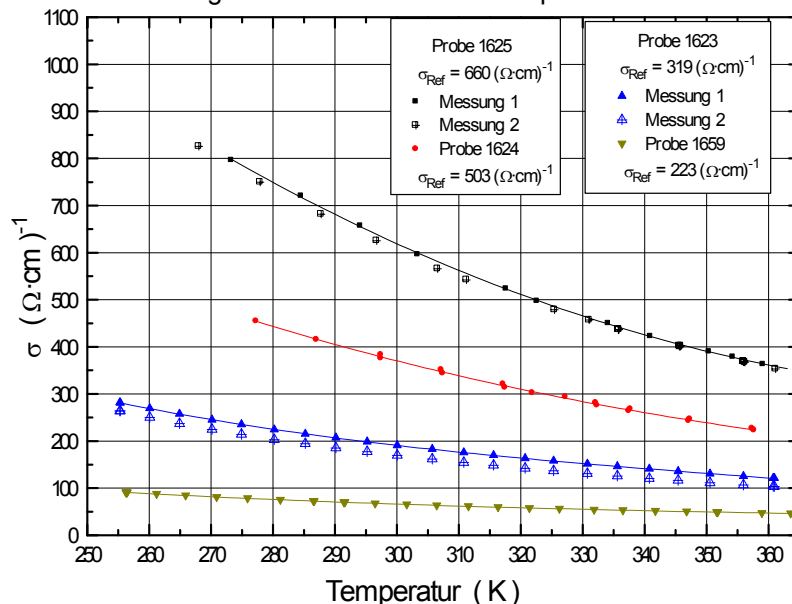


Abbildung 6.21: Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit der p-PbSe-Schichten. Die Probennummern und die Referenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit für Raumtemperatur [Nur98] sind angegeben.

Für den betrachteten Temperaturbereich zeigen die p-PbSe-Proben nur eine geringe Änderung der Ladungsträgerkonzentration im Bereich kleiner 10%. Der Temperaturgang der Fermi-Energie wird deshalb aus dem Raumtemperaturwert der Ladungsträgerkonzentration bestimmt. Die Auswertung der Transportgrößen in [Nur98] ergebenden für den hier betrachteten Temperaturbereich, eine dominante Streuung der Ladungsträger an akustischen und optischen Phononen. Die mit einem angenommenen Streuparameterwert von -0.1 bestimmten Werte der Lorenz-Zahl sind in Abb.6.22 dargestellt.

Die gemäß dem Wiedemann-Franz Gesetz berechnete Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger und die damit ermittelte Gitterwärmeleitfähigkeit ist als Funktion der Temperatur in Abb.6.23 gezeigt. Von der Probe 1659 ist nur die Auswertung der Messung 1 gezeigt. Für die Probe 1625 ist die Auswertung für beide Bandmodelle durchgeführt. Zum Vergleich ist der Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit von Messungen unterschiedlich hoch dotierter einkristalliner Massivmaterialproben aus [Dev60] eingetragen.

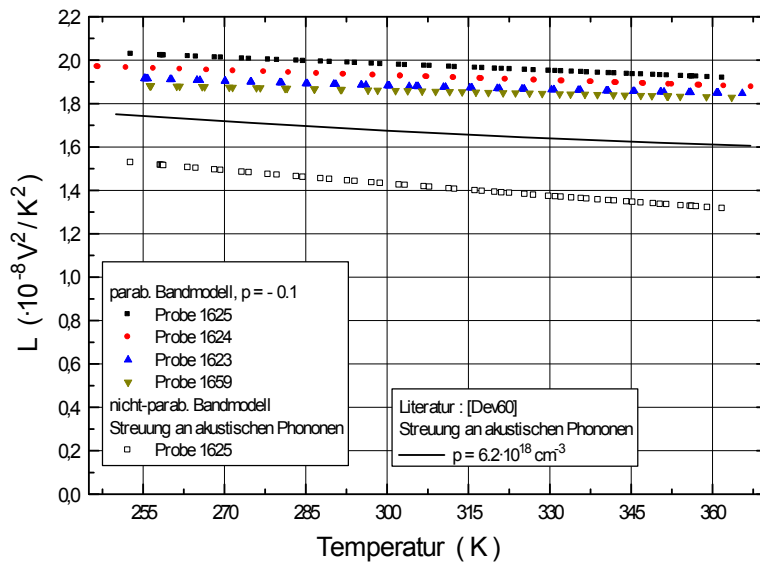


Abbildung 6.22: Temperaturgang der Lorenz-Zahl der p-PbSe-Schichten. Die für eine Massivmaterialprobe unter Berücksichtigung eines rein akustischen Streumechanismus berechnete Temperaturabhängigkeit aus [Dev60] ist ebenfalls dargestellt. Die Probennummern sowie die zur Auswertung verwendeten Bandmodelle sind angegeben.

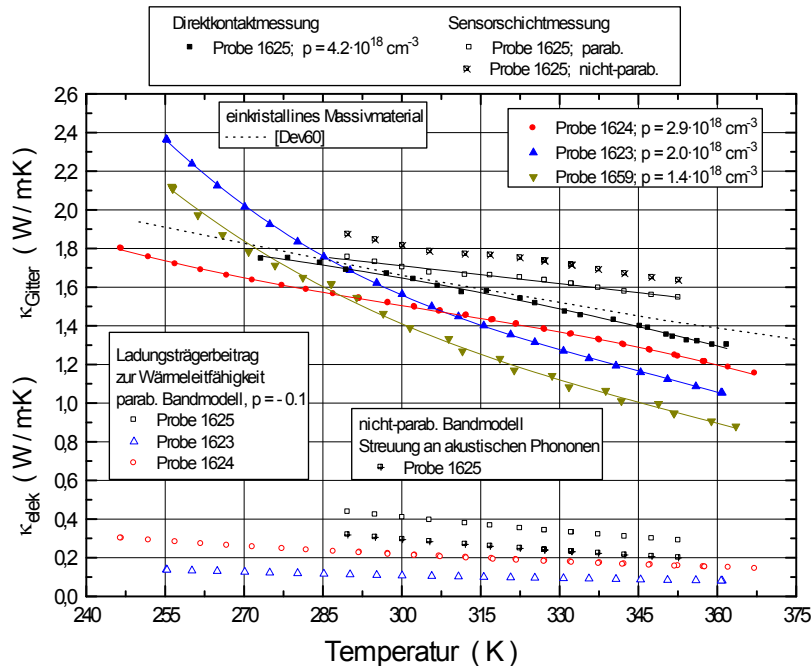


Abbildung 6.23: Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger und Gitterwärmeleitfähigkeit unterschiedlich hoch dotierter p-PbSe-Schichten als Funktion der Temperatur. Die Probennummern und die Raumtemperaturwerte der Ladungsträgerkonzentration sind angegeben. Der für Massivmaterial ermittelte Verlauf ist aus [Dev60] entnommen.

Wie schon bei der Wärmeleitfähigkeit zeigt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit kein einheitliches Verhalten. Der nahezu linearen Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit der Proben 1624 und 1625 steht ein stark abfallender Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit der Proben 1623 und 1659 gegenüber. Die Gitterwärmeleitfähigkeit der Probe 1625 (Direktkontaktmessung) stimmt über einen weiten Temperaturbereich mit der von Massivmaterial überein. Die aus der Messung mit einer Sensorschicht ermittelte Gitterwärmeleitfähigkeit dieser Probe liegt (Auswertung mit parabol. Bandmodell) um maximal 15% höher. Im Gegensatz zu den an n-PbTe- und n-PbSe-Schichten ermittelten Ergebnissen lässt sich für die p-PbSe-Schichten keine einheitliche Temperaturcharakteristik für die Gitterwärmeleitfähig-

keit ermitteln. Im Rahmen der Mess- und Auswertegenauigkeit ($\pm 15\%$) zeigt der für die Probe 1624 und 1625 bestimmte Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit eine qualitativ und quantitativ gute Übereinstimmung mit der von Massivmaterial. Demgegenüber führt das Temperaturverhalten der Gitterwärmeleitfähigkeit der Proben 1623 und 1659 zu größeren Abweichungen. Ungeachtet der starken Streuung lässt sich für die p-PbSe-Schichten eine reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den n-PbSe-Schichten feststellen. Für Raumtemperatur besitzen die p-dotierten Schichten eine um mindestens 15% kleinere Gitterwärmeleitfähigkeit.

6.2.4 Quasi-binäre Bleisalzverbindungen

Bei den von Beyer hergestellten Übergitterstrukturen wird als Barrierenschichtmaterial $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ bzw. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ verwendet. Für diese Bleisalzverbindungen findet man eine starke Abhängigkeit der Bandlücke vom Mischungsverhältnis. Neben einem möglichst tiefen Potentialtopf zur Ausbildung eines auf die Wellschichten eingeschränkten Ladungsträgertransportes sind minimale Transportbeiträge der Barrierenschicht zu fordern, was zu einer Erhöhung der Gütezahl führt. Aufgrund verstärkter Gitterstörungen in den Substitutionsmischkristallen ist die Streuung der Ladungsträger und Phononen an Punktdefekten stärker ausgeprägt. Abhängig vom Wert des Mischungsparameters ist die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Gitterwärmeleitfähigkeit gegenüber den binären Ausgangsmaterialien reduziert [Iof60], [Fed03]. Die von Beyer verwendeten Verbindungshalbleiter $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ und $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ mit Ladungsträgerkonzentrationen von $(0.1 - 4) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ haben nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Die an Schichten ermittelten Raumtemperaturwerte sind kleiner als $62 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Trotz des im Vergleich zum Wellmaterial (PbSe, PbTe) größeren Seebeck-Koeffizienten führt dies zu kleineren Leistungsfaktoren mit einem Maximalwert von $4.2 \mu\text{W}/\text{K}^2 \cdot \text{cm}$.

Um die in Kapitel 6.3 gezeigten Messungen der Wärmeleitfähigkeit von MQW- und Übergitterstrukturen zu analysieren, wurden auch Messungen an Schichten der verwendeten Barrierematerialien durchgeführt. Zur Herstellung und Charakterisierung dieser Schichten siehe [Nur98], [Bey01]. Die zur Wärmeleitfähigkeitsmessung notwendige Präparation erwies sich für diese Proben als sehr schwierig. Beim Ablösen der Schichten vom Substrat rollten sich diese zusammen, was auf hohe Gitterverspannungen schließen lässt. Beim Aufziehen der Schicht auf den Messchip kam es oft zur Ausbildung von Rissen bzw. unter thermischer Belastung zum Bruch der Schicht. Zusätzlich zeigte sich bei zahlreichen Proben, die mit der Methode der Direktkontaktierung vermessen wurden, ein Tempereffekt, so dass kein einheitlicher Temperaturkoeffizient ermittelt werden konnte.

Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit in Abb.6.24 wurden an Schichten mit Dicken zwischen $2.8 \mu\text{m}$ und $4.23 \mu\text{m}$ unter Verwendung beider Messmethoden bestimmt. Zum Vergleich der verwendeten Barrierenschichtmaterialien ist die Wärmeleitfähigkeit einer n- $\text{Pb}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Te}$ -Schicht (Probe 614) dargestellt. Im Raumtemperaturbereich ist die elektrische Leitfähigkeit dieser Probe im Vergleich zur n-PbTe-Probe 080 ($840 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) um etwa einen Faktor 15 kleiner.

Die mit Direktkontakten ermittelte Wärmeleitfähigkeit der Probe 614 hat eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die p- $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{Se}$ -Probe 1652. Gegenüber schwach dotiertem n-PbTe-Massivmaterial ist die Wärmeleitfähigkeit der $\text{Pb}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Te}$ -Schicht um durchschnittlich 11% reduziert. Auch im Vergleich zur hoch dotierten Probe 394 mit der geringsten Wärmeleitfähigkeit der untersuchten n-PbTe-Schichten, Abb.6.9, ist die Wärmeleitfähigkeit um ca. 15% kleiner.

Für $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ wurde die Wärmeleitfähigkeit an zwei stöchiometrisch geringfügig verschiedenen und unterschiedlich dotierten Schichten bestimmt. Die Schichtdicke der Probe 1652 beträgt $4.23 \mu\text{m}$, die der Probe 1679 ist $2.95 \mu\text{m}$. Trotz der höheren elektrischen Leitfähigkeit der p-leitenden Probe 1652 und des damit größeren Beitrags der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit, lässt sich keine signifikante Erhöhung feststellen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Wärmeleitfähigkeit der PbSe-Schichten. Gegenüber vergleichbar hoch dotierten PbSe-Schichten

zeigen diese beiden Proben eine um wenigstens 20% geringere Wärmeleitfähigkeit und eine geringere Temperaturabhängigkeit, die sich für die p-dotierte Probe erst unterhalb Raumtemperatur deutlich ausbildet.

Es wurden mehrere Messungen an $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ -Schichten durchgeführt. Jedoch konnte aufgrund der genannten Probleme bei der Probenpräparation kein reproduzierbarer Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit gemessen werden. Die ermittelten Raumtemperaturwerte lagen im Bereich von (1.2 - 1.6) W/m·K.

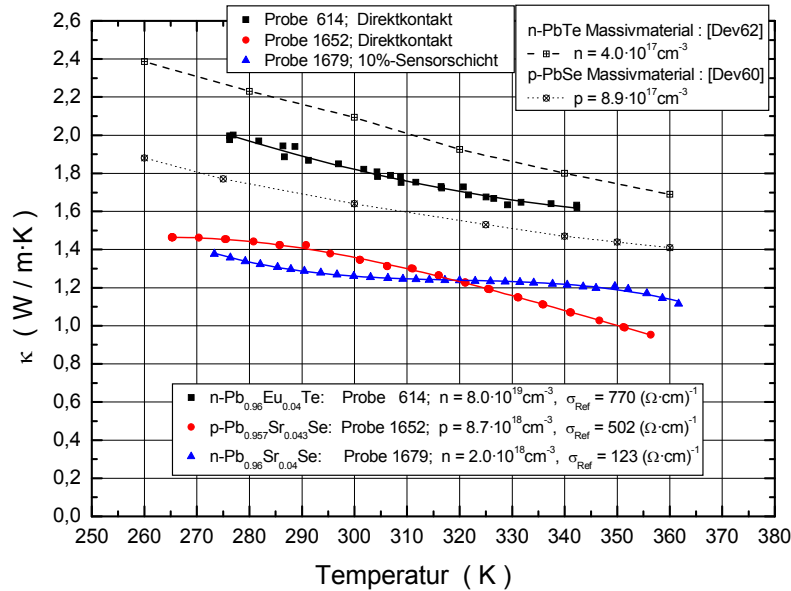


Abbildung 6.24: Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von Schichten unterschiedlicher quasi-binärer Bleisalzverbindungen. Zum Vergleich sind Daten von n-PbTe- bzw. p-PbSe-Massivmaterial eingetragen [Dev62], [Dev60]. Die Probennummer, das verwendete Messprinzip, der Ladungsträgerkonzentrationswert und der Referenzwert der elektrischen Leitfähigkeit sind für Raumtemperatur angegeben.

Für die mit Direktkontakten durchgeführten Messungen der Proben 614 und 1652 ist der Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit in Abb.6.25 gezeigt. Aufgrund der genannten Schwierigkeiten der Präparation und der gegenüber den Referenzwerten stark reduzierten elektrischen Leitfähigkeit lässt sich eine Beeinträchtigung der Schichtqualität durch die Präparation nicht ausschließen.

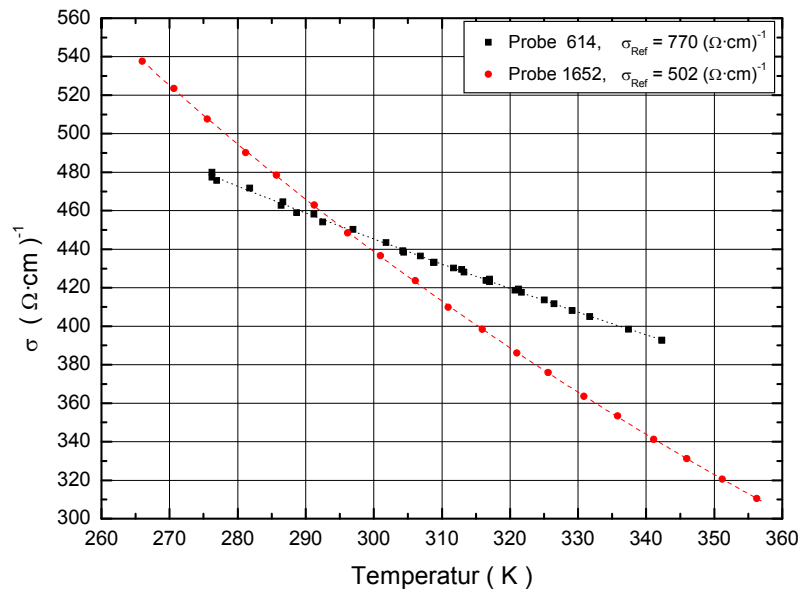


Abbildung 6.25: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur der mit Direktkontakten vermessenen Schichten aus Abb.6.24. Die für Raumtemperatur gültigen Referenzwerte sind angegeben.

Die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit für die Probe 614 erfolgt mit dem maximalen Wert der Lorenz-Zahl. Bei der p-Pb_{0,957}Sr_{0,043}Se-Probe 1652 wird für die Bestimmung der Fermi-Energie das parabolische Bandmodell mit dem in Kapitel 3, Abb.3.16 angegebenen Wert der effektiven Zustandsdichtemasse verwendet. Die Fermi-Energie der Probe 1679 wird mit der um den Faktor 1.4 höheren effektiven Zustandsdichtemasse von n-PbSe ermittelt entsprechend der Erhöhung der Bandlücke von Pb_{0,96}Sr_{0,04}Se gegenüber PbSe. Mit einem Streuparameterwert von 0 ergeben sich die in Abb.6.26 dargestellten Werte des Ladungsträgerbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit und der Gitterwärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur.

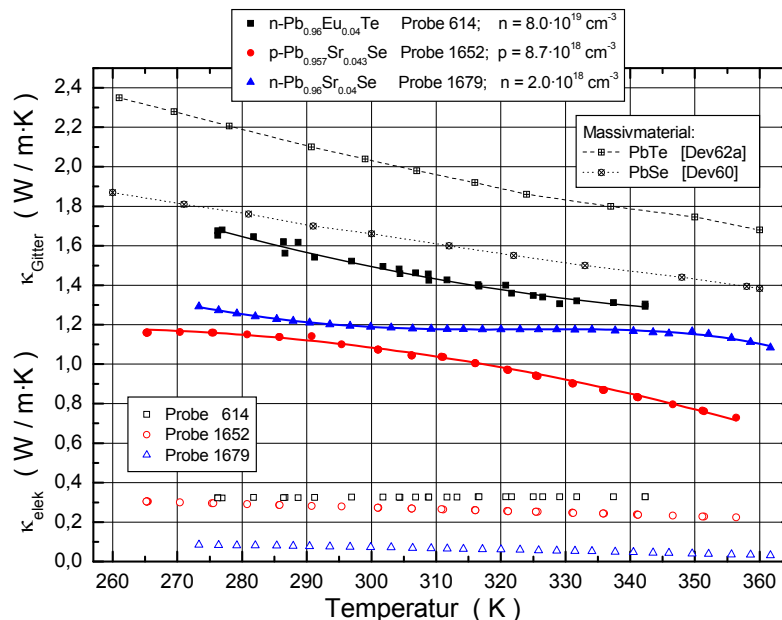


Abbildung 6.26: Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit und des Ladungsträgerbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit von Schichten quasi-binärer Bleisalzverbindungen. In der Legende ist die Ladungsträgerkonzentration für Raumtemperatur angegeben. Zum Vergleich sind Literaturdaten von n-PbTe- und PbSe-Massivmaterial mit dargestellt.

Die für quasi-binäre Bleisalzverbindungen erwartete Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit lässt sich für alle Proben erkennen. Für die Pb_{1-x}Sr_xSe-Schichten zeigt die p-dotierte Probe eine stärkere Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit, was auch auf die höhere Dotierung und damit stärker ausgeprägte Störstellenstreuung zurückgeführt werden kann. Gegenüber PbSe-Massivmaterial ist die Gitterwärmeleitfähigkeit der p-Pb_{0,957}Sr_{0,043}Se-Probe 1652 um ca. 45% und die der n-Pb_{0,96}Sr_{0,04}Se-Probe 1679 zwischen (20 - 30)% kleiner. Im Vergleich zu den untersuchten PbSe-Schichten zeigt sich für die Probe 1652 eine geringere Reduzierung von ca. 30% relativ zur p-PbSe-Probe 1624. Für die n-leitende Probe 1679 lässt sich eine um (30 - 40)% geringere Gitterwärmeleitfähigkeit feststellen. Die Gitterwärmeleitfähigkeit von PbSe_{0,04}Te_{0,96} relativ zu PbTe-Massivmaterial mit 20% ähnlich stark reduziert, siehe Abb.6.4.

Die Gitterwärmeleitfähigkeit der n-Pb_{0,96}Eu_{0,04}Te-Probe 614 hat ein Temperaturverhalten ähnlich dem der n-PbTe-Schichten, die Werte sind aber um bis zu 40% geringer. Nach Gl.5-27 setzt sich der Streuquerschnitt für Punktdefektstreuung aus zwei Termen zusammen, dem Beitrag lokaler Kompressibilitäts- und dem der Dichteschwankungen. Blei und Europium unterscheiden sich in ihren Atommassen weniger im Vergleich zu Blei und Antimon. Anders liegen die Verhältnisse bei den kovalenten Radien, für den Blei und Antimon fast den gleichen Wert annehmen. Setzt man als dominanten Beitrag zur Punktdefektstreuung die Streuung an lokalen Kompressibilitätsschwankungen voraus, erwartet man für Pb_{0,96}Eu_{0,04}Te die geringere Gitterwärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Pb_{0,94}Sn_{0,04}Te. Polykristallines Pb_{0,95}Sn_{0,05}Te-Massivmaterial, Abb.6.6, zeigt mit einem Raumtemperaturwert von 1.7 W/m·K die höhere Gitterwärmeleitfähigkeit. Zusätzlich kann die hohe Dotierung der Probe 614 zur stärkeren Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit beitragen.

Mit Abb.6.6 lässt sich für $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Te}$ ein Raumtemperaturwert von $\sim 1.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ für die Gitterwärmeleitfähigkeit abschätzen. Setzt man für die Abhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit vom Mischungsparameter die für $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ voraus, Abb.6.4, erwartet man für das hier verwendete Barrierenschichtmaterial $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ eine Gitterwärmeleitfähigkeit im Bereich von $\sim 1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

6.3 Messungen an MQW- und Übergitterstrukturen

Für die experimentell zugängliche Wärmeleitfähigkeit eines Schichtstapels bestehend aus jeweils einer Anzahl m von Well- und Barrierenschichten ergibt sich mit dem Modell der Parallelschaltung des Wärmewiderstandes der Einzelschichten die folgende Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit κ^j der Well- und der Barrierenschicht:

$$\kappa = \frac{\sum_{i=1}^m \kappa_i^{\text{well}} \cdot d_i^{\text{well}} + \kappa_i^{\text{bar}} \cdot d_i^{\text{bar}}}{d} = \frac{m \cdot (\kappa^{\text{well}} \cdot d^{\text{well}} + \kappa^{\text{bar}} \cdot d^{\text{bar}})}{d} = \frac{\kappa^{\text{well}} \cdot d_{\text{ges}}^{\text{well}} + \kappa^{\text{bar}} \cdot d_{\text{ges}}^{\text{bar}}}{d} \quad (6-5)$$

Dabei bezeichnet d die Gesamtschichtdicke des Schichtstapels und d_i die Dicke der Well- bzw. der Barrierenschicht.

Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus den Beiträgen des Gitters und der Ladungsträger additiv zusammen. Im Weiteren werden Elektronen als Ladungsträger vorausgesetzt. Der Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit κ_{elek} berechnet sich mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz nach Gl.1-37.e. Für Wärmeleitfähigkeit gilt:

$$\kappa = \kappa_{\text{Gitter}} + \kappa_{\text{elek}} \quad (6-6)$$

Die elektronische Wärmeleitfähigkeit eines Schichtstapels wird analog zu den oben gemachten Überlegungen mit folgender Abhängigkeit von der jeweiligen elektronischen Wärmeleitfähigkeit der Well- und der Barrierenschicht berechnet:

$$\kappa_{\text{elek}} = \frac{\sum_{i=1}^m L_i^{\text{well}} \cdot \sigma_i^{\text{well}} \cdot T \cdot d_i^{\text{well}} + \sum_{i=1}^m L_i^{\text{bar}} \cdot \sigma_i^{\text{bar}} \cdot T \cdot d_i^{\text{bar}}}{d} = \frac{L_{2D}^{\text{well}} \cdot \sigma_{2D}^{\text{well}} \cdot T \cdot d_{\text{ges}}^{\text{well}} + L_{3D}^{\text{bar}} \cdot \sigma_{3D}^{\text{bar}} \cdot T \cdot d_{\text{ges}}^{\text{bar}}}{d}$$

$$\kappa_{\text{elek}} = \frac{\kappa_{\text{elek},2D}^{\text{well}} \cdot d_{\text{ges}}^{\text{well}} + \kappa_{\text{elek},3D}^{\text{bar}} \cdot d_{\text{ges}}^{\text{bar}}}{d} \quad (6-7)$$

Für MQW-Strukturen ist wegen des in der Wellschicht auftretenden Ladungsträger-Confinements für die zugehörige elektrische Leitfähigkeit bzw. die Lorenz-Zahl die 2-dimensionale Formulierung zu nehmen. Da die Barrierenschichten i.A. dick ausgelegt werden, kann für diese die 3-dimensionale Leitfähigkeit angesetzt werden. Mit der Annahme, dass die Werte der Lorenz-Zahl für die Well- und Barrierenschicht sich nicht wesentlich unterscheiden, ergibt sich für Gl.6-7 die Näherung:

$$\kappa_{\text{elek}} = \frac{L_{2D}^{\text{well}} \cdot \sigma_{2D}^{\text{well}} \cdot T \cdot d_{\text{ges}}^{\text{well}} + L_{3D}^{\text{bar}} \cdot \sigma_{3D}^{\text{bar}} \cdot T \cdot d_{\text{ges}}^{\text{bar}}}{d} \approx L_{2D}^{\text{well}} \cdot \left(\sigma_{2D}^{\text{well}} \cdot \frac{d_{\text{ges}}^{\text{well}}}{d} + \sigma_{3D}^{\text{bar}} \cdot \frac{d_{\text{ges}}^{\text{bar}}}{d} \right) \cdot T = L_{2D}^{\text{well}} \cdot \sigma_{\text{exp}} \cdot T \quad (6-8)$$

Zu gegebener Temperatur berechnet sich die elektronische Wärmeleitfähigkeit einer MQW-Struktur aus dem Temperaturwert, dem experimentell ermittelten elektrischen Leitfähigkeitswert σ_{exp} und der berechneten 2D-Lorenz-Zahl. Wegen der stark reduzierten elektrischen Leitfähigkeit in $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ lässt sich für die elektronische Wärmeleitfähigkeit der Barrierenschicht ein Wert kleiner als $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ abschätzen. Die Bestimmung der 2D-Lorenz-Zahl erfolgt mit den Berechnungen von Sur [Sur00] unter Verwendung der 2D-Ladungsträgerkonzentration und der Wellschichtdicke.

6.3.1 Well- und barriere-dotierte n-PbTe/Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-MQW-Strukturen

Die folgenden Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit von well- und barriere-dotierten MQW-Strukturen wurden alle mit der Messmethode der Direktkontaktierung ermittelt. Die in Abb.6.27 dargestellten Ergebnisse stammen von Messungen an epitaktisch gewachsenen (111)-orientierten MQW-Strukturen der Materialzusammensetzung PbTe / Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te an von Beyer hergestellten Proben [Bey01]. Die untersuchten Proben MQW 088, MQW 090 und MQW 092 besitzen nahezu gleich dicke Barrierschichten, unterscheiden sich aber bzgl. der Wellschichtdicke und der Anzahl der Perioden. Mit einem Raumtemperaturwert von 1.2·10¹⁹ cm⁻³ ist die 2D-Ladungsträgerkonzentration für alle Strukturen gleich. Aufgrund unterschiedlicher Wellschichtdicken variiert der über die Gesamtstruktur gemittelte Sr-Gehalt und die 3D-Ladungsträgerkonzentration mit Werten von (1 - 4)·10¹⁸ cm⁻³. Die Gesamtschichtdicke beträgt zwischen 2.6 µm und 2.8 µm. Die barriere-dotierte MQW 241 hat eine Gesamtschichtdicke von 3.34 µm, eine 2D-Ladungsträgerkonzentration von 5·10¹⁸ cm⁻³. Die über die Gesamtstruktur gemittelte Ladungsträgerkonzentration ist 2·10¹⁷ cm⁻³. Der dargestellte Temperaturgang ist der aus zwei Messungen gemittelte Verlauf.

Um festzustellen, inwieweit sich die ermittelte Wärmeleitfähigkeit durch Massivmaterialdaten beschreiben lässt, ist der nach dem Stapelmodell mit der jeweiligen Schichtdicke der betrachteten Struktur berechnete Temperaturgang gemäß Gl.6-9 gezeigt. Für die Wärmeleitfähigkeit der Massivmaterialien werden die Ergebnisse der n-PbTe-Probe 080 und der n-Pb_{0.81}Sr_{0.04}Se-Probe 1679 verwendet:

$$\kappa = \frac{\kappa^{PbTe} \cdot d_{ges}^{well} + \kappa^{Pb_{0.81}Sr_{0.04}Se} \cdot (d_{ges}^{bar} + d_{Buffer})}{d} \quad (6-9)$$

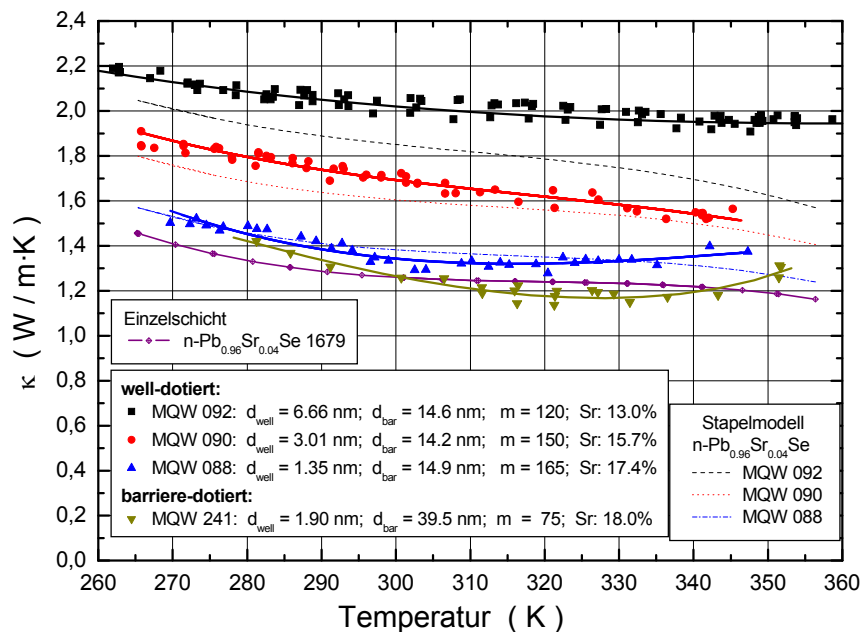


Abbildung 6.27: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit well- und barriere-dotierter n-PbTe/Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-MQW-Strukturen. Die Well- und die Barrierschichtdicke sowie die Anzahl m der Perioden und der über die Gesamtprobe gemittelte Sr-Gehalt sind angegeben. Der nach dem Stapelmodell für die jeweilige Struktur berechnete Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit ist dargestellt. Zum Vergleich ist die Wärmeleitfähigkeit der n-Pb_{0.96}Sr_{0.04}Se-Probe 1679 gezeigt.

Mit Reduzierung der Wellschichtdicke und steigendem Anteil der Barrierschicht zur Gesamtstruktur erwartet man aufgrund verstärkter Grenzflächen- und Punktdefektstreuung der Phononen und der Ladungsträger eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit, was sich in den Messwerten der MQW-Strukturen wiederfindet. Wegen nahezu identischer Barrierschichtdicken ist für die

well-dotierten Strukturen die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit im Wesentlichen durch die Reduzierung der Wellschichtdicke hervorgerufen. Für Wellschichtdicken, bei denen eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit aufgrund von Grenzflächenstreuung vernachlässigt werden kann, erwartet man die Temperaturabhängigkeit des Massivmaterials. Ist die Dicke der Wellschicht vergleichbar mit der mittleren freien Weglänge von PbTe- bzw. $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -Massivmaterial, verursacht die Grenzflächenstreuung nicht nur eine Reduzierung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit der Einzelschichten, sondern kann durch die Verringerung von Transmissionsprozessen zu einer weiteren Reduzierung führen.

Die Wärmeleitfähigkeit aller Proben nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Mit Ausnahme der MQW 090 ist sie für alle Strukturen oberhalb Raumtemperatur nahezu konstant. Im Vergleich zu den an den n-PbTe-Schichten ermittelten Ergebnissen ist die Temperaturabhängigkeit weniger stark ausgeprägt und lässt sich auch auf den Beitrag der quasi-binären Materialkomponente zurückführen. Die Temperaturabhängigkeit ist ähnlich der an der $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{Se}$ -Schicht ermittelten. Für die well-dotierten Strukturen nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit Reduzierung der Wellschichtdicke und steigendem mittlerem Sr-Gehalt ab.

Die je nach Dimensionierung der Well- und Barrierenschicht in der MQW-Struktur unterschiedlich stark auftretenden Streueffekte führen zu einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Reduzierung der elektronischen Wärme- und Gitterwärmeleitfähigkeit. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der MQW-Strukturen ist gegenüber äquivalenten $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ -Schichten um einen Faktor 1.5 bis 3.7 erhöht. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der MQW 092 ist bei Raumtemperatur mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert von $450 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ um 30% kleiner als die Referenzangabe. Die MQW 090 mit einer um den Faktor 2.2 kleineren Wellschichtdicke hat mit einem Referenzwert von $550 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ eine 15% geringere Ladungsträgerbeweglichkeit als die MQW 092. Die MQW 088 besitzt mit 1.35 nm eine um den Faktor 5 kleinere Wellschichtdicke und mit einem Referenzwert von $175 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ eine um fast 75% geringere Ladungsträgerbeweglichkeit als die MQW 092. Die Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit abnehmender Dicke der Wellschicht drückt sich in geringeren Werten der elektronischen Wärmeleitfähigkeit und damit auch kleineren Werten der Wärmeleitfähigkeit aus.

Gegenüber den well-dotierten Strukturen erfahren die Ladungsträger in der Wellschicht von barriere-dotierten Strukturen eine geringere Streuung an Störstellen. Trotz der kleineren Wellschichtdicke und dem höheren mittleren Sr-Gehalt hat die barriere-dotierte MQW 241 mit einem Referenzwert von $632 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ eine ca. 15% größere Ladungsträgerbeweglichkeit als die well-dotierte MQW 090. Der an mehreren Proben für die MQW 241 bestimmte Wert ist mit $460 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ um etwa 27% gegenüber dem Referenzwert reduziert.

Im Vergleich zur MQW 092, deren Wellschichtdicke mit 6.66 nm im Bereich der mittleren freien Phononenweglänge von PbTe-Massivmaterial liegt, hat die MQW 090 mit weniger als halb so dicken Wellschichten eine um 15% geringere Wärmeleitfähigkeit. Die Dicke einer Wellschicht der MQW 088 entspricht der Länge von 4 PbTe-Einheiten. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Struktur ist um ca. 30% geringer gegenüber der MQW 092. Mit bis zu 13% kleineren Werten relativ zur MQW 088 wird an der MQW 241 die geringste Wärmeleitfähigkeit gemessen.

Alle MQW-Strukturen zeigen gegenüber den n-PbTe-Schichten eine stark reduzierte Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit der MQW 092 ist im Vergleich zur n-PbTe 015 (n-PbTe 080) um durchschnittlich 22% (34%) reduziert. Die Wärmeleitfähigkeit der MQW 090 ist um 35% (46%) geringer. Für die MQW 088 lässt sich nahezu über den gesamten Temperaturbereich eine konstante Reduzierung um 48% (55%) feststellen.

Die in den Stapelmodellberechnungen ermittelte Temperaturabhängigkeit liefert mit Ausnahme der MW 092 eine gute Beschreibung der Messergebnisse. Die für die MQW 088 bzw. MQW 090 berechnete Wärmeleitfähigkeit entspricht nahezu den experimentellen Ergebnissen. Demgegenüber ist die für die MQW 092 berechnete Wärmeleitfähigkeit um bis zu 13% kleiner als die Messwerte. Für die Stapelmodellberechnung erwartet man eine größere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen. Die kleineren Werte lassen sich auch durch einen zu gering berechneten Ladungsträgerbeitrag zum Wärmetransport erklären.

Mit dem bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung ermittelten Temperaturgang des Widerstandes R_{unb} , wird die elektrische 3D-Leitfähigkeit σ_{3D} ($\equiv \sigma_{\text{exp}}$) bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Abb.6.28 als Funktion der Temperatur gezeigt und weichen um (17 - 30)% von den Referenzwerten ab.

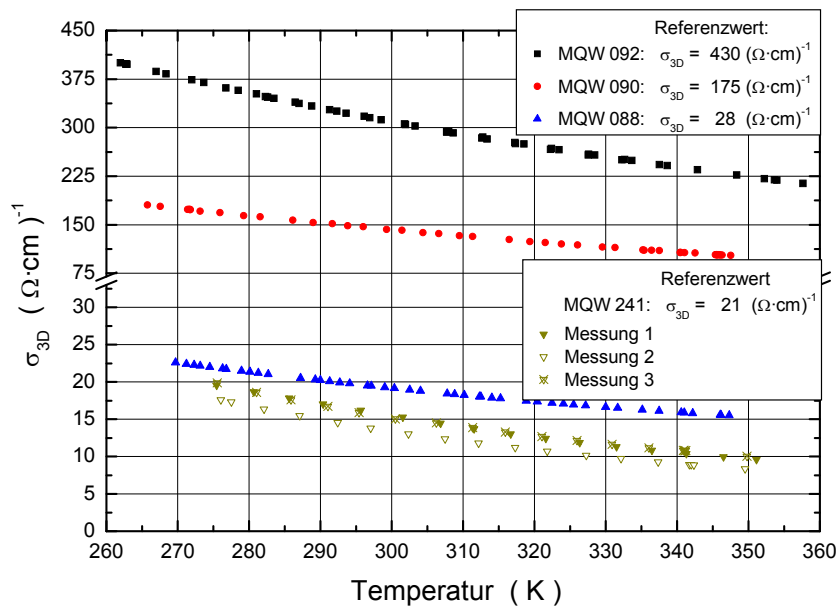


Abbildung 6.28: Temperaturabhängigkeit der aus der Widerstandsmessung ermittelten elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Die Referenzwerte aus [Bey01] gelten für Raumtemperatur.

Die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit nach Gl.6-8 erfolgt mit der ermittelten elektrischen Leitfähigkeit σ_{exp} und den Werten der 2D-Lorenz-Zahl aus [Sur00]. Die von Sur für PbTe/Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te-MQW-Strukturen durchgeführten Berechnungen berücksichtigen die Beiträge der besetzten Subbänder zur elektronischen Wärmeleitfähigkeit. Für die relevanten Wellenschichtdicken und Ladungsträgerkonzentrationen werden Werte zwischen $(2.0 - 2.85) \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ angegeben. Die damit berechnete Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger und die daraus resultierende Gitterwärmeleitfähigkeit ist in Abb.6.29 gezeigt. Wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit der MQW 088 und MQW 241 kann der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt werden ($\kappa_{\text{elek}} < 0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). Der für die jeweilige Struktur nach dem Stapelmodell bestimmte Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit ist dargestellt. Dabei werden die Ergebnisse der PbTe 080 und der Pb_{0.96}Sr_{0.04}Se 1679 eingesetzt. Da der mittlere Sr-Gehalt der MQW-Strukturen variiert und im Vergleich zur Probe 1679 deutlich höher ist, wird in einer weiteren Berechnung für die Barrierenschicht die Gitterwärmeleitfähigkeit in der Größenordnung der MQW 088 angesetzt.

Bei Raumtemperatur liegt die mittlere freie Phononenweglänge von n-PbTe-Massivmaterial im Bereich von 7 nm. Alle betrachteten MQW-Strukturen besitzen Wellenschichtdicken, die vergleichbar bzw. kleiner sind, so dass von einer starken Streuung der Phononen an den Grenzflächen auszugehen ist. Diese führt nicht nur zu einer reduzierten Gitterwärmeleitfähigkeit, sondern bewirkt auch eine schwächer ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Wegen des nahezu temperaturunabhängigen Wärmebeitrags der Ladungsträger ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit gleich der der Wärmeleitfähigkeit. Alle Strukturen zeigen über einen weiten Temperaturbereich eine mit steigender Temperatur abnehmende Gitterwärmeleitfähigkeit. Mit Reduzierung der Wellenschichtdicke und steigendem mittlerem Sr-Gehalt verringert sich die Gitterwärmeleitfähigkeit.

Nach Gl.6-9 führt die Reduzierung der Wellenschichtdicke zu einem prozentualen Anstieg des Beitrags der Barrierenschicht zur Wärmeleitfähigkeit. Bei Vernachlässigung der Grenzflächenstreuung und vernachlässigbar dünnen Wellenschichten, erwartet man, dass die MQW-Struktur den Wert der Gitterwärmeleitfähigkeit vom Barrierenschichtmaterial (ca. 1 - 1.2 W/m·K) annimmt.

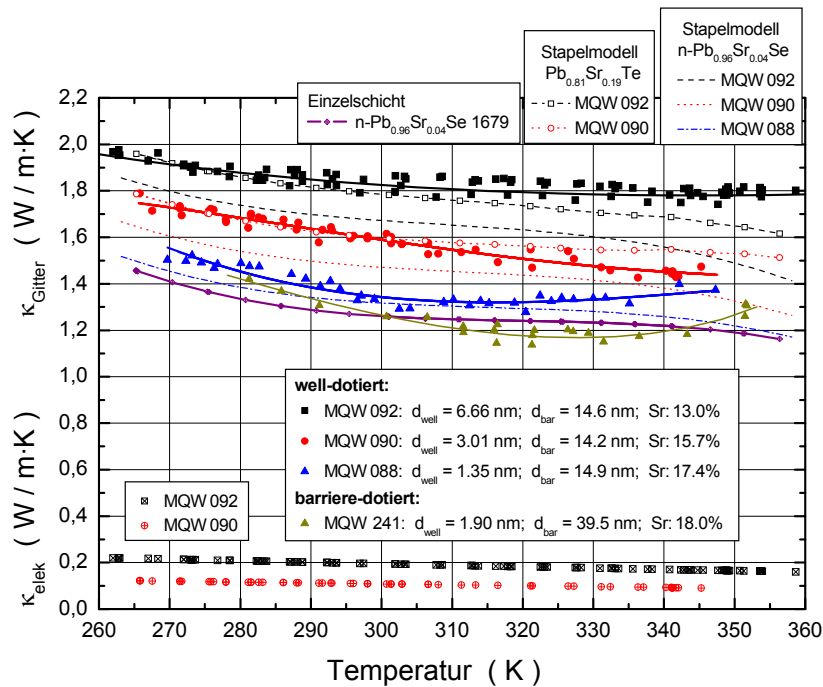


Abbildung 6.29: Elektronische Wärme- und Gitterwärmeleitfähigkeit von n-PbTe / Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-MQW-Strukturen als Funktion der Temperatur. Die nach dem Stapelmodell mit den Geometriedaten der MQW-Strukturen durchgeführten Berechnungen sind dargestellt. Die Geometriedaten und der über die Gesamtstruktur gemittelte Strontiumgehalt sind angegeben.

Die gegenüber den n-PbTe-Schichten veränderte Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit der MQW-Strukturen hat mehrere Ursachen. Die quasi-binären Materialsysteme haben aufgrund der verstärkten Streuung an Punktdefekten eine schwächere Temperaturabhängigkeit, siehe Abb.6.6. Auch bedingt die Grenzflächenstreuung eine Abschwächung der Temperaturabhängigkeit. Experimentell wird die Abnahme der Temperaturabhängigkeit der in-plane-Wärmeleitfähigkeit z.B. aufgrund der Streuung an Korngrenzen in dünnen Bi_{1-x}Sb_x-Schichten verifiziert [Völ87]. Für Übergitter, deren Schichten so dick sind, dass Massivmaterialeigenschaften vorausgesetzt werden können, sind in Kapitel 5 (GaAs / AlAs-Übergitter, Abb.5.26, Abb.5.27) Berechnungen der Gitterwärmeleitfähigkeit gezeigt. Abhängig von der Rauigkeit der Grenzflächen und damit des Spiegelparameterwertes lässt sich ein verändertes Temperaturverhalten der Gitterwärmeleitfähigkeit erkennen. Die geringste Temperaturabhängigkeit ergibt sich für vollständig diffuse Grenzflächenstreuung.

Für die untersuchten PbTe-Schichten wird eine spiralartig wachsende Terrassenstruktur mit einer Stufenhöhe von ca. 0,4 nm angegeben [Bey01]. Für die Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-Schichten wird wegen inselförmigem Schichtwachstum eine ungeordnetere Oberflächenstruktur ermittelt. Für PbTe / Pb_{0.92}Eu_{0.08}Te-Strukturen wird eine durchschnittliche Rauigkeit in lateraler Richtung von 0.1 nm auf 1 nm Länge genannt [Spr04]. Untersuchungen an AlAs / AlSb-Übergittern [Bor02] zeigen, dass Diffusionsprozesse zu einer Rauigkeit der Grenzflächen von bis zu 2 Atomlagen führen können.

Setzt man für die betrachteten MQW-Strukturen für die Rauigkeit einen Wert von 0.5 nm an, so ergibt sich mit Gl.5-52, dass Phononen mit Wellenlängen kleiner als 7 nm an den Grenzflächen vorwiegend diffus und Phononen mit Wellenlängen größer 15 nm vorwiegend spiegelnd gestreut werden. Aus Abb.5.33 ergibt sich, dass im Raumtemperaturbereich 80% des Wärmetransports durch Phononen mit Wellenlängen zwischen 0.7 nm und 2 nm erfolgt. Somit ist in den MQW-Strukturen von überwiegend diffus geprägter Grenzflächenstreuung auszugehen.

Die bisher genannten Streumechanismen können die für die MQW-Strukturen ermittelte Gitterwärmeleitfähigkeit zumindest teilweise erklären. Wegen der geringen Dicke der PbTe-Bereiche z.B. entspricht eine Wellschichtdicke der MQW 090 der Länge von 9 PbTe-Einheiten lässt sich

die Annahme eines massivmaterialähnlichen Phononenspektrums nur mit gewissen Voraussetzungen aufrecht erhalten. Quantenmechanische Interferenzeffekte, die zur Änderung der angesetzten Massivmaterialeigenschaft (Phononenspektrum) führen, treten auf, wenn die Periode vergleichbar oder kleiner ist als die Wellenlängen der zum Wärmetransport beitragenden Phononen, hier (0.7 - 2) nm, und keine diffuse Grenzflächenstreuung die Interferenz zerstört. Für die vorliegenden PbTe-MQW-Strukturen kann aufgrund der Grenzflächenrauigkeit und dem Beitrag diffuser Grenzflächenstreuung von quantenmechanischen Interferenzeffekten abgesehen werden.

Im Vergleich zur MQW 092 zeigt die MQW 090 mit einer um den Faktor 2,2 kleineren Wellenschichtdicke eine bis zu 17% geringere Gitterwärmeleitfähigkeit. Die Gitterwärmeleitfähigkeit der MQW 088 mit um einen Faktor 5 dünneren Wellschichten ist um 24% reduziert. Die am stärksten reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit wird für die MQW 241 ermittelt. Oberhalb Raumtemperatur sind die Werte um bis zu 10% geringer im Vergleich zur MQW 088.

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen der n-PbTe-Schichten in Abb.6.13, lässt sich für die Gitterwärmeleitfähigkeit der MQW 092 mit einer Wellschichtdicke im Bereich der MFP von PbTe-Massivmaterial eine gemittelte Reduzierung von 27% feststellen. Die Verringerung der Wellenschichtdicke auf die Hälfte der MFP in der MQW 090 verursacht eine Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit von ca. 36%. Die MQW 088 mit Wellschichtdicken, die einem Viertel der MFP entsprechen, hat im Vergleich zu den Schichten eine ca. 45% geringere Gitterwärmeleitfähigkeit. Eine ähnlich hohe Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit zeigen Untersuchungen an einem symmetrischen n-Bi₂Te₃/Bi₂(Se_{0.33}Te_{0.67})₃-Übergitter mit 2 nm dicken Schichten [Nur01], siehe Kapitel 6.4.

Die Berechnungen nach dem Stapelmodell ergeben ein einheitliches Temperaturverhalten, das mit dem experimentell ermittelten übereinstimmt. Nimmt man in der Berechnung für die Gitterwärmeleitfähigkeit des Barrierenschichtmaterials die Werte der MQW 088 - in Abb.6.29 mit Stapelmodell Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te bezeichnet - lässt sich eine weitgehend übereinstimmende Beschreibung der experimentell ausgewerteten Daten erreichen. Jedoch erwartet man bei Verwendung von PbTe-Massivmaterialdaten, dass die nach dem Stapelmodell berechneten Werte größer sind, als die experimentell an einem Schichtstapel aus dünnen Einzelschichten ermittelten Werte. Auch im Vergleich zur Gitterwärmeleitfähigkeit von Pb_{0.90}Sn_{0.10}Te- bzw. PbSe_{0.15}Te_{0.85}-Massivmaterial mit 1.5 W / m·K bzw. 1.25 W / m·K, Abb.6.6, liegen die Werte der MQW-Strukturen teilweise signifikant höher. Ein Grund für diese Erhöhung kann ein zu gering berechneter Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit sein.

6.3.1.1 Gitterwärmeleitfähigkeit der idealen MQW-Struktur

In der Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit wird die experimentell ermittelte elektrische Leitfähigkeit der Gesamtstruktur verwendet. Wie von Beyer gezeigt und in Kapitel 3.6.1 dargestellt, liegt in den well-dotierten MQW-Strukturen ein Ladungsträger-Confinement vor, d.h. die Ladungsträger sind auf den Bereich der Wellschichten eingeschränkt. Berücksichtigt man dies in der Berechnung der Ladungsträgerkonzentration, muss anstatt der Gesamtschichtdicke, die Gesamtwellschichtdicke verwendet werden. Die damit berechnete Ladungsträgerkonzentration bezeichnet man als 2D-Ladungsträgerkonzentration und die entsprechende elektrische Leitfähigkeit als 2D-Leitfähigkeit. Die im Vergleich zur elektrischen 3D-Leitfähigkeit um den Faktor $(d_{\text{well}} + d_{\text{bar}}) / d_{\text{well}}$ höhere 2D-Leitfähigkeit führt zu einem höheren Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit und damit zu einer kleineren Gitterwärmeleitfähigkeit, Abb.6.30, im Vergleich zu den zuvor gezeigten Ergebnissen. Für die Stapelmodellberechnung wird nun anstatt des Massivmaterialwertes die in Abb.6.30.a gezeigte Gitterwärmeleitfähigkeit für die unterschiedlich dicken n-PbTe-Schichten verwendet. In der mit Gl.5-40 (ersten beiden Terme) berechneten Gitterwärmeleitfähigkeit ist die Reduzierung durch Grenzflächenstreuung berücksichtigt.

Die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit mit abnehmender Wellschichtdicke ist nicht mehr eindeutig gegeben. Obwohl die MQW 090 im Vergleich zur MQW 088 und MQW 241 die dickeren

Wellschichten hat, wird nun eine geringere Gitterwärmeleitfähigkeit bestimmt. Obwohl die elektrische 2D-Leitfähigkeit der MQW 090 um 25% kleiner ist gegenüber der MQW 092, führt der höhere Wert der Lorenz-Zahl zu einem ähnlich hohen Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit, der die starke Reduzierung verursacht. Für die MQW 241 bzw. MQW 088 ist der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit um mindestens einen Faktor 2 bzw. 3 kleiner. In [Sur00] werden für die vorliegenden Strukturen und die betrachtete 2D-Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Wellschichtdicke ein abnehmender elektronischer Wärmebeitrag mit Werten von (1.6 - 1.2) W/m·K berechnet.

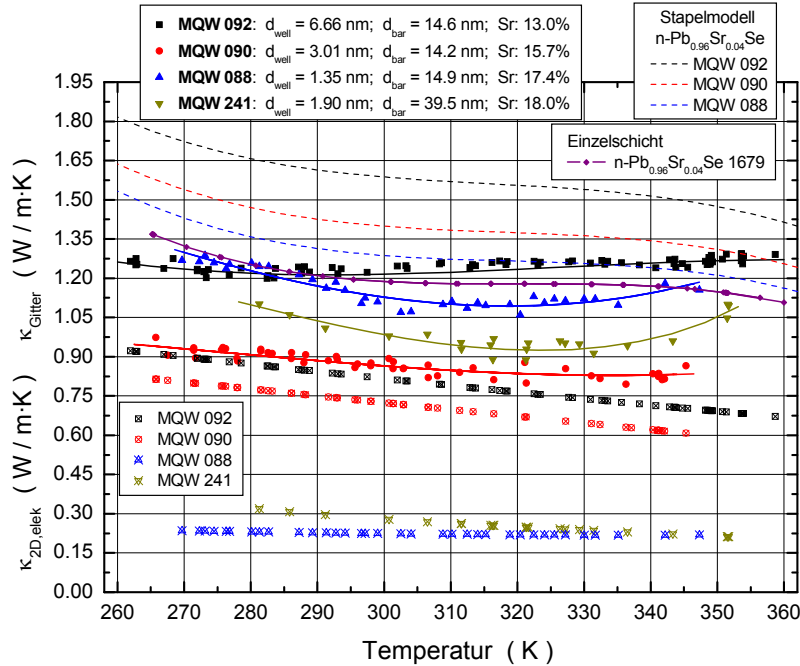


Abbildung 6.30: Elektronische Wärme- und Gitterwärmeleitfähigkeit von n-PbTe / Pb_{0.81}Sr_{0.19}Te-MQW-Strukturen als Funktion der Temperatur. Die nach dem Stapelmodell mit den Geometriedaten der MQW-Strukturen durchgeführten Berechnungen sind dargestellt.

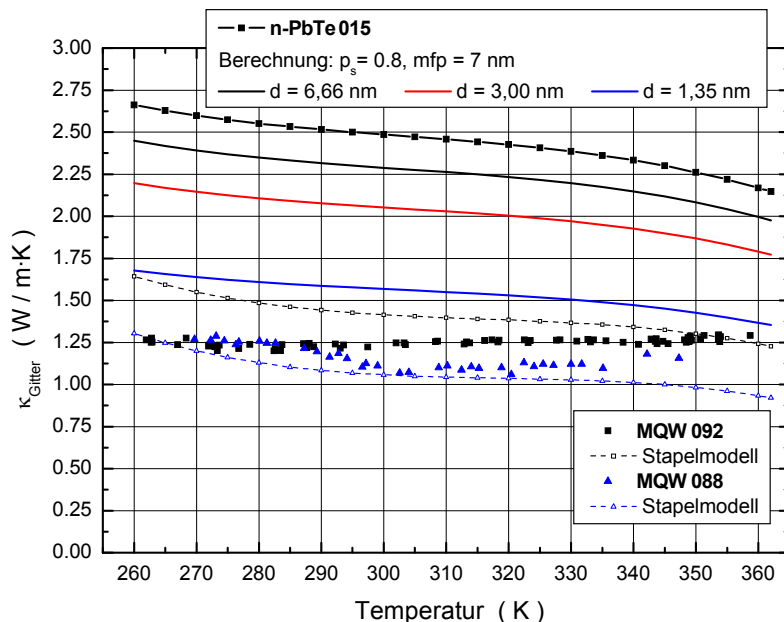


Abbildung 6.30.a: Berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit von unterschiedlich dicken n-PbTe-Schichten unter Berücksichtigung der Grenzflächenstreuung. Als Massivmaterialwert wird die experimentell ermittelte Gitterleitfähigkeit der n-PbTe-Schicht 015 verwendet. Die Schichtdicke d ist in der Legende angegeben. Zusätzlich sind die experimentell ermittelten Ergebnisse der MQW 092 und der MQW 088 und die entsprechenden Berechnungen nach dem Stapelmodell dargestellt.

Obwohl in den Stapelmodellberechnungen die reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit für die PbTe-Schichten verwendet wird, liegen nun die Kurven oberhalb der Auswertungen der experimentell bestimmten Temperaturgänge, Abb.6.30.

Nimmt man für die Gitterwärmeleitfähigkeit von $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ einen Wert von $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ an und vergleicht die Wärmeleitwerte von Barrieren- und Wellschicht der MQW 241 bzw. MQW 088 so zeigt sich, dass der Wärmetransport zu mehr als 85% über die Barrierenschichtbereiche erfolgt. Die im Vergleich zu den in Abb.6.30 mit einer um 20% reduzierten Gitterwärmeleitfähigkeit des Barrierenschichtmaterials durchgeführten Stapelmodellberechnungen ergeben für die MQW 092 und MQW 088 eine gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse, siehe Abb.6.30.a.

Setzt man das Ladungsträger-Confinement voraus, dann lässt sich die relativ geringe Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit dieser Strukturen durch den hohen Beitrag der Ladungsträger zum Wärmetransport erklären. Zusätzlich führt der mit abnehmender Wellschicht stärker beitragende Wärmetransport über die breiten Barrierenschichten aufgrund fehlender Grenzflächenstreuung zu keiner zusätzlichen Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit des Barrierenschichtmaterials.

6.3.2 n-PbSe/ $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Te}$ - und n-PbTe/ $\text{Pb}_{0.92}\text{Eu}_{0.08}\text{Te}$ -MQW-Strukturen

Um die Wärmeleitfähigkeit von MQW-Strukturen mit unterschiedlichem Barrierenschichtmaterial vergleichen zu können, wurden Messungen an zwei n-PbTe/ $\text{Pb}_{0.92}\text{Eu}_{0.08}\text{Te}$ -MQWs (MQW 895, MQW 902) von Springholz [Spr98] und der n-PbSe/ $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -MQW 1701 von Beyer, durchgeführt. Die PbTe-Übergitter besitzen gleiche Strukturdaten, unterscheiden sich aber im Dotierprofil. Die MQW 895 ist über die Gesamtstruktur homogen dotiert, bei der MQW 902 ist die Dotierung auf die Barrierenschichten beschränkt. Die Anzahl der Perioden beträgt jeweils 120. Eine Periode setzt sich aus einer 2 nm dicken PbTe- und einer 40 nm dicken $\text{Pb}_{0.92}\text{Eu}_{0.08}\text{Te}$ -Schicht zusammen. Mit einer 0.15 μm dicken $\text{Pb}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{Te}$ -Aufwachsschicht ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von 5.2 μm . Die Potentialtopftiefe beträgt 170 meV. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der MQW 902 ist mit $265 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ um 35% grösser im Vergleich zur MQW 895. Die n-PbSe-MQW 1707 ist homogen dotiert, hat eine Gesamtdicke von 1.68 μm und setzt sich aus 50 Perioden zusammen. Eine Periode besteht aus einer 3 nm dicken PbSe- und einer 25 nm dicken $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Se}$ -Schicht.

Die mit Direktkontakten ermittelte Wärmeleitfähigkeit der MQW 895 und MQW 902 bzw. die mit einer Sensorschicht ermittelte Wärmeleitfähigkeit der MQW 1707 ist in Abb.6.31 dargestellt.

Für die Wärmeleitfähigkeit der beiden PbTe-MQW-Strukturen wird die gleiche Temperaturabhängigkeit festgestellt, die vergleichbar ist mit der an den n-PbTe-Schichten gemessenen. Mit steigender Temperatur nimmt die Wärmeleitfähigkeit ab. Über einen weiten Temperaturbereich hat die barriere-dotierte MQW 902 eine um durchschnittlich 8% höhere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur homogen-dotierten MQW 895. Mit einem Raumtemperaturwert von $1.83 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ist die Wärmeleitfähigkeit dieser Struktur gleich der der n-Pb $_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Te}$ -Schicht 614.

Die gemäß dem Stapelmodell mit den Daten der angegebenen Schichtproben berechnete Wärmeleitfähigkeit liegt um maximal 10% über den Werten der MQW 902. Gegenüber ähnlich hoch dotierten n-PbTe-Schichten ist die Wärmeleitfähigkeit der MQW 902 um durchschnittlich 33%, die der MQW 895 um 38% reduziert.

Die gegenüber den well-dotierten n-PbTe/ $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -MQWs um den Faktor 2.6 dickeren Barrierenschichten prägen die Wärmeleitfähigkeit der MQW 902 und MQW 895. Mit den in Abb.6.27 dargestellten Ergebnissen der MQW 090 und MQW 088 ergibt sich eine mittlere Wärmeleitfähigkeit von $1.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ bei 270 K und $1.45 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ bei 340 K. Trotz des um einen Faktor 2.2 geringeren Anteils des Substitutionsmaterials ist die Wärmeleitfähigkeit dieser mit Europium hergestellten Strukturen nur um maximal 17% höher bzw. im oberen Temperaturbereich vergleichbar hoch, bei ähnlichen Werten der 3D-Leitfähigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit der n-PbSe / Pb_{0,85}Sr_{0,15}Se-MQW 1707 besitzt ähnlich den Ergebnissen der n-Pb_{0,96}Sr_{0,04}Se-Schicht 1679 eine sehr schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und ist um ca. 20% kleiner. Mit 1 W / m·K zeigt diese Probe die geringste Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Übergitterstrukturen. Die Verwendung einer Sensorschicht zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfordert, dass die Probe mindestens einen Faktor 5 größeren Wert $\kappa \cdot d$ hat. Für die 10%-Sensorschicht hat $\kappa \cdot d$ einen Raumtemperaturwert von $0.55 \cdot 10^{-6}$ W / K gegenüber $1.7 \cdot 10^{-6}$ W / K für die MQW 1707. Die reduzierte Messgenauigkeit kann somit Ursache für eine zu klein bestimmte Wärmeleitfähigkeit sein.

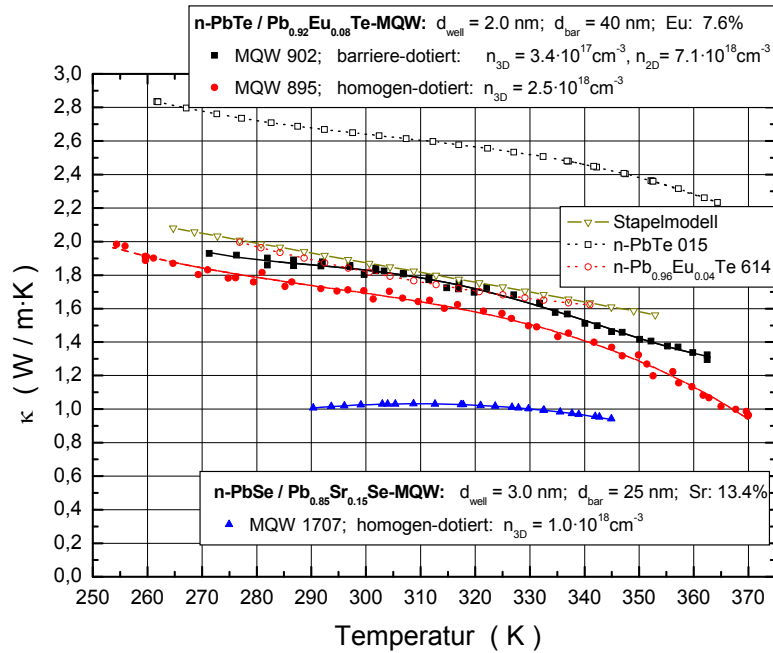


Abbildung 6.31: Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlich dotierten n-PbTe / Pb_{0,92}Eu_{0,08}Te- und einer n-PbSe / Pb_{0,85}Sr_{0,15}Se-MQW als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich sind die Wärmeleitfähigkeit einer n-PbTe- und einer n-Pb_{0,96}Eu_{0,04}Te-Schicht dargestellt. Die Well- und Barrierenschichtdicke sowie die Raumtemperaturwerte der 3D-Ladungsträgerkonzentration und der über die Gesamtstruktur gemittelte Wert des Sr- bzw. Eu-Gehalts sind angegeben.

Die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit erfolgt mit den Werten der elektrischen Leitfähigkeit, dargestellt in Abb.6.32.

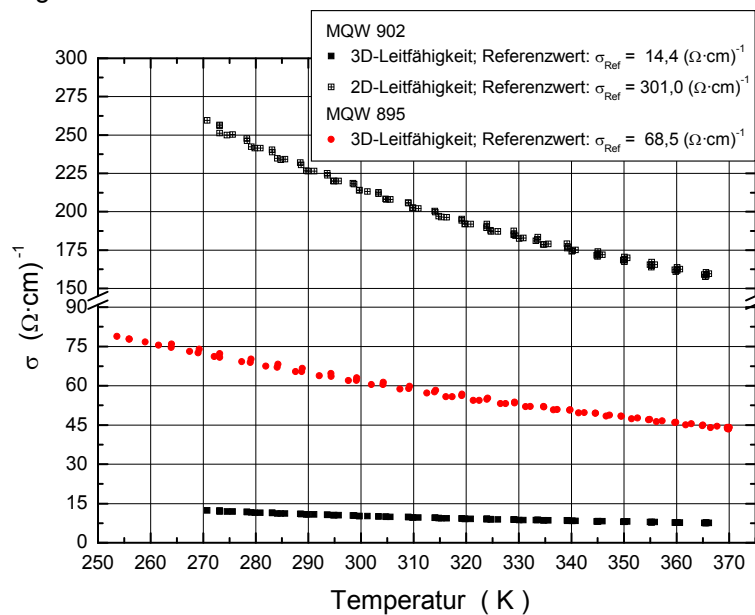


Abbildung 6.32: Elektrische Leitfähigkeit der n-PbTe / Pb_{0,92}Eu_{0,08}Te-MQWs als Funktion der Temperatur. Als ideale MQW-Struktur ist für die MQW 902 zusätzlich die 2D-Leitfähigkeit gezeigt.

Die ermittelte Leitfähigkeit ist im Vergleich zu den Referenzwerten um 28% (MQW 902) bzw. um 9% (MQW 895) reduziert. Die geringe 3D-Leitfähigkeit mit Referenzwerten von $14,4 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ für die MQW 902 bzw. $68,5 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ für die MQW 895 und $7 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ für die MQW 1707 führt zu einem vernachlässigbaren Ladungsträgerbeitrag.

Für die MQW 902 und MQW 1707 wird ein Ladungsträger-Confinement angenommen [Spr98], [Bey01]. Entsprechend erfolgt die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit. Mit den Werten der 2D-Ladungsträgerkonzentration und der Wellschichtdicke lassen sich aus [Sur00] für die 2D-Lorenz-Zahl Raumtemperaturwerte von $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ und $2,75 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ bestimmen.

Nimmt man für die MQW 895 einen vollständigen Ladungstransfer in die Wellschichten an, ergibt sich eine 2D-Ladungsträgerkonzentration von $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Setzt man für diese Struktur die in Abb.3.39 gezeigten Energieniveaus voraus, müssen auch höhere, nicht im Quantentopf gebundene Zustände, besetzt werden. Für diese Probe erfolgt deshalb die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit ohne Berücksichtigung eines Ladungsträger-Confinements.

In Abb.6.33 ist die Gitterwärmeleitfähigkeit für ideale MQW-Strukturen im Vergleich zur Auswertung mit der elektrischen 3D-Leitfähigkeit dargestellt. Für die zuletzt genannte Auswertung reproduzieren sich die Werte der Wärmeleitfähigkeit für alle drei MQW-Strukturen. Vergleicht man den Wärmeleitwert von der Barrieren- und der Wellschicht unter Verwendung der Ergebnisse der n-PbTe 015 und der n-Pb_{0,96}Eu_{0,04}Te614 stellt man fest, dass 85% des Wärmetransports über die Barrierenschichten erfolgt. Die nach dem Stapelmodell mit den Daten der genannten Schichtproben berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit ist etwas geringer im Vergleich zu den Messergebnissen.

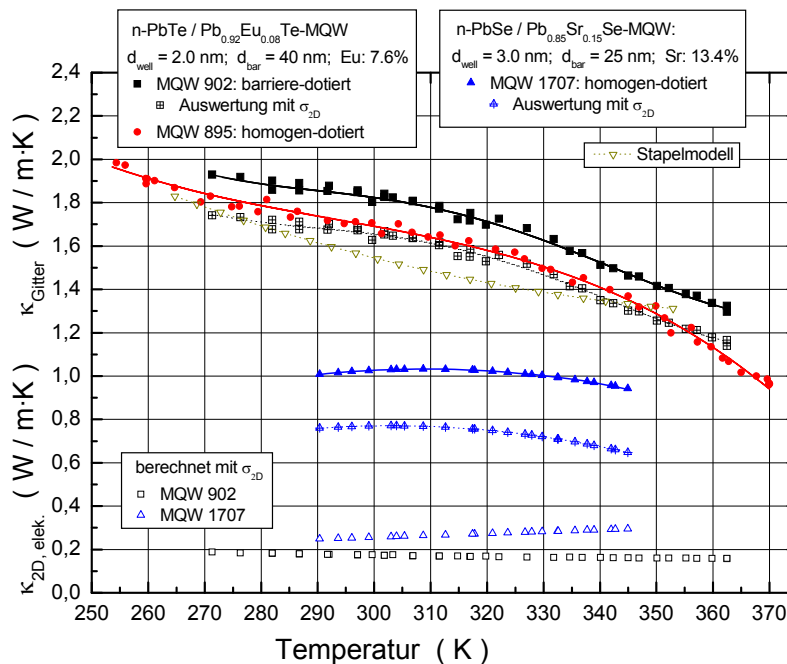


Abbildung 6.33: Gitterwärmeleitfähigkeit von unterschiedlich dotierten PbTe- und PbSe-MQW-Strukturen als Funktion der Temperatur. Die Berechnung des Ladungsträgerbeitrags erfolgt mit der experimentell ermittelten elektrischen Leitfähigkeit σ_{3D} bzw. mit der 2D-Leitfähigkeit σ_{2D} . Zum Vergleich sind die Wärmeleitfähigkeit einer n-PbTe- und einer n-Pb_{0,96}Eu_{0,04}Te-Schicht dargestellt. Die Well- und Barrierenschichtdicken sowie der über die Gesamtstruktur gemittelte Wert des Sr- bzw. Eu-Gehalts sind angegeben.

Berücksichtigt man aufgrund des Ladungsträger-Confinements die größere elektronische Wärmeleitfähigkeit, kann eine übereinstimmende Gitterwärmeleitfähigkeit für die MQW 902 und die MQW 895 festgestellt werden

6.3.3 Übergitter

Die bisher untersuchten Übergitterstrukturen zeichnen sich durch eine periodische Anordnung aus einer binären und einer quasi-binären Materialkomponente aus. Bei geeigneter stöchiometrischer Zusammensetzung und Dimensionierung sowie einer optimalen Dotierung des Übergitters bildet sich in der aus der binären Materialkomponente bestehenden Schicht ein Ladungsträger-Confinement aus. Dies führt zu einem 2-dimensionalen Transportverhalten und - wie in Kapitel 3.7.2 für n-PbTe / $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen dargestellt - für Strukturen mit Wellenschichten dünner als 4 nm zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten über den Massivmaterialwert bzw. zu einer Reduzierung der Wärme- und der Gitterwärmeleitfähigkeit. Andererseits ergibt die starke Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit einen 3D-Leistungsfaktor, der signifikant kleiner ist als der von n-PbTe-Massivmaterial, Abb.3.39. Die Verringerung der Well- und / oder der Barrierenschichtdicke bewirkt nicht nur eine Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit, sondern aufgrund der geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit auch eine Reduzierung des elektronischen Wärmebeitrags. Wegen der stärkeren Abnahme des 3D-Leistungsfaktors führt die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit zu keiner Erhöhung der 3D-Güteziffer über den Massivmaterialwert, der für Raumtemperatur im Bereich von 0.38 - 0.45 liegt [Hik96], [Har96].

Nach Berechnungen für ein InAs / GaAs-Übergitter führt die periodische Anordnung der binären Materialkomponenten im Vergleich zu einer äquivalenten homogenen Verbindung zu einer Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Wärmeleitfähigkeit [Yao83]. Experimentelle Untersuchungen der thermischen Diffusivität für ein aus 70 nm dicken Einzelschichten bestehendes AlAs / GaAs-Übergitter bestätigen die Erhöhung der thermischen Transporteigenschaft [Yao87], [Yu95]. Für den Bereich unterhalb 350 K wird jedoch auch eine mit abnehmender Temperatur verstärkte Reduzierung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit des Übergitters im Vergleich zu der nach dem Stapelmodell berechneten Wärmeleitfähigkeit ermittelt, Abb.6.8. Im höheren Temperaturbereich hat das Übergitter ein dem Stapelmodell entsprechendes Transportverhalten. Die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit in einem Übergitter kann zu einer Erhöhung der 3D-Güteziffer über den Massivmaterialwert der entsprechenden homogenen Verbindung führen.

Aufgrund der stärkeren Abweichung der Gitterparameter und der Vibrationsspektren der verwendeten Schichtmaterialien zeigen Si / Ge-Übergitter eine starke Reduzierung der cross-plane-Wärmeleitfähigkeit. Die in diesen Übergittern u.a. aufgrund starker Gitterverspannungen auftretenden Streuungen führen abhängig vom Wert der Periode zu einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit unter die Werte von äquivalenten Legierungen [Lee97]. Für die in-plane-Wärmeleitfähigkeit wird bei geeigneter Dimensionierung der Übergitter ebenfalls eine drastische Reduzierung festgestellt [Ven98]. Für ein Übergitter mit einer Periode von 7 nm ergibt sich eine Erhöhung der 3D-Güteziffer mit einem Raumtemperaturwert von $Z_{3D} \cdot T \approx 0.75$.

Untersuchungen an symmetrischen n- Bi_2Te_3 / $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Übergittern mit Perioden von 40 nm bis 4 nm zeigen eine nur um ca. 10% geringere Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu den an n- Bi_2Te_3 -Schichten ermittelten Werten. Die für Raumtemperatur bestimmten Werte des Leistungsfaktors liegen mit $30 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}$ um maximal 30% unter dem für n- Bi_2Te_3 -Schichten ermittelten Maximalwert. Die an Übergittern mit unterschiedlichem Se-Gehalt gemessene Wärmeleitfähigkeit ist kleiner als die von äquivalenten homogenen Verbindungen. Die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit beträgt bis zu 30%, so dass im Raumtemperaturbereich die 3D-Güteziffer den für n- Bi_2Te_3 -Schichten bestimmten Maximalwert von $Z_{3D} \cdot T = 0.6$ erreicht [Nur01].

Die nachfolgenden Ergebnisse zur Wärmeleitfähigkeit stammen von Messungen an zwei PbTe / $\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ - (SL 326, SL 327) und einem n-PbTe / $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -Übergitter, SL 321. Für die mit $\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ als Barrierenmaterial hergestellten homogen dotierten Strukturen beträgt die Potentialtopftiefe (30 - 34) meV [Bey01]. Ein Ladungsträger-Confinement kann vernachlässigt werden. Eine Periode der n-dotierten SL 327 besteht aus einer 2.3 nm dicken Well- und einer 1.85 nm dicken Barrierenschicht, die Anzahl der Perioden ist 660. Die p-dotierte SL 326 hat mit 4.4 nm nahezu doppelt so dicke PbTe-Schichten, zeigt aber eine um den gleichen Faktor redu-

zierte Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Barrierenschichten sind 1.76 nm dick. Die Anzahl der Perioden ist 410. Die Ladungsträgerkonzentration der p-SL 326 beträgt für Raumtemperatur $p = 5.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $n = 5.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für die n-SL 327. Gegenüber vergleichbar hoch dotierten PbTe-Schichten ist die Ladungsträgerbeweglichkeit dieser Übergitter um (20 - 25)% reduziert, jedoch um etwa 15% höher im Vergleich zu äquivalenten $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten.

Für die n-SL 321 wird eine Potentialtopftiefe von 175 meV angegeben. Wegen der geringen Barrieren- und Wellschichtdicke besitzt diese Struktur starke Bandverbreiterungen, so dass von gekoppelten Potentialtöpfen auszugehen ist. Im Raumtemperaturbereich wird ein nur gering ausgebildetes Ladungsträger-Confinement angenommen [Bey01]. In $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Te}$ -Schichten mit Strontium-Anteilen von (8 - 11) at% ist die Beweglichkeit gegenüber vergleichbar stark dotierten PbTe-Schichten um einen Faktor 3 bis 9 reduziert. Demgegenüber zeigt dieses Übergitter mit einem mittleren Strontiumgehalt von 5.5 at% eine nur um 35% geringere Ladungsträgerbeweglichkeit. Bei nahezu gleichem Ladungsträgerkonzentrationswert wie die n-SL 327 ist die Beweglichkeit mit $872 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ jedoch um ca. 20% kleiner.

In Abb.6.34 ist die mit Direktkontakten bestimmte Wärmeleitfähigkeit gezeigt. Diese sind im Vergleich zu den an einer n-PbTe- bzw. einer n-PbSe-Schicht ermittelten Messergebnissen durch eine deutlich abgeschwächte Temperaturabhängigkeit geprägt. Nur für die p-SL 326 wird über den gesamten Temperaturbereich eine mit steigender Temperatur abnehmende Wärmeleitfähigkeit gemessen. Demgegenüber hat die n-SL 327 unterhalb 290 K ein abweichendes Verhalten. Für die n-PbTe / $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -SL 321 mit einer Dicke der PbTe-Schichten, die zwischen den entsprechenden Werten der oben betrachteten Übergitter liegt, wird eine konstante Wärmeleitfähigkeit von $1.8 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ermittelt.

Für zwei Übergitter mit 10.7 nm bzw. 5.6 nm dicken PbTe- und 1.93 nm bzw. 2.34 nm dicken $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -Schichten und nahezu gleicher elektrischer Leitfähigkeit wie die SL 321 wird von Beyer für die Wärmeleitfähigkeit ein Raumtemperaturwert von $2.23 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ bzw. $1.92 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ angegeben [Bey01].

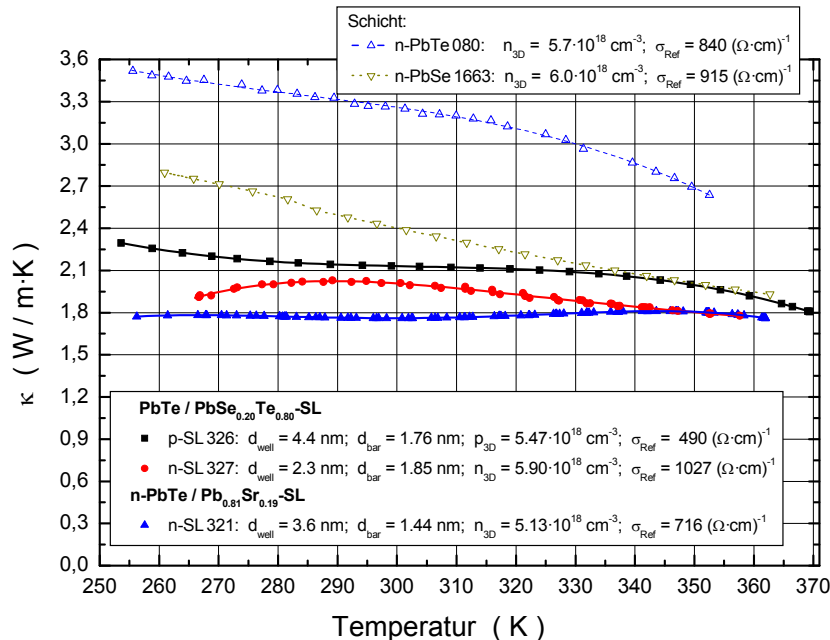


Abbildung 6.34: Wärmeleitfähigkeit von zwei unterschiedlich dotierten $\text{PbTe}/\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ - und eines $\text{n-PbTe}/\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -Übergitters als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich ist die Wärmeleitfähigkeit einer n-PbTe- und einer n-PbSe-Schicht dargestellt. Die Probenbezeichnung, die Dicke der Well- und der Barrierenschicht sowie der Referenzwert der elektrischen Leitfähigkeit sind angegeben [Bey01].

Oberhalb 320K nimmt die Wärmeleitfähigkeit der p-SL 326 Werte an, wie sie für eine n-PbSe-Schicht ermittelt wird und ist im Vergleich zu den Werten der n-PbTe-Schicht um durchschnittlich 29% bzw. im Raumtemperaturbereich um 35% reduziert. Trotz der um einen Faktor 2 gerin-

geren Dicke der PbTe-Schichten zeigt das n-dotierte Übergitter mit der doppelt so großen elektrischen Leitfähigkeit eine um maximal 15% geringere Wärmeleitfähigkeit. Der von Beyer für die n-SL 327 bestimmte Raumtemperaturwert der Wärmeleitfähigkeit ist mit $1.73 \text{ W / m}\cdot\text{K}$ um 15% kleiner.

Trotz der um 34% geringeren Dicke der PbTe-Schichten und der um einen Faktor 8 dünneren $\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ -Schichten im Vergleich zur MQW 092 nimmt die Wärmeleitfähigkeit der p-SL 326 ähnlich hohe Werte an und besitzt eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit.

Ein abweichendes Verhalten lässt sich für die Wärmeleitfähigkeit der n-SL 327 im Vergleich zur MQW 090 feststellen. Auch hier hat trotz reduzierter Einzelschichtdicken die n-SL 327 eine um mindestens 10% größere Wärmeleitfähigkeit für den Temperaturbereich oberhalb 290 K. Unterhalb 280 K bildet sich mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit jedoch eine veränderte Temperaturabhängigkeit aus. Auch für die n-SL 321 mit 20% dickeren PbTe-Schichten und die um einen Faktor 10 dünneren $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -Schichten im Vergleich zur MQW 090 stellt sich mit einer nahezu konstanten Wärmeleitfähigkeit ein abweichendes Temperaturverhalten ein.

Der bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung ermittelte Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit ist in Abb.6.35 dargestellt. Die für die beiden PbTe / $\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ -Übergitter aus mehreren unabhängigen Messungen ermittelte elektrische Leitfähigkeit ist im Vergleich zu den Referenzwerten um 30% kleiner. Für die Leitfähigkeit der n-SL 321 wird relativ zum Referenzwert ein um maximal 6% geringerer Wert gemessen.

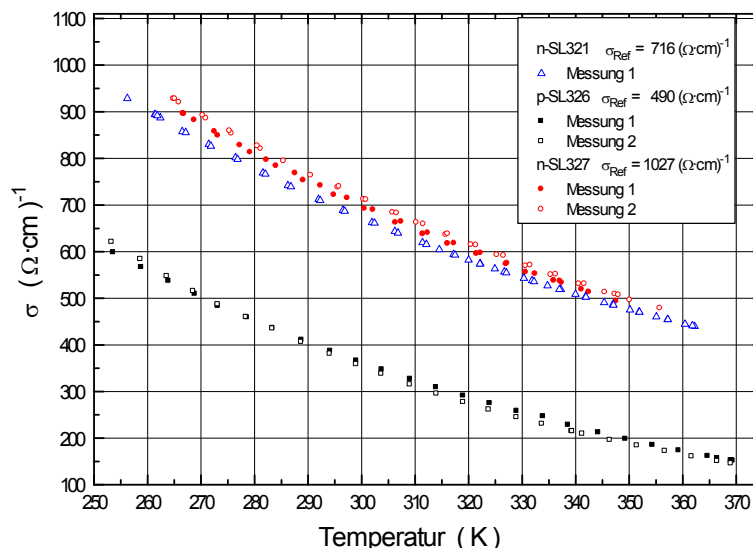


Abbildung 6.35: Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit der in der Legende bezeichneten Übergitter. Die Referenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit [Bey01] gelten für Raumtemperatur.

Da für die Proben nur die Ladungsträgerkonzentration für Raumtemperatur vorliegt, erfolgt mit dieser die Berechnung der Fermi-Energie unter Verwendung des entsprechenden Wertes der Bandmasse von PbTe-Massivmaterial. Mit der Annahme, dass aufgrund des 3-dimensionalen Transportverhaltens der dominierende Streumechanismus in den Übergittern ähnlich dem der PbTe-Schichten ist, ergibt sich für die Lorenz-Zahl ein Raumtemperaturwert von $2.1 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$. In Abb.6.36 ist der Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit und der damit ermittelte Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit dargestellt. Zusätzlich sind die an einer n-PbTe-Schicht ermittelten Ergebnisse bzw. Literaturwerte von Messungen an polykristallinem $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Massivmaterial [Dev65], [Fed03] angegeben.

Die für beide Übergitter bestimmte Temperaturabhängigkeit zeigt eine gute Übereinstimmung mit den an $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Massivmaterial ermittelten Ergebnissen aus [Dev65], [Fed03]. Nur unterhalb 290 K besitzt die SL 327 ein abweichendes Verhalten. Für den Temperaturbereich, in dem eine übereinstimmende Temperaturcharakteristik vorliegt, lässt sich auf den gleichen dominanten Streumechanismus schließen. Für Substitutionsmischkristalle ist dies die Streuung an Punktdefekten. Zusätzlich erwartet man abhängig von der Schichtdicke und der Rauigkeit der Grenz-

flächen mit abnehmender Temperatur eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Streuung der Phononen an den Grenzflächen und damit eine weitere Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit. Für die vorliegenden Übergitter mit Einzelschichtdicken, die kleiner als die MFP von PbTe- und $\text{PbSe}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$ -Massivmaterial sind, Abb.6.4, sollte die Gitterwärmeleitfähigkeit signifikant reduziert sein, wie es experimentell festgestellt wird.

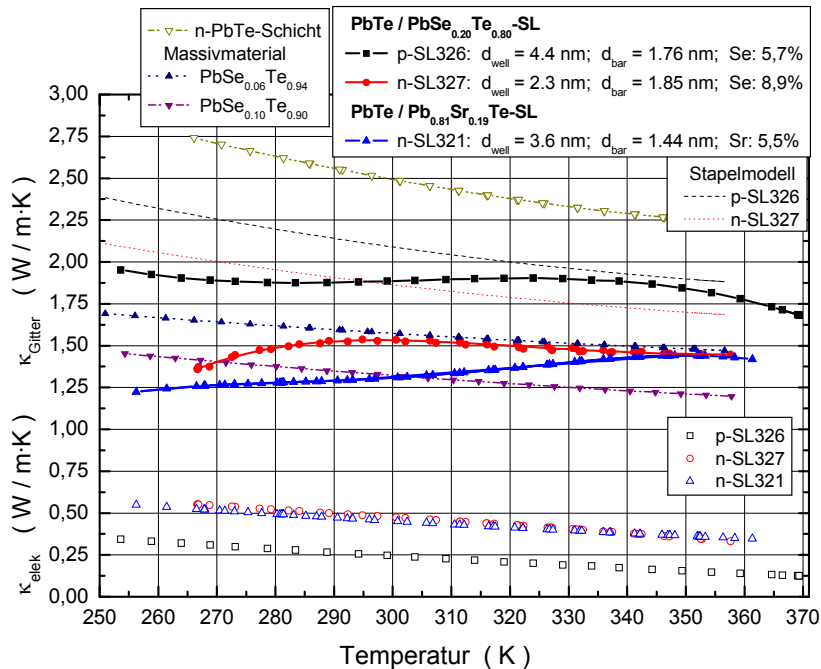


Abbildung 6.36: Gitterwärmeleitfähigkeit und Ladungsträgerbeitrag als Funktion der Temperatur der angegebenen PbTe-Übergitter. Zum Vergleich ist die Gitterwärmeleitfähigkeit einer n-PbTe-Schicht und Literaturwerte von $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Massivmaterial [Dev65], [Fed03] eingetragen. Der über die Gesamtschichtdicke gemittelte Se- bzw. Sr-Gehalt ist angegeben.

Gegenüber den PbTe-Schichten ist die Gitterwärmeleitfähigkeit der Übergitter reduziert, nicht aber im Vergleich zu polykristallinem $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Massivmaterial mit den relevanten Mischungsverhältnissen. Die mit der Gitterwärmeleitfähigkeit der n-PbTe-388 und den Literaturwerten von $\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ [Dev65] durchgeführten Stapelmodellberechnungen liegen oberhalb der ausgewerteten Datensätze. Qualitativ lässt sich eine Übereinstimmung zwischen den in Abb.6.36 dargestellten Messergebnissen und Stapelmodellberechnungen und den in Abb.6.8 für ein GaAs / AlAs-Übergitter gezeigten Daten feststellen. Auch Messungen an symmetrischen Übergittern mit Schichtdicken der Einzellagen, die kleiner als die MFP der Massivmaterialien sind, zeigen für Raumtemperatur eine größere in-plane-Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Massivmaterial [Yao87].

Im Gegensatz zu den beiden $\text{PbTe} / \text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ -Übergittern ist die Gitterwärmeleitfähigkeit der n-SL 321 kleiner und nimmt unterhalb 345 K mit sinkender Temperatur kontinuierlich ab. Für $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ findet man den größeren Unterschied der Atommassen und des kovalenten Radiuses für Blei und Strontium im Vergleich zu Selen und Tellur. Die Störstellenstreuung ist in dem mit Strontium substituierten Mischkristallsystem stärker ausgeprägt und führt zu einer stärkeren Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit. Mit einem Raumtemperaturwert von $1.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ist die Gitterwärmeleitfähigkeit der n-SL 321 um maximal 15% geringer als die der n-SL 327. Im höheren Temperaturbereich zeigen beide Übergitter ein einheitliches Verhalten.

6.3.3.1 Gitterwärmeleitfähigkeit der MQW- und Übergitterstrukturen

In Abb.6.37 ist die mit der elektrischen 3D-Leitfähigkeit bestimmte Gitterwärmeleitfähigkeit der Übergitter den entsprechenden Auswertungen der MQW-Strukturen gegenübergestellt. Bei den Übergittern ist die Dicke der quasi-binären Materialschichtbereiche mit Werten zwischen 1.44 nm

und 1.85 nm um mindestens einen Faktor 7 kleiner im Vergleich zu den MQW-Strukturen. Auch sind bei den Übergittern die PbTe-Schichtbereiche mit Dicken zwischen 2.3 nm und 4.4 nm größer als die quasi-binären Materialschichtbereiche. Deshalb sollte der Wärmetransport in diesen Strukturen verstärkt in den PbTe-Schichtbereichen stattfinden. Eine Reduzierung dieser Schichtabschnitte sollte zu einer geringeren Gitterwärmeleitfähigkeit führen, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Im Vergleich zu den PbTe-Schichten ist die für die Übergitter- und MQW-Strukturen ermittelte Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit schwächer ausgeprägt. Über einen Temperaturbereich von bis zu 60 K variiert diese nur um (0.15 - 0.2) W / m·K. Die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit mit abnehmender Dicke der PbTe-Schichtbereiche lässt sich sehr gut erkennen. Der Anstieg der Gitterwärmeleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur ist bei den MQW-Strukturen auch auf den Beitrag der relativ breiten Barrierenschichten zurückzuführen. Demgegenüber zeigen die Übergitter mit nahezu konstanter bzw. abnehmender Gitterwärmeleitfähigkeit eine modifizierte Temperaturabhängigkeit. Für ein PbTe-Dotierübergitter mit einer Periode von 5.1 nm wird unterhalb 310 K eine mit sinkender Temperatur abfallende Gitterwärmeleitfähigkeit ermittelt, Abb.6.40. Verwendet man dieses Ergebnis in der Stapelmodellberechnung, ergibt sich qualitativ eine weitgehende Übereinstimmung mit der ermittelten Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit der SL 327.

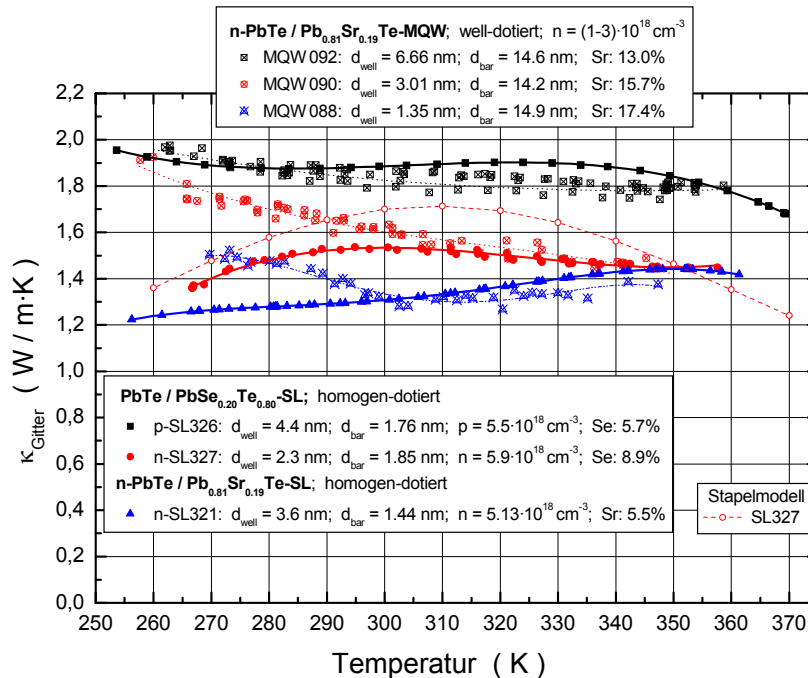


Abbildung 6.37: Temperaturgang der mit der elektrischen 3D-Leitfähigkeit bestimmten Gitterwärmeleitfähigkeit verschiedener Übergitter- und MQW-Strukturen.

Obwohl die quasi-binären Materialschichtbereiche der PbTe / PbSe_{0.20}Te_{0.80}-Übergitter im Vergleich zu den MQW-Strukturen deutlich kleiner sind, findet man oberhalb Raumtemperatur ein weitgehend übereinstimmendes Verhalten der Gitterwärmeleitfähigkeit. Für die SL 326 mit einer Periode von 6.16 nm unterscheidet sich die Gitterwärmeleitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich nur geringfügig von der der MQW 092 mit 6.6 nm dicken PbTe- und 14.6 nm dicken Barrierenschichtbereichen. Auch die SL 327 mit einer Periode von 4.15 nm und die MQW 090 mit 3 nm dicken Wellschichten zeigen oberhalb Raumtemperatur übereinstimmende Werte. Die im unteren Temperaturbereich auftretende Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit der SL 327 weist auf eine stärker ausgeprägte Grenzflächenstreuung hin.

Die für die SL321 ermittelte Temperaturabhängigkeit geprägt durch eine konstant fallende Gitterwärmeleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur lässt auch auf einen dominant ausgeprägten Streumechanismus in den quasi-binären Schichtbereichen im Gegensatz zu den MQW-Struk-

turen schließen. Wie in Kapitel 5.3.1 am Beispiel von Si-Kristallen erläutert, führt die Streuung an Punktdefekten zu einer höheren Reduzierung des hochfrequenten Anteils der Gitterwärmeleitfähigkeit. Eine zusätzliche Reduzierung aufgrund von Grenzflächenstreuung ist dann stärker ausgeprägt.

6.3.4 Dotierübergitter

Für den Konzentrationsbereich von $(1 - 4) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich mit der Ladungsträgerbeweglichkeit der homogen dotierten n-PbTe-Schichten eine mittlere freie Weglänge der Ladungsträger von ca. 8 nm für Raumtemperatur. Gegenüber den homogen dotierten Schichten erwartet man für Dotierübergitter mit schwach dotierten PbTe-Schichtlagen vergleichbarer Dicke und räumlich eng begrenzten hoch dotierten Schichtbereichen aufgrund der reduzierten Punktdefektstreuung eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit, in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [Bey01]. Damit stellen Dotierübergitter eine potentielle Möglichkeit zur Erhöhung der 3D-Güteziffer dar, wenn ihre thermische Transporteigenschaft reduziert ist.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte an Proben der p-SL 322. Dieses Dotierübergitter setzt sich aus 460 Doppelschichten zusammen, wobei jede Doppelschicht aus einem 5.1 nm dicken undotierten und einem 0.55 nm dicken mit BaF_2 dotierten Schichtbereich besteht. Bei einer Ladungsträgerkonzentration von $1.19 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ist die Ladungsträgerbeweglichkeit mit $665 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ signifikant größer gegenüber vergleichbar hoch dotierten p-PbTe-Schichten mit Werten im Bereich von $(450 - 500) \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Von dieser Probe sind die Ergebnisse zweier Präparationen in Abb.6.38 gezeigt. Der Mittelwert der beiden Messungen weicht um weniger als $\pm 5\%$ ab. Nur oberhalb 345 K tritt eine größere Abweichung kleiner $\pm 10\%$ auf. Zum Vergleich ist die Wärmeleitfähigkeit einer ähnlich hoch dotierten n-PbTe-Schicht dargestellt.

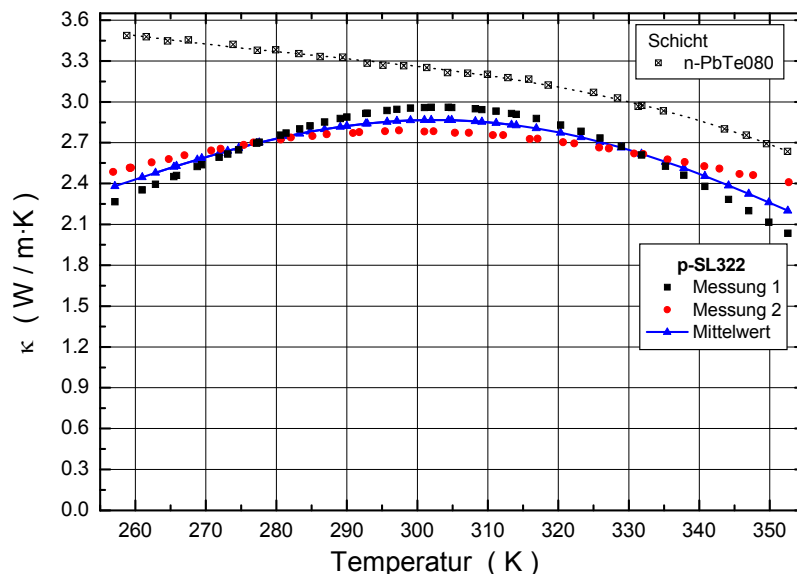


Abbildung 6.38: Wärmeleitfähigkeit der p-SL 322 aus zwei unabhängigen Präparationen. Zum Vergleich ist die Gitterwärmeleitfähigkeit einer vergleichbar hoch dotierten n-PbTe-Schicht dargestellt.

Oberhalb 300 K lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der SL 322 und der n-PbTe-Schicht erkennen. Für diesen Temperaturbereich ist die Wärmeleitfähigkeit des Dotierübergitters um $(0.35 - 0.4) \text{ W/m}\cdot\text{K}$ kleiner. Zwischen 310 K und 290 K bildet sich mit nahezu konstanter Wärmeleitfähigkeit eine veränderte Temperaturabhängigkeit aus. Mit weiterer Temperaturabsenkung setzt dann eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit ein. Dieses Verhalten zeigt sich auch in der Messung der n-SL 327 mit einer Periode von 4.15 nm. Der zur jeweiligen Wärmeleitfähigkeitsmessung ermittelte Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit ist in Abb.6.39 gezeigt.

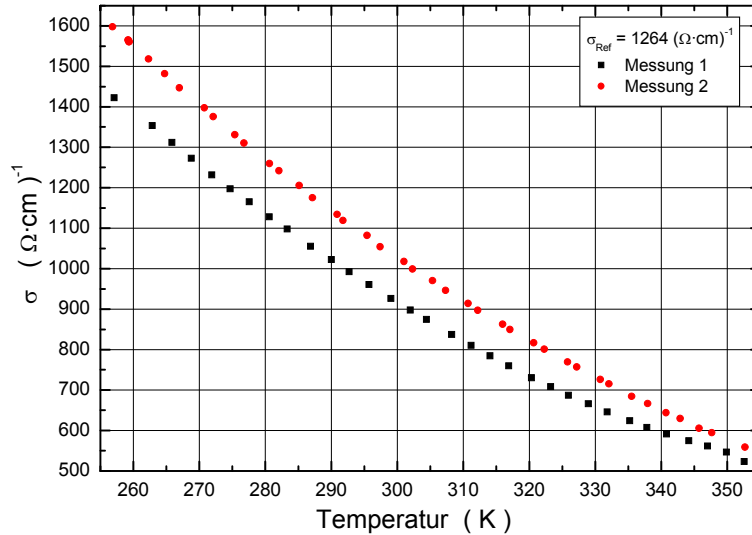


Abbildung 6.39: Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit des Dotierübergitters SL 322. Der Referenzwert der elektrischen Leitfähigkeit ist angegeben [Bey01].

Im Vergleich zum Referenzwert sind die Werte um 26% (Messung 1) bzw. 18% (Messung 2) reduziert. In der aus Messung 1 ermittelten elektrischen Leitfähigkeit lässt sich eine veränderte Temperaturabhängigkeit feststellen.

Der mit einer Lorenz-Zahl von $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$ berechnete Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit und die daraus resultierende Gitterwärmeleitfähigkeit sind in Abb.6.40 dargestellt. Oberhalb 315K zeigt sich ein übereinstimmendes Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit von Dotierübergitter und PbTe-Schicht. Die Gitterwärmeleitfähigkeit des Übergitters ist gegenüber der PbTe-Schicht nahezu konstant um $0.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ geringer. Im Temperaturbereich von 310 K nimmt die Gitterwärmeleitfähigkeit des Dotierübergitters ihren maximalen Wert von $2.25 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ an. Mit weiterer Absenkung der Temperatur stellt sich dann eine signifikante Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit des Übergitters ein.

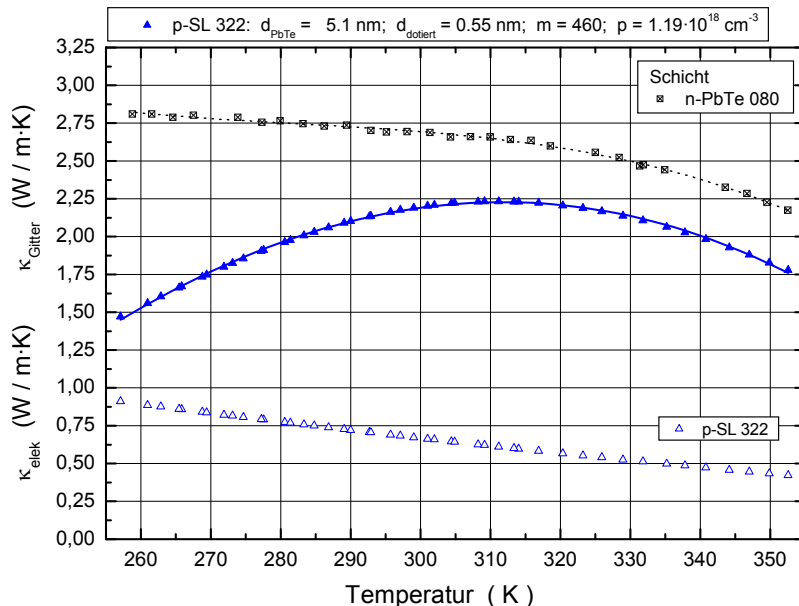


Abbildung 6.40: Gitterwärmeleitfähigkeit und Ladungsträgerbeitrag als Funktion der Temperatur der p-SL 322. Zum Vergleich ist die Gitterwärmeleitfähigkeit einer n-PbTe-Schicht eingetragen.

Der Abstand zwischen einer Pb- und einer Te-Monolage beträgt 3.2 \AA , so dass bei einer Dicke von 0.55 nm des dotierten Schichtbereiches dieser aus ca. 3 Monolagen aufgebaut ist. Die mittlere Ladungsträgerkonzentration der Probe erfordert, dass in den dotierten Schichtabschnitten die Ladungsträgerkonzentration um etwa einen Faktor 10 größer ist und somit in der Größen-

ordnung von $1.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Die dazu notwendige hohe Dotierung mit BaF_2 führt zumindest innerhalb dieser Schichtabschnitte zu Gitterstörungen. Diese reduzieren die Ausbreitung von Gitterschwingungen zwischen den undotierten Schichtbereichen. Betrachtet man aufgrund der geringen Dicke den Dotierbereich als Grenzfläche zwischen benachbarten undotierten Schichtbereichen, lässt sich die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit auch durch die Streuung an einer Grenzfläche interpretieren.

Messungen der Wärmeleitfähigkeit an unterschiedlich hoch dotierten $3 \mu\text{m}$ bzw. 75 nm dicken Si-Schichten zeigen eine ähnliche Temperaturcharakteristik wie sie hier ermittelt wird [Con05]. Mit zunehmender Dotierung nimmt die Wärmeleitfähigkeit ab und der jeweilige Maximalwert verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Oberhalb 100 K nähert sich der Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit der $3 \mu\text{m}$ dicken Si-Schicht dem von Massivmaterial an. Demgegenüber erreicht die Wärmeleitfähigkeit der höchst dotierten 75 nm dicken Si-Schicht ihren Maximalwert erst bei ca. 250 K .

Für die untersuchten n-PbTe-Schichten liegt der Raumtemperaturwert der Gitterwärmeleitfähigkeit bei ca. $2.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Für die Dotierübergitterstruktur wird ein 18% geringerer Wert bestimmt.

6.3.5 Zusammenfassung

In Abb.6.41 sind für drei Temperaturwerte - 270 K , 300 K , 345 K - die Gitterwärmeleitfähigkeitswerte der Übergitter- und MQW-Strukturen als Funktion der Dicke der PbTe- bzw. der PbSe-Schichtbereiche dargestellt. Für die MQW-Strukturen nimmt zu gegebener Dicke die Gitterwärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ab. Dabei zeigt sich für den Übergang von 270 K zu 300 K die stärkere Reduzierung, die mit abnehmender Schichtdicke zunimmt. Zu gegebener Temperatur lässt sich eine geringere Gitterwärmeleitfähigkeit mit Verringerung der Schichtdicke feststellen. Das abweichende Verhalten der MQW 088 wird durch die geringere Gitterwärmeleitfähigkeit der barriere-dotierten MQW 241 suggeriert.

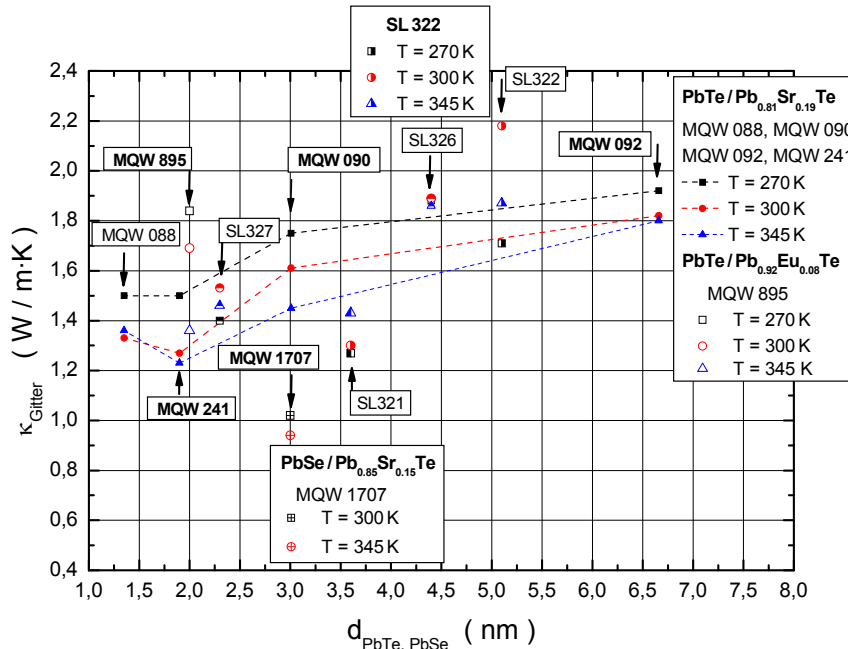


Abbildung 6.41: Gitterwärmeleitfähigkeit der Übergitterstrukturen als Funktion der Dicke der PbTe- bzw. der PbSe-Schichten für drei Temperaturwerte. In der Legende sind die Probenbezeichnungen angegeben.

Demgegenüber zeigen alle anderen Übergitter ein verändertes Temperaturverhalten, geprägt durch eine abnehmende Gitterwärmeleitfähigkeit unterhalb Raumtemperatur. Bei vergleichbarer Dicke ist für 270 K die Gitterwärmeleitfähigkeit geringer im Vergleich zu den MQW-Strukturen. Für die SL 322 und SL 327 wird ein einheitliches Temperaturverhalten bestimmt mit einem Maximalwert der Gitterwärmeleitfähigkeit im Raumtemperaturbereich.

Für den betrachteten Temperaturbereich und der Dicke der Barrierenschichten kann für die MQW-Strukturen die Grenzflächenstreuung für Phononen innerhalb der Barrierenschichten - im Gegensatz zu den Übergittern - vernachlässigt werden. Zusätzlich führt der geringe Beitrag der PbTe-Schichten zum Wärmetransport dazu, dass der Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit der MQW-Strukturen durch das Barrierenschichtmaterial geprägt wird.

Für die MQW-Strukturen wird ebenfalls eine kontinuierliche Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit abnehmender Wellschichtdicke ermittelt, Abb.3.33. Anhand der Auswertung der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger lässt sich der Wert des Spiegelparameters auf ca. 0,8 abschätzen. Mit Gl.5-53 und einem Wert für λ_{dom} von 2 nm aus Abb.5.33 ergibt sich für die Rauigkeit der Grenzflächen der MQW-Strukturen ein Wert von maximal 0,2 nm.

Für die untersuchten MQW- und Übergitterstrukturen wird unter Verwendung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit, den Werten der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten die 2D- und 3D-Güteziffer für Raumtemperatur berechnet, dargestellt in Kapitel 3.7.3, Abb.3.45 bzw. Kapitel 3.7.4, Tabelle 3.4 und Kapitel 3.7.5, Abb.3.51.

6.4 n-Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃

6.4.1 Massivmaterial

Untersuchungen von Goldsmid ergeben, dass zu gegebener Temperatur die Wärmeleitfähigkeit von Bi₂Te₃-Massivmaterial im extrinsischen Leitfähigkeitsbereich mit Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit und des damit größeren Wärmetransports der Ladungsträger ansteigt [Gol56], [Gol58a]. Für den Bereich der extrinsischen Leitung nimmt die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ab. Mit Einsatz der intrinsischen Leitung führt der bipolare Wärmetransport zu einem Ansteigen der Wärmeleitfähigkeit. Abhängig von der Dotierung erfolgt der Übergang von extrinsischer in bipolare Leitung im Temperaturbereich zwischen 250 K und 350 K und der Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit ist durch einen minimalen Wert geprägt. Die p-leitenden Proben sind besser wärmeleitend. Für die Gitterwärmeleitfähigkeit wird kein signifikanter Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit für den Bereich von 200 (Ω·cm)⁻¹ bis 1700 (Ω·cm)⁻¹ festgestellt. Mit Ausnahme der halogen-dotierten Proben lässt sich dies auch auf n-Bi₂Te₃ übertragen. Bei den halogen-dotierten Proben nimmt für höhere Dotierung die Gitterwärmeleitfähigkeit ab, als Ursache wird der für Phononen große Streuquerschnitt der Halogenatome genannt, analog zu Untersuchungen an PbTe in [Dev62].

In Abb.6.42 sind Literaturwerte der Wärmeleitfähigkeit von n-Bi₂Te₃-Massivmaterial für Raumtemperatur im Vergleich zu Ergebnissen an epitaktisch gewachsenen n-Bi₂Te₃-Schichten von Nurnus gezeigt. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt senkrecht zur trigonalen c-Achse und entspricht der in-plane-Wärmeleitfähigkeit der Bi₂Te₃-Schichten. Die Wärmeleitfähigkeit ist in Relation zur elektrischen Leitfähigkeit dargestellt.

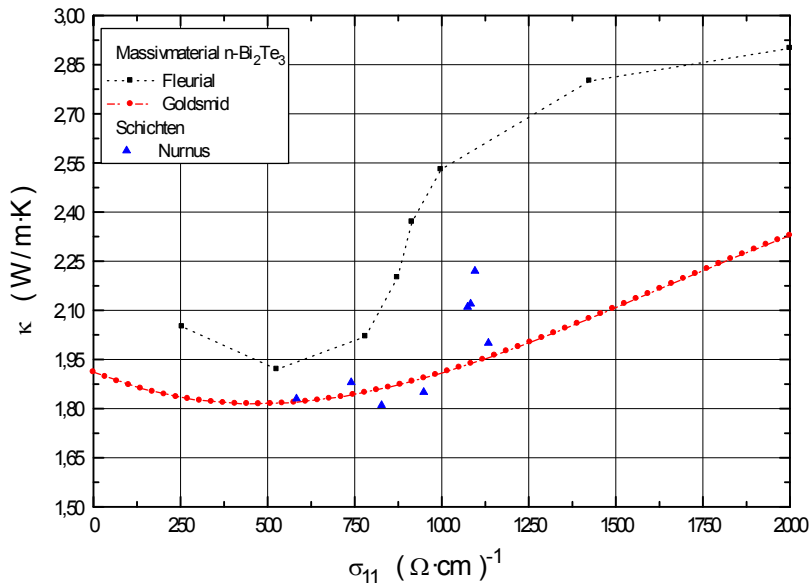


Abbildung 6.42: Wärmeleitfähigkeit von n-Bi₂Te₃-Massivmaterial [Fle88], [Gol86] und von n-Bi₂Te₃-Schichten [Nur01] als Funktion der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur.

Die beiden Kurven zeigen für die Wärmeleitfähigkeit qualitativ die gleiche Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit, unterscheiden sich aber um bis zu 30% in den Werten. Die Messungen aus [Fle88] wurden an Massivmaterial durchgeführt, die mit unterschiedlichem Tellurgehalt hergestellt wurden. Abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung ändern sich die Transporteigenschaften. Proben mit einem Tellurgehalt kleiner als 63 mol% sind p-leitend und werden mit höherem Tellurgehalt n-leitend. Die elektrische Leitfähigkeit ist im Bereich eines Tellurgehaltes von 63 mol% minimal. Aufgrund des unterschiedlichen Wärmebeitrags der Ladungsträger variiert auch die Wärmeleitfähigkeit. Für die Gitterwärmeleitfähigkeit wird ein Raumtemperaturwert von 1.7 W/m·K angegeben. Bei Raumtemperatur beträgt die MFP von n-Bi₂Te₃-

Massivmaterial ca. 1 nm. Für dünne Schichten wird aufgrund zusätzlicher Grenzflächenstreuung die Wärmeleitfähigkeit reduziert. Die an 1 μm dicken Schichten durchgeführten Messungen von Nurnus ergeben keine reduzierte Wärmeleitfähigkeit [Nur01].

Der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit im Bereich kleiner elektrischer Leitfähigkeit wird in der Literatur auf den Beitrag des bipolaren Wärmetransports zurückgeführt [Gol56], [Dev61]. Mit Einsetzen der gemischten elektrischen Leitfähigkeit entsteht ein zusätzlicher Wärmetransport. Die Ladungsträger bringen nicht nur eine höhere kinetische Energie vom warmen zum kalten Ende, sondern am kalten Ende wird auch die Rekombinationsenergie frei. In Abb.6.43 und Abb.6.44 sind der senkrecht zur trigonalen c-Achse gemessene Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit bzw. der Gitterwärmeleitfähigkeit von Bi_2Te_3 -Massivmaterial gezeigt.

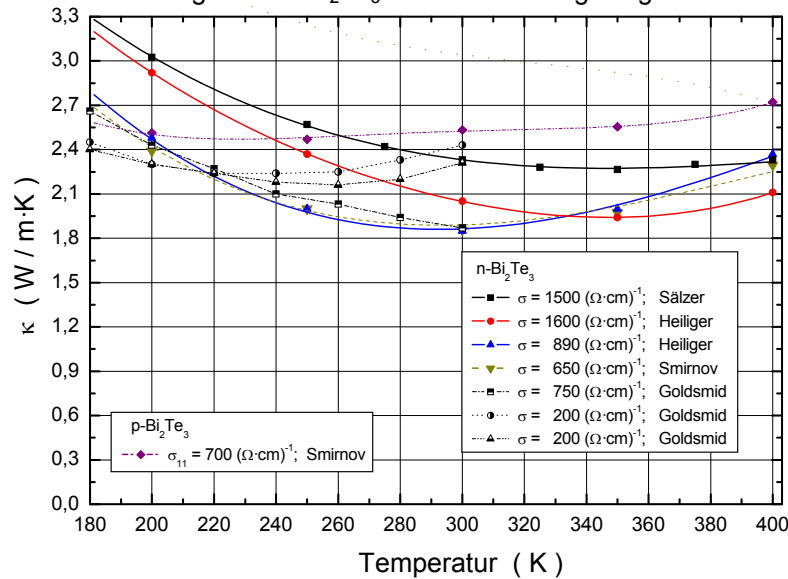


Abbildung 6.43: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur trigonalen c-Achse von Bi_2Te_3 -Massivmaterial nach Literaturwerten [Heil80], [Smi70], [Säl65], [Gol56]. Die in der Legende dargestellten Werte der elektrischen Leitfähigkeit gelten für Raumtemperatur.

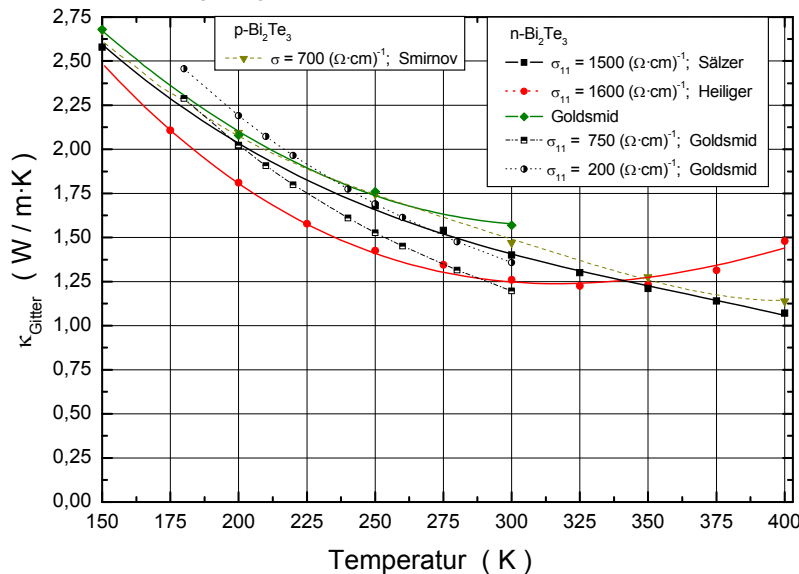


Abbildung 6.44: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit senkrecht zur trigonalen c-Achse von Bi_2Te_3 -Massivmaterial nach Literaturwerten [Heil80], [Smi70], [Säl65], [Gol56]. In der Legende ist die elektrische Leitfähigkeit für Raumtemperatur angegeben.

Bei nahezu allen Proben zeigt sich ein Temperaturbereich, in dem die Wärmeleitfähigkeit einen minimalen Wert annimmt. Mit zunehmender Temperatur führt der einsetzende bipolare Wärmetransport zu einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit. Für $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Massivmaterial ($x = 0.04$,

0.1, 0.12) mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $200 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ bis $500 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ wird eine ähnliche Temperaturabhängigkeit festgestellt. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt im Temperaturbereich (280 - 300) K mit Werten zwischen $(1.2 - 1.6) \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ihr Minimum an [Row06].

Mit der Kenntnis des elektrischen und des bipolaren Wärmebeitrags lässt sich aus der Wärmeleitfähigkeit die Gitterwärmeleitfähigkeit ermitteln. Die von Heiliger bestimmten Werte beinhalten den bipolaren Anteil, der oberhalb Raumtemperatur nicht zu vernachlässigen ist. Für den Temperaturbereich zwischen 150 K und 400 K berechnet Sälzer Werte des bipolaren Wärmetransports von bis zu $0.75 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Mit Ausnahme der Daten von Heiliger zeigt im Raumtemperaturbereich die Gitterwärmeleitfähigkeit ein nahezu lineares Temperaturverhalten. Eine geringere Gitterwärmeleitfähigkeit im Bereich von $1.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ werden an hoch dotierten Proben aufgrund verstärkter Streuung an Punktdefekten ermittelt [Smi70].

Mit der Voraussetzung der gleichen Beweglichkeit von Löchern und Elektronen lässt sich der totale Wärmebeitrag $\kappa_{\text{elek,total}}$ der Ladungsträger im Eigenleitungsbereich relativ zu κ_{elek} bestimmen [Gol56]:

$$\frac{\kappa_{\text{elek,total}}}{\kappa_{\text{elek}}} = 1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{n \cdot p}{(n+p)^2} \cdot \left(\frac{E_{\text{Gap}}}{k_B \cdot T} + 3 \right)^2 \quad (6-10.a)$$

$$\text{für } n = p \text{ gilt: } \frac{\kappa_{\text{elek,total}}}{\kappa_{\text{elek}}} = 1 + \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{E_{\text{Gap}}}{k_B \cdot T} + 3 \right)^2 \quad (6-10.b)$$

Für die in Abb.6.44 dargestellten Ergebnisse der n-leitenden Proben mit $700 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ bzw. mit $200 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ ergeben sich Raumtemperaturwerte für $\kappa_{\text{elek,total}}$, die gegenüber κ_{elek} um einen Faktor 2 bzw. 11 größer sind [Gol56].

6.4.2 Messungen an dünnen Schichten

Die untersuchten Proben sind eigendotiert. Die Transporteigenschaften wurden durch geringfügige Änderung des Tellur-Gehalts variiert [Nur01]. Aufgrund des Vorzeichenwechsels des Temperaturkoeffizienten im Raumtemperaturbereich (Kapitel 2, Abb.2.8) wurde die Wärmeleitfähigkeit unter Verwendung der Sensorschichtmethode bestimmt. Die an $1.1 \mu\text{m}$ dicken Schichten ermittelte Wärmeleitfähigkeit ist in Abb.6.45 als Funktion der Temperatur dargestellt.

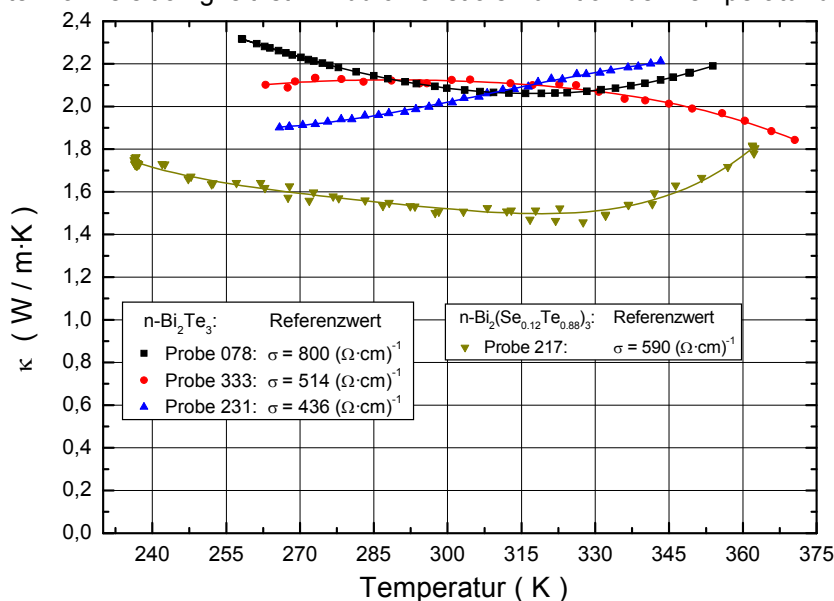


Abbildung 6.45: In-plane-Wärmeleitfähigkeit von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ - und $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schichten als Funktion der Temperatur. Die Probenbezeichnung und der Referenzwert der elektrischen Leitfähigkeit sind angegeben.

Für die Wärmeleitfähigkeit wird kein einheitliches Temperaturverhalten bestimmt. Mit Ausnahme der Probe 231 mit der geringsten elektrischen Leitfähigkeit zeigen alle Proben eine mit steigender Temperatur abnehmende Wärmeleitfähigkeit. Oberhalb 320 K nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur aufgrund des verstärkten bipolaren Wärmetransports zu. Die an der n-Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Probe gemessenen Temperaturabhängigkeit entspricht der von Massivmaterial [Row06].

Für die untersuchten Proben lässt sich keine kontinuierliche Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender elektrischer Leitfähigkeit feststellen. Die Probe 078 mit der größten elektrischen Leitfähigkeit nimmt mit einem Raumtemperaturwert von 2.1 W / m·K die Wärmeleitfähigkeit von Massivmaterial an. Für die Proben 333 und 231 mit einer (35-45)% geringeren elektrischen Leitfähigkeit liegt die Wärmeleitfähigkeit mit Raumtemperaturwerten von (2 - 2.25) W / m·K um maximal 15% über den Massivmaterialwerten. Die geringste Wärmeleitfähigkeit wird an der mit Selen substituierten Probe 217 gemessen. Mit einem Raumtemperaturwert von 1.5 W / m·K übertrifft dieser den Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Massivmaterialwert um etwa 10% und ist gegenüber den n-Bi₂Te₃-Schichten um 30% reduziert.

Die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit erfolgt nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz. Die Lorenz-Zahl wird für beide Bandmodelle mit der Annahme der Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen bestimmt. In Abb.6.46 ist der Temperaturgang der Lorenz-Zahl für die jeweilige Probe dargestellt. Aufgrund der höheren Zustandsdichte im Kane-Modell und die damit geringere Fermi-Energie ist die Lorenz-Zahl kleiner im Vergleich zur Berechnung nach dem Standardmodell.

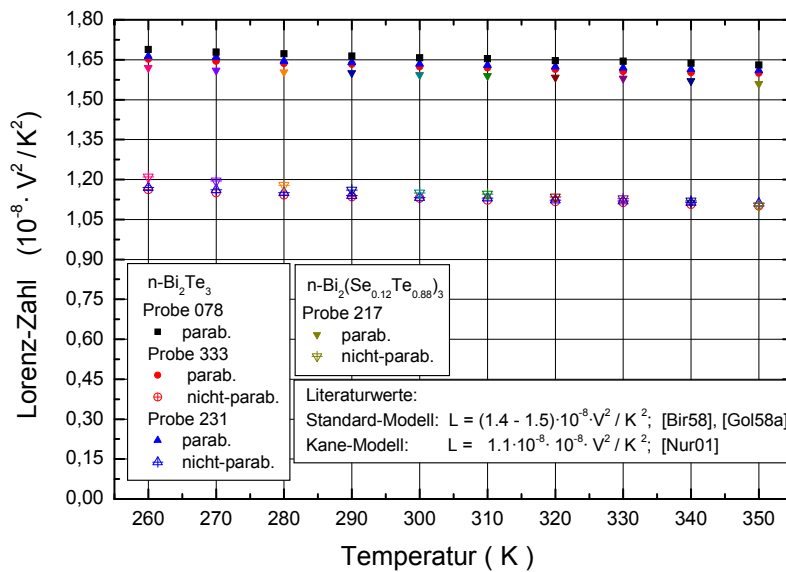


Abbildung 6.46: Temperaturgang der Lorenz-Zahl für die untersuchten n-Bi₂Te₃- bzw. n-Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Schichten. Die Berechnung erfolgt für das Standard- bzw. das Kane-Modell und die Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen.

Die berechneten Werte stimmen größenordnungsmäßig mit Literaturangaben überein. In [Kai89] wird für n-Bi₂(Se_{0.05}Te_{0.95})₃ mit einer Ladungsträgerkonzentration von 2.2·10¹⁹ cm⁻³ ein Wert von 1.52·10⁻⁸ V² / K² angegeben. Mit den Werten der Lorenz-Zahl und der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich der in Abb.6.47 dargestellte Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit und damit die Gitterwärmeleitfähigkeit κ_{Gitter+bipolar}. Für die Auswertung werden die Referenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit verwendet. Zum Vergleich ist die Gitterwärmeleitfähigkeit von n-Bi₂Te₃- und n-Bi(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Massivmaterial nach Daten aus [Gol58a], [Row06] dargestellt.

Die Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur, wie sie von Massivmaterial bekannt ist, lässt sich für alle Proben mit Ausnahme der Probe 231 über einen weiten Temperaturbereich feststellen. Abweichungen davon ergeben sich für den Temperaturbereich, in dem

der bipolare Wärmetransport beiträgt, der in der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Die Verwendung von Gl.6-10.a zur Berechnung des totalen Wärmebeitrags $\kappa_{\text{elek,total}}$ erfordert die Kenntnis der Ladungsträgerkonzentration der Elektronen und der Löcher. Die Voraussetzung, dass diese gleich sind, gilt nur für den Bereich rein intrinsischer Leitung. Die Verwendung von Gl.6-10.b außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches führt zur Überbewertung des bipolaren Anteils. Deshalb wurde Gl.6-10.a/b nicht verwendet.

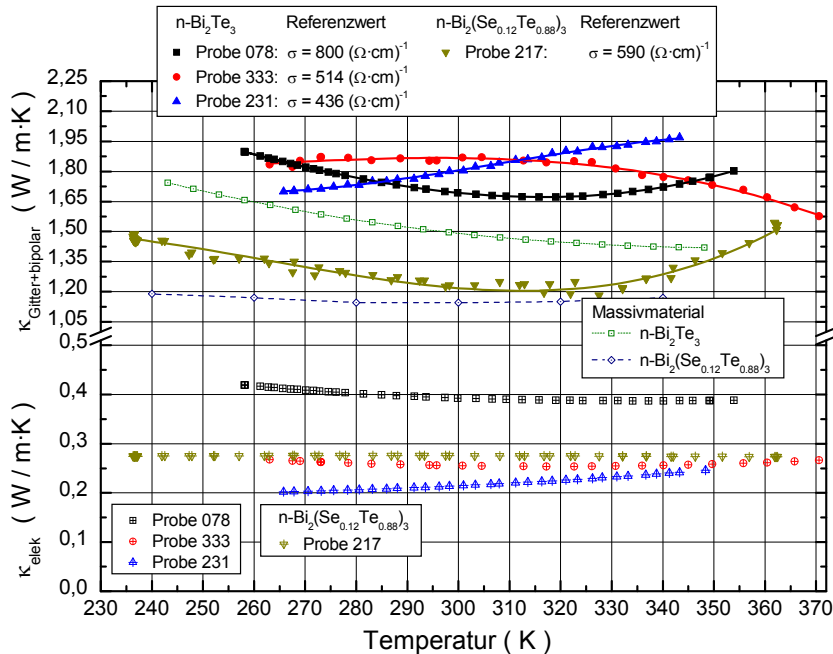


Abbildung 6.47: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit mit dem bipolaren Anteil von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ - und $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0,12}\text{Te}_{0,88})_3$ -Schichten. Die Probennummern und die Referenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit sind angegeben. Zum Vergleich sind Massivmaterialdaten [Gol58a], [Row06] dargestellt.

Eine Abschätzung der Gitterwärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung des bipolaren Anteils erfolgt, indem der Temperaturgang des spezifischen Wärmewiderstandes bis 300 K linear in den höheren Temperaturbereich fortgeführt wird. Die Ergebnisse sind in Abb.6.48 dargestellt.

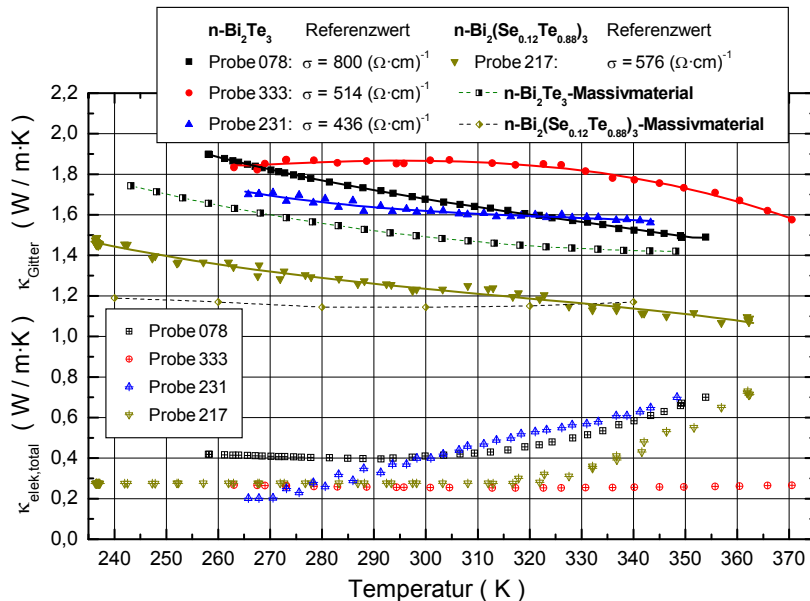


Abbildung 6.48: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit von $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ - und $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0,12}\text{Te}_{0,88})_3$ -Schichten. Zum Vergleich sind Massivmaterialdaten [Gol58a], [Row06] dargestellt.

Die aus den Sensorschichtmessungen der $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Proben ermittelte Gitterwärmeleitfähigkeit ist mit Raumtemperaturwerten von $(1.7 - 1.86) \text{ W/m}\cdot\text{K}$ um durchschnittlich 15% höher im Vergleich zu Literaturwerten der genannten Massivmaterialien von $(1.4 - 1.7) \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [Gol58a], [Bir58], [Säl65], [Fle88]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass viele Veröffentlichungen sich auf die Ergebnisse von Messungen an fremddotiertem Massivmaterial beziehen. Eine Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit aufgrund von Punktdefekten ist somit nicht auszuschließen. Messungen an eigendotiertem Massivmaterial [Fle88] ergeben für die Gitterwärmeleitfähigkeit einen Raumtemperaturwert von $1.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

Im quasi-binären Mischkristallsystem führt die Störstellenstreuung zur Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit [Row06]. Für die $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schicht 217 ist diese im Vergleich zu den $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten um mindestens 30% geringer und nimmt bei Raumtemperatur mit $1.21 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ den Massivmaterialwert an.

Die von Nurnus für Raumtemperatur bestimmte Gitterwärmeleitfähigkeit der $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten liegt im Bereich von $(1.35 - 1.57) \text{ W/m}\cdot\text{K}$ mit einem mittleren Wert von $1.42 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Für die Auswertung mit dem Kane-Modell wird ein mittlerer Wert von $1.65 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ angegeben [Nur01].

Die in dieser Arbeit durchgängig höhere Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Schichten kann mehrere Ursachen haben. Bei Verwendung der Sensorschicht wird bei Messbeginn ein Temperprozess durchgeführt. Dieser ist notwendig, damit in den nachfolgenden Messzyklen die elektrische Leitfähigkeit der Sensorschicht einen stabilen Temperaturkoeffizienten besitzt. Dieser Temperprozess kann zu veränderten Transporteigenschaften der Bi_2Te_3 -Schichten führen.

Im Rahmen der Messgenauigkeit von $\pm 20\%$ stimmen die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Schichten mit denen von Massivmaterial überein.

6.4.3 Messungen an Übergitterstrukturen

Wie in Kapitel 4 dargestellt, besitzen Übergitterstrukturen bei geeigneter Wahl der Periode - hier etwa 10 nm - bzgl. der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten ein Transportverhalten, das mit dem von Einzelschichten übereinstimmt und zu vergleichbaren Werten des Leistungsfaktors führt, Abb.4.22. Eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit, wie sie in theoretischen Abhandlungen [Bal98a] berechnet bzw. experimentell an Übergittern mit anderen Materialkompositionen nachgewiesen wird, kann somit zu einer Erhöhung der Gütezahl führen und ist für den Raumtemperaturbereich für symmetrische Übergitter auf Basis von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Verbindungen bestätigt [Nur01]. Im Weiteren werden Messungen an zwei Übergittern dieser Materialzusammensetzung gezeigt.

Die Periode der untersuchten symmetrischen Übergitter $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{0.08}\text{Te}_{0.92})_3$ -SL 247 und $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.06}\text{Te}_{0.94})_3 / \text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -SL 340 hat einen Wert von 20 nm bzw. 12 nm . Der Raumtemperaturwert der Ladungsträgerkonzentration ist $2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $4.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Trotz der um fast einen Faktor 2 kleineren Periode ist mit einem Raumtemperaturwert von $93 (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ die Ladungsträgerbeweglichkeit der SL 340 um max. 17% geringer gegenüber der SL 247.

Der Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit der SL 247 zeigt im Raumtemperaturbereich ein Minimum, (Kapitel 2, Abb.2.8). Für die mit Direktkontakten durchgeführte Messung lässt sich die Wärmeleitfähigkeit nur unterhalb 280 K bestimmen mit Werten zwischen $(1.3 - 1.45) \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Der in Abb.6.49 dargestellte Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit dieses Übergitters wurde unter Verwendung einer Sensorschicht bestimmt. Auch die Wärmeleitfähigkeit der SL 340 wurde mit beiden Messmethoden ermittelt und ist in Kapitel 2 erläutert.

Für beide Übergitter lässt sich eine ähnliche Temperaturabhängigkeit erkennen. Die Wärmeleitfähigkeit der SL 340, bei der im Vergleich zur SL 247 die Bi_2Te_3 -Lagen durch $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.06}\text{Te}_{0.94})_3$ -Lagen ersetzt sind, ist bis in den Raumtemperaturbereich ähnlich dem der $n\text{-Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ -Schicht 217. Für diesen Temperaturbereich zeigen beide Übergitter nur eine geringe Änderung der Wärmeleitfähigkeit, die oberhalb 320 K mit ansteigenden Werten das für $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ charakteristische Verhalten annimmt. Im Raumtemperaturbereich ergeben die an den Schichten ermittelten Ergebnisse beim Übergang von Bi_2Te_3 zu $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})_3$ aufgrund der verstärkten

Streuung an Störstellen eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit von ca. 30%. Auch bei den Übergittern führt der Beitrag der quasi-binären Materialkomponente zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit. Trotz der kleineren Periode und eines größeren mittleren Selengehalts von 9 at% wird für die SL 340 eine um 20% höhere Wärmeleitfähigkeit relativ zur SL 247 gemessen. Für $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.09}\text{Te}_{0.91})_3$ -Massivmaterial lässt sich mit Gl.4-8 unter Berücksichtigung eines Ladungsträgerbeitrags eine Wärmeleitfähigkeit von $1.65 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ abschätzen. Gegenüber der n- Bi_2Te_3 -Schicht 078 mit geringfügig größerer elektrischer Leitfähigkeit ist die Wärmeleitfähigkeit dieses Übergitters um (10 - 24)% reduziert. Im Vergleich zu $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ -Massivmaterial bzw. den Bi_2Te_3 -Schichten ist die Wärmeleitfähigkeit der SL 247 um 19% bzw. um mindestens 40% reduziert.

Von Nurnus wird für die SL 340 ein Raumtemperaturwert von $1.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ gemessen.

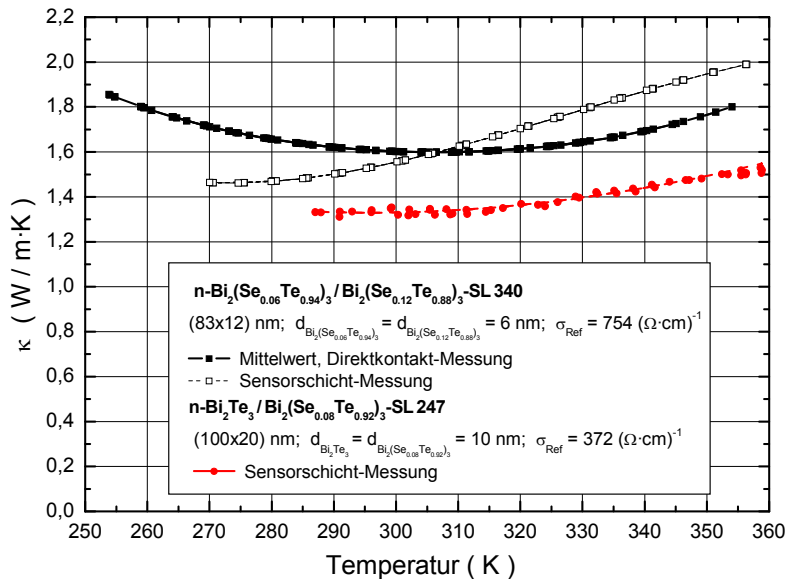


Abbildung 6.49: Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit von zwei Übergitterstrukturen der in der Legende angegebenen Zusammensetzung. Das Messverfahren, die Dimensionierung der Übergitterstrukturen sowie die Referenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit [Nur01] sind angegeben.

Im Bereich von 200 K bis 300 K ist die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in den Übergittern mit $\mu \sim T^{-1.4}$ größer gegenüber der von äquivalenten quasi-binären Schichten, aber kleiner im Vergleich zu den Bi_2Te_3 -Schichten mit $\mu \sim T^{-1.8}$, Abb.4.10. Die geringere Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit der Übergitter lässt sich näherungsweise mit dem Stapelmodell durch die der Einzelschichten beschreiben und mit der in den $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Lagen zusätzlich auftretenden Punktdefektstreuung erklären [Nur01]. Mit dem Standardmodell und für rein akustische Ladungsträgerstreuung erhält man für die Lorenz-Zahl Werte von $(1.6 - 1.7) \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$. Berücksichtigt man die Punktdefektstreuung und setzt einen größeren Streuparameterwert von $p = 0$ an, ergeben sich Werte von $(1.9 - 2) \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$. Der mit diesen Werten berechnete Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit und die damit ermittelte Gitterwärmeleitfähigkeit sind in Abb.6.50 dargestellt.

Mit steigender Temperatur nimmt die Gitterwärmeleitfähigkeit beider Übergitter ab bzw. ändert sich nur geringfügig. Das Ansteigen im höheren Temperaturbereich lässt sich auf den bipolaren Wärmeanteil zurückführen, der in der Berechnung nicht berücksichtigt wird. Trotz des höheren Selengehalts und der kleineren Periode ist die Gitterwärmeleitfähigkeit der SL 340 über den gesamten Temperaturbereich geringfügig größer bzw. vergleichbar mit der SL 247. Der mit Gl.4-8 für die jeweilige homogene Verbindung berechnete Raumtemperaturwert ist mit $1.21 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ und $1.44 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ um (10 - 20)% größer relativ zu den Werten der Übergitter.

Die an symmetrischen AlAs/GaAs-Übergittern ermittelte Erhöhung der Gitterwärmeleitfähigkeit über die von homogenen Verbindungen [Yao87] kann hier nicht festgestellt werden, was mit den Ergebnissen von Nurnus entspricht. Die unter Verwendung der Gitterwärmeleitfähigkeit der

Bi₂Te₃-Probe 078, der Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Probe 217 und der für x = 4 at% bzw. 8 at% nach Gl.4-8 bestimmten Werte durchgeführten Stapelmodellberechnungen zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Messauswertungen. Die Vernachlässigung der Grenzflächenstreuung im Stapelmodell erklärt die größeren Werte der berechneten Gitterwärmeleitfähigkeit.

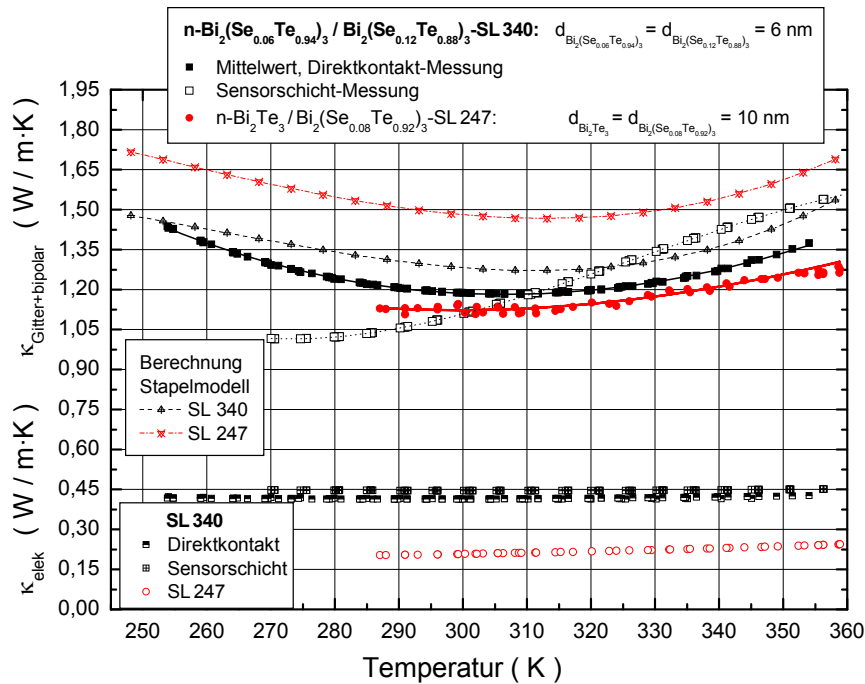


Abbildung 6.50: Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit und des Ladungsträgerbeitrags für zwei symmetrische Übergitter der in der Legende angegebenen Zusammensetzung.

Der von Nurnus ermittelte Raumtemperaturwert der Gitterwärmeleitfähigkeit der SL 340 ist mit $1.07 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ um 11% kleiner. Der für ein n-Bi₂Te₃ / Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Übergitter mit einer Periode von 20 nm angegebene Raumtemperaturwert von $1.12 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [Nur01] ist geringfügig höher und stimmt mit dem in dieser Arbeit für die SL 247 bestimmten Wert überein.

Im Gegensatz zu der hier durchgeführten Berechnung des Ladungsträgerbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit verwendet Nurnus das Kane-Modell und die Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen was zu kleineren Werten führt. Für die SL 340 wird ein Ladungsträgerbeitrag von $0.33 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ angegeben [Nur01].

Die aus Messungen an Schichten und symmetrischen Übergittern ermittelte Gitterwärmeleitfähigkeit ist in Abb.6.51 den Modellberechnungen einer freitragenden Bi₂Te₃-QW-Schicht [Bal98a] gegenübergestellt. Die Berechnungen ergeben eine mit abnehmender Schichtdicke schwächer ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und eine verstärkte Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit. Für Bi₂Te₃-Massivmaterial wird ein Raumtemperaturwert von $1.75 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ berechnet. Eine Verringerung der Dicke auf 50 nm führt zu einer Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit um 25%. Eine 20 nm dicke QW-Schicht besitzt eine Gitterwärmeleitfähigkeit die 40% des Massivmaterialwertes entspricht. Eine weitere Halbierung der Schichtdicke führt zu einer zusätzlichen Reduzierung um 50%.

Der aus Messungen ermittelte Temperaturgang der Gitterwärmeleitfähigkeit der Bi₂Te₃-Schicht 078 entspricht der Modellberechnung für Massivmaterial. Die Gitterwärmeleitfähigkeit der SL 340 mit einer Periode von 12 nm stimmt mit einer max. Abweichung von 10% über einen weiten Temperaturbereich mit dem für eine 50 nm dicke Schicht berechneten Temperaturgang überein. Aufgrund des reduzierten Beitrags der quasi-binären Materialschicht und der kleineren Periode erwartet man für das Übergitter eine geringere Gitterwärmeleitfähigkeit. Die Gitterwärmeleitfähig-

keit der SL 247 mit einer Periode von 20 nm ist um einen Faktor 2 größer als die Berechnung für eine 20 nm dicke Schicht. Ein dazu qualitativ gleiches Verhalten lässt sich für die Auswertungen aus [Nur01] feststellen. Bei vergleichbaren Werten von Periode und Schichtdicke sind die experimentell ermittelten Ergebnisse der Übergitter größer als die Berechnungen.

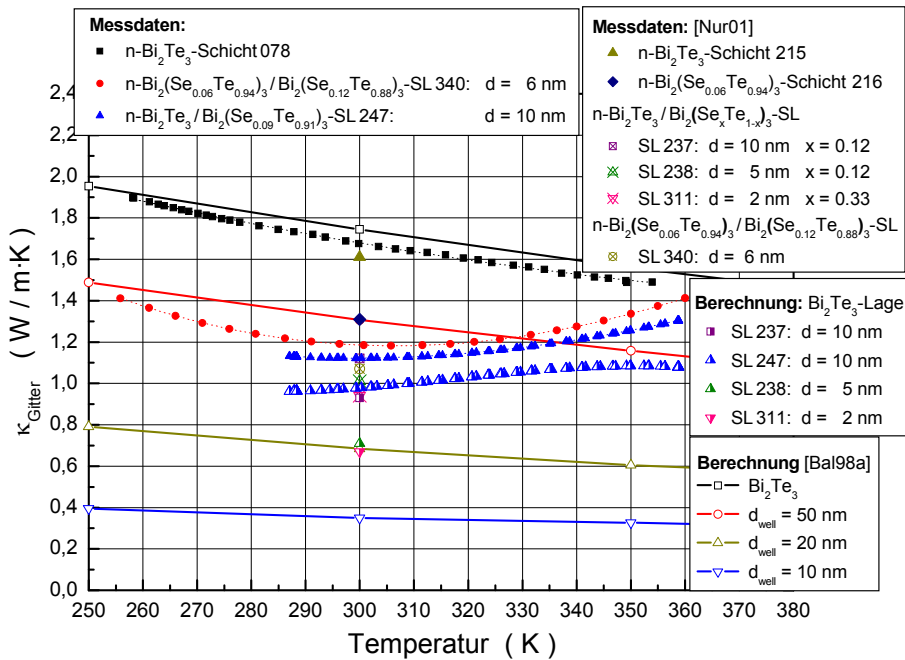


Abbildung 6.51: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Gitterwärmeleitfähigkeit von Schichten und symmetrischen Übergittern der Materialien Bi₂Te₃ und Bi₂(Se_{1-x}Te_x)₃ mit Modellberechnungen für eine freitragende Bi₂Te₃-Schicht der Dicke d aus [Bal98a]. Zum Vergleich ist die aus der Gitterwärmeleitfähigkeit des SL 247 unter Verwendung des Stapelmodells berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit einer Bi₂Te₃-Lage dargestellt. Die Lagendicke d ist angegeben und entspricht einer halben Periode.

Die Gitterwärmeleitfähigkeit von Bi₂(Se_{1-x}Te_x)₃ mit einem Selengehalt von (6 - 12) at% ist im Vergleich zu Bi₂Te₃ um mindestens 20% reduziert. Vernachlässigt man aufgrund der entsprechenden Reduzierung der MFP die Grenzflächenstreuung in den Bi₂(Se_{1-x}Te_x)₃-Lagen und setzt Massivmaterialverhalten voraus, lässt sich mit dem Stapelmodell aus dem gemessenen Temperaturgang eines Übergitters die Gitterwärmeleitfähigkeit seiner Bi₂Te₃-Lagen berechnen. Zur Berechnung werden die mit Gl.4-8 ermittelten Werte bzw. die der Bi₂(Se_{0.12}Te_{0.88})₃-Probe 217 verwendet. Die damit für verschieden dicke Bi₂Te₃-Lagen bestimmten Raumtemperaturwerte der Gitterwärmeleitfähigkeit sind ebenfalls größer als die entsprechende Modellberechnung. Der für eine 10 nm dicke Bi₂Te₃-Lage der SL 247 berechnete Temperaturgang ergibt eine mit abnehmender Temperatur fallende Gitterwärmeleitfähigkeit. Der Raumtemperaturwert weicht nur minimal von dem Wert ab, der für die 10 nm dicken Bi₂Te₃-Lage der SL 237 bestimmt wird.

Die mit den experimentell bestimmten Transportgrößen berechnete Gütezahl der Schichten und Übergitter ist in Kapitel 4.4.1 dargestellt.

Zusammenfassung

Die V-VI-Verbundhalbleiter $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ zeichnen sich durch optimale thermoelektrische Eigenschaften im Raumtemperaturbereich aus. Die IV-VI-Verbundhalbleiter $\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_x\text{Te}$ gehören im Temperaturbereich um 600 K zu den thermoelektrischen Materialien mit der höchsten Effizienz. Die auf Basis dieser Standardmaterialien bzw. mit Sr substituierten Materialkomposition hergestellten Schichten und Stapelstrukturen wurden bzgl. ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Die Transportmessungen an den epitaktisch auf $(111)\text{BaF}_2$ gewachsenen Schichten erfolgt senkrecht zur Wachstumsrichtung. Die ermittelten Ergebnisse beschreiben die in-plane-Transporteigenschaft.

Die Verwendung des Nichtleiters BaF_2 als Substrat ermöglichte die direkte Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten der aufgewachsenen Schicht. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Substrats erforderte die Messung der Wärmeleitfähigkeit an der vom Substrat abgelösten Schicht. Diese erfolgte an freischwebend aufgespannten Schichten. Die dazu notwendige Präparation wurde durch Verwendung von mikrostrukturierten Si-Wärmesenken und Masken zur Schichtkontaktierung verbessert. Doppelwärmesenken unterschiedlicher Geometrie für identische Schichten ermöglichten die Bestimmung der Strahlungsverluste und damit des Emissionsvermögens. Durch Einkoppeln eines definierten Heizstromes (Direktkontaktierung) wurde die Wärmeleitfähigkeit aus der entsprechenden Änderung des elektrischen Schichtwiderstandes ermittelt. Im untersuchten Bereich (250 K - 370 K) zeigt der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ -Schichten einen Vorzeichenwechsel. Deshalb konnte die Wärmeleitfähigkeit von Schichten dieser Materialklasse nur durch Verwendung eines Sensorschichtsystems gemessen werden.

Die Verifizierung der Messmethoden und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erfolgte an mehreren Schichten. Im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 15\%$ für Direktkontaktierung, $\pm 20\%$ für Sensorschichtsystem) ergeben beide Methoden übereinstimmende Ergebnisse. Zu erwähnen ist die Diskrepanz von verringerter elektrischer Leitfähigkeit und erhöhter Wärmeleitfähigkeit bei einigen mit Direktkontaktierung durchgeführten Messungen. Um einen möglichen Einfluss des Kontaktmaterials auf die Schichteigenschaften zu minimieren, sind Diffusionsbarrieren zu verwenden. Mit den vorgestellten Messmethoden konnte erstmals die in-plane-Wärmeleitfähigkeit von freitragenden MQW- und Übergitterstrukturen der betrachteten Materialsysteme gemessen werden.

Zur Interpretation der Messergebnisse der MQW-Strukturen wurde die theoretische Arbeit von Hicks für beliebigen Streuparameter verallgemeinert und auf die Berechnungen von Casian zurückgegriffen. Alle notwendigen Rechenprogramme, auch die zur Modellierung der Wärmeleitfähigkeit, wurden in Turbo-Pascal geschrieben.

Der an 2-4 μm dicken PbTe und PbSe-Schichten ermittelte Leistungsfaktor erreicht für Raumtemperatur Massivmaterialwerte und zeigt die gleiche Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Die Maximalwerte von $35 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ bzw. $22 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ stellen sich bei einer Ladungsträgerkonzentration im Bereich von $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ein. Die durch Auswertung der Transportgrößen der n-PbTe-Schichten ermittelte mittlere freie Weglänge der Ladungsträger ist ca. 12 nm für Raumtemperatur. Für das in den MQW-Strukturen als Barrierenschichtmaterial verwendete $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Te}$ nimmt der Leistungsfaktor im Ladungsträgerkonzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ einen Raumtemperaturwert von max. $3 \mu\text{W} / \text{cm} \cdot \text{K}^2$ an. Im Vergleich zu PbTe ist die Ladungsträgerbeweglichkeit um bis zu einen Faktor 8 geringer, der Seebeck-Koeffizient ist um maximal 20% größer. Die an PbTe- und PbSe-Schichten ermittelte Wärmeleitfähigkeit besitzt die bei Massivmaterial bekannte Temperaturabhängigkeit und vergleichbare Werte. Die mittlere freie Phononenwellenlänge entspricht der von Massivmaterial, für die n-PbTe-Schichten liegt der Raumtemperaturwert bei ca. 7 nm.

Die an unterschiedlich dotierten $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{Se}$ -Schichten gemessene Wärmeleitfähigkeit ist im Vergleich zu den PbSe -Schichten um durchschnittlich 40% geringer. Für die Gitterwärmeleitfähigkeit wird eine ähnliche Reduzierung bestimmt. Auch für eine $n\text{-Pb}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Te}$ -Schicht lässt sich relativ zu den Ergebnissen der $n\text{-PbTe}$ -Schichten eine um ca. 40% geringere Gitterwärmeleitfähigkeit feststellen.

Mit Raumtemperaturwerten von $Z \cdot T \approx 0.32$ ist die Güteziffer der $n\text{-PbTe}$ -Schichten um ca. 20% geringer im Vergleich zum Maximalwert von Massivmaterial. Die an $n\text{-PbSe}$ -Schichten ermittelte Güteziffer mit Raumtemperaturwerten von $Z \cdot T \approx 0.25$ ist um ca. 30% geringer als der maximale Massivmaterialwert von 0.37. Der größere Leistungsfaktor und die reduzierte Wärmeleitfähigkeit der $p\text{-PbSe}$ -Schichten führt zu Raumtemperaturwerten der Güteziffer von maximal $Z \cdot T \approx 0.39$. Auch für die $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{Se}$ -Schichten lassen sich aufgrund der stark reduzierten Wärmeleitfähigkeit für die Güteziffer Werte erreichen, die die von PbSe übertreffen.

Für well- und barriere-dotierte $n\text{-PbTe} / \text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ -MQW-Strukturen mit Wellschichten dünner als 3 nm wird gegenüber $n\text{-PbTe}$ -Massivmaterial bei gleichem Ladungsträgerkonzentrationswert ($n_{2D} = n$) ein um den Faktor 1.4 bis 2 größerer Seebeck-Koeffizient erreicht. Die Erhöhung für niedrige Wellschichtdicken stimmt mit theoretischen Berechnungen überein und lässt sich durch die stärkere Besetzung des Grundzustandes der obigen Subbandstruktur erklären. Mit abnehmender Wellschichtdicke nimmt die Größe $n_{2D} \cdot S_{2D}$ kontinuierlich zu und übertrifft für Wellschichten kleiner 3 nm den entsprechenden Massivmaterialwert um einen Faktor 3 bis 5. Jedoch bewirkt die drastische Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit, dass nur für barriere-dotierte Strukturen der 2D-Leistungsfaktor den Wert von Massivmaterial ($35 \mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$) erreicht bzw. für sehr dünne Wellschichten (≤ 3 nm) mit hoher 2D-Ladungsträgerkonzentration diesen um fast einen Faktor 2 übertrifft. In keiner der betrachteten theoretischen Arbeiten wird die signifikante Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit unterhalb 5 nm vorhergesagt und für den 2D-Leistungsfaktor wird ein mit abnehmender Wellschichtdicke kontinuierlicher Anstieg bestimmt. Die nach dem Modell von Fuchs berechnete Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch Grenzflächenstreuung zeigt eine gute Übereinstimmung mit der an den MQW-Strukturen ermittelten Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Wellschichtdicke.

Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit Reduzierung der Wellschichtdicke ab und ist im Vergleich zu PbTe -Massivmaterial um bis zu 45% reduziert. Für Strukturen mit dünnen Wellschichten von ca. 2 nm führt dies zu 2D-Güteziffern mit Raumtemperaturwerten von $Z_{2D} \cdot T = 0.73$ und 0.5. Von Dresselhaus wurde ein Wert von 1.2 vorhergesagt. Eine bessere Übereinstimmung lässt sich mit den Berechnungen von Sur feststellen, die für diese Strukturen und 2D-Ladungsträgerkonzentrationen Werte zwischen 0.7 und 0.85 ergeben. Die sehr geringe Ladungsträgerbeweglichkeit und die Berücksichtigung der Gesamtdicke in der Bestimmung der 3D-Güteziffer führen zu Raumtemperaturwerten für $Z_{3D} \cdot T$ kleiner 0.1.

Von allen untersuchten Übergittern zeigen nur die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit der MQW-Strukturen eine Diskrepanz zu den Stapelmodellberechnungen. Die Erhöhung der experimentell ermittelten Ergebnisse lässt sich nur auf eine größere Wärmeleitfähigkeit des Barrierenschichtmaterials ($> 1.5 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$) und / oder einen höheren Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit zurückführen. Berücksichtigt man in der Auswertung einen höheren Ladungsträgerbeitrag, lässt sich die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch Grenzflächenstreuung erklären. Zur eindeutigen Klärung dieses Sachverhalts sind weitere detaillierte Untersuchungen notwendig.

Ein weiteres Konzept zur Erhöhung der Güteziffer beruht auf der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig optimalen elektrischen Transporteigenschaften in Übergitterstrukturen. Eine Minimierung der ternären Materialschichtbereiche und eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit der Gesamtstruktur kann bei Verwendung von Materialien mit unterschiedlicher Gitterdynamik erreicht werden. Dazu wurden Übergitter ohne Ausbildung eines Ladungsträger-Confinements mit 2 nm dicken $\text{PbSe}_{0.20}\text{Te}_{0.80}$ - bzw. $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Te}$ - und verschiedenen dicken PbTe -

Schichtlagen bei optimaler Ladungsträgerkonzentration $(5-7) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ untersucht. Im Vergleich zu den an PbTe-Schichten ermittelten Ergebnissen ist die Ladungsträgerbeweglichkeit um durchschnittlich 25% reduziert. Nur für kleinere Perioden zeigen die mit Strontium hergestellten Übergitter eine stärkere Reduzierung von 35%.

Mit Raumtemperaturwerten des Seebeck-Koeffizienten von $-160 \mu\text{V}/\text{K}$ wird ein maximaler Leistungsfaktor von $21 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ für die mit Strontium, bzw. $27 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ für die mit Selen hergestellten Übergitter erreicht. Dies entspricht einer Verringerung von ca. 35% bzw. ca. 20% relativ zu dem an n-PbTe-Schichten bestimmten Wert. Der Leistungsfaktor der p-PbTe / PbSe_{0.20}Te_{0.80}-Übergitter erreicht mit fast $24 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ den an p-PbTe-Schichten ermittelten Maximalwert.

Die Wärmeleitfähigkeit dieser Übergitter ist durch eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit geprägt und mit Raumtemperaturwerten von $(1.8-2.2) \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ um bis zu 40% geringer. Für die PbTe / PbSe_{0.20}Te_{0.80}-Strukturen lassen sich damit Raumtemperaturwerte für $Z_{3D}\cdot T$ im Bereich von 0.45 erzielen.

Alternativ zu den verwendeten ternären Materialkompositionen in Übergitterstrukturen können auch durch hoch dotierte Schichtbereiche die Transporteigenschaften modifiziert werden. Der an p-PbTe-Dotierübergittern bestimmte Leistungsfaktor erreicht die an homogen dotierten p-PbTe-Schichten ermittelten Werte und übertrifft die von Massivmaterial um bis zu 38%. Die in-plane-Wärmeleitfähigkeit einer Struktur mit 0.55 nm dicken hoch dotierten und 5 nm undotierten Schichtbereichen ist gegenüber Massivmaterial um wenigstens 20% reduziert und führt zu einer Gütezahl von $Z_{3D}\cdot T = 0.27$ bei Raumtemperatur.

Im Gegensatz zu den MQW-Strukturen, bei denen das Ladungsträger-Confinement die elektrischen Eigenschaften beeinflusst und damit der 2D-Leistungsfaktor zu optimieren ist, zeigen die an den Übergittern und Dotierübergittern gewonnenen Ergebnisse, dass bei moderat reduziertem Leistungsfaktor durch eine entsprechend große Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit die Gütezahl den Massivmaterialwert übertreffen kann. Dies lässt den Schluss zu, dass zum Erreichen einer höheren Gütezahl in Übergittern anstatt der Ausbildung eines Ladungsträger-Confinements vielmehr die Materialkomposition und Schichtanordnung dahingehend zu optimieren sind, dass die Wärmeleitfähigkeit minimiert und gleichzeitig der Leistungsfaktor möglichst wenig verschlechtert wird.

Bei Werten von $Z_{3D}\cdot T \approx 0.85$ gehören die Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃-Verbindungen zu den thermoelektrischen Materialien mit der höchsten Gütezahl im Raumtemperaturbereich. Für die untersuchten epitaktisch auf BaF₂ gewachsenen (111)-orientierten n-Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃-Schichten wurden die in-plane-Transporteigenschaften bestimmt. Die Schichtdicke beträgt $(1-1.5) \mu\text{m}$. Die Streuung der Ladungsträger an akustischen Gitterschwingungen wird als dominanter Streumechanismus festgestellt. Für den Seebeck-Koeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit werden die Massivmaterialwerte erreicht. Demgegenüber wird eine um ca. 25% geringere elektrische Leitfähigkeit gemessen, was sich in reduzierten Raumtemperaturwerten der Gütezahl von maximal $Z_{3D}\cdot T = 0.6$ widerspiegelt. Auch die reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit der n-Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃-Proben bewirkt, dass die Gütezahl mit Raumtemperaturwerten von 0.4-0.5 geringer wird im Vergleich zu Massivmaterial. Eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit aufgrund möglicher Grenzflächenstreuung wird nicht festgestellt.

Zur möglichen Erhöhung der Gütezahl in Übergitterstrukturen wurden die Transporteigenschaften symmetrischer n-Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃/Bi₂(Se_xTe_{1-x})₃-Übergitter bestimmt. Der Leistungsfaktor zeigt eine ähnliche Temperaturcharakteristik wie der mit dem Stapelmodell berechnete Verlauf. Die Messwerte übertreffen die berechneten Werte teilweise um bis zu 20% und erreichen die an n-Bi₂Te₃-Schichten ermittelten Werte. Die Wärmeleitfähigkeit von Strukturen mit Perioden von 10 nm und 6 nm ist geringer als die äquivalenter homogener Legierungen, was sich durch eine zusätzliche Reduzierung aufgrund von Grenzflächenstreuung erklären lässt. Für die Gütezahl lassen sich mit Raumtemperaturwerten von bis $Z\cdot T \approx 0.75$ die Werte von n-Bi₂Te₃-Massivmaterial (bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit) erreichen bzw. übertreffen.

Auch wenn für diese Materialklasse keine MQW-Strukturen hergestellt werden konnten, zeigen die Ergebnisse, dass mit miniaturisierten Strukturen die Massivmaterialwerte übertroffen werden können. Die hier verwendeten Materialkompositionen waren eigendotiert, der Einfluss von Fremddotierung ist noch zu untersuchen.

Literaturverzeichnis:

- [Alb95] 'Surface ripples, crosshatch pattern and dislocation formation: cooperating mechanisms in lattice mismatch relation',
M. Albrecht, S. Christiansen, Appl. Phys. Lett. 67, 1995, pp.1232 - 1234
- [Ale75] 'Thermal conductivity (80 K - 300 K) of pseudobinary solid solutions based on n-type PbTe',
G.T. Alekseeva, B.A. Efimova, Yu.A. Logachev, Sov. Phys. Semicond., Vol.9, No.1, 1975,
pp.83 - 84
- [All58] 'Mobility of electrons and holes in PbS, PbSe and PbTe between room temperatures and 4.2 K',
R. Allgaier, W. Scanlon, Phys. Rev., Vol.111, No.4, 1958, pp.1029 - 1037
- [Ant07] 'Klimawandel und die Finanzwirtschaft',
M. Anthony, Allianz SE, 2007, www.allianz.com/klima
- [Bal98] 'Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well',
A. Balandin, K.L. Wang, Phys. Rev. B, Vol.58, No.3, 1998, pp.1544 - 1549
- [Bal98a] 'Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells',
A. Balandin, K.L. Wang, J. Appl. Phys., Vol.84, No.11, 1998, pp.6149 - 6153
- [Ban64] 'The Bi₂Se-Bi₂Te System',
V.F. Bankina, N. Kh. Abrikosov, Russian Jour. Inorganic Chem. 9 (9), 1964, pp.509 - 512
- [Ban95] 'Electron relaxation times due to the deformation-potential interaction of electrons with confined acoustic phonons in a free standing quantum well',
N. Bannov, V. Aristov, V. Mitin, Phys. Rev. B, Vol.51, No.15, 1995, pp.9930 - 9942
- [Bar78] 'Study of zone-folding effects on phonons in alternating monolayers of GaAs-AlAs',
A.S. Barker, J.L. Merz, A.C. Gossard, Phys. Rev. B, Vol.17, No.8, 1978, pp.3181 - 3196
- [Bha85] 'Electronic contribution to the thermal conductivity of narrow band gap semiconductors effect of non-parabolicity of bands',
C.M. Bhandari, D.M. Rowe, J. Phys. D: Appl. Phys. 18, 1985, pp.873 - 884
- [Bha85a] 'Electronic thermal transport in narrow band gap semiconductors',
C.M. Bhandari, D.M. Rowe, High Temperatures-High Pressures, Vol.17, 1985, pp.97 - 102
- [Ben06] 'Space nuclear power: Opening the final frontier', Gary L. Bennett, 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), San Diego, California, 2006
- [Ber70] L. Bernick, L. Kleinmann, Solid State Commun. 8, 1970, pp.569
- [Ber76] 'Thermal conduction in solids',
R. Berman, Clarendon Press, Oxford, 1976, ISBN: 0-19-851429-8
- [Bey00] 'Thermoelectric properties of epitaxial PbSr(Se,Te)-based low dimensional structures',
H. Beyer, J. Nurnus, H. Böttner, A. Lambrecht, MRS Proc. 626, ISBN 1-55899-534-X
- [Bey01] 'Thermoelektrische Effektivität von IV-VI Mehrfach-Quantentrog- und Übergitter-Systemen',
H. Beyer, Dissertation, Johannes Kepler Universität Linz, 2001
- [Bir58] 'Untersuchung der intermetallischen Verbindung Bi₂Te₃ sowie der festen Lösungen Bi_{2-x}Sb_xTe₃ und Bi₂Te_{3-x}Se_x hinsichtlich ihrer Eignung als Material für Halbleiter-Thermoelemente',
U. Birkholz, Zeitschrift für Naturforschung, Band 13, 1958, pp.780 - 792
- [Bir62] 'Der Einfluß von Halogendotierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften des Systems Bi₂Te_{1-x}Se_x',
U. Birkholz, G. Haacke, Zeitschrift für Naturforschung, Band 17, 1962, pp.161
- [Bit99] 'Messung der Thermokraft an dünnen Halbleiterschichten',
C. Bitz, Diplomarbeit, Fachhochschule Offenburg, 1999

- [Bor02] 'Thermal conductivity of $\text{AlAs}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$ and $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$ alloys and $(\text{AlAs})_1 / (\text{AlSb})_{11}$ digital-alloy superlattices',
T. Borca-Tascius, D.W. Song, J. Appl. Phys., Vol.92, No.9, 2002, pp.4994 - 4998
- [Bro95] 'Effect of superlattice structure on the thermoelectric figure of merit',
D.A. Broido, T.L. Reinicke; Phys. Rev. B; Vol.51, No.19, 1995
- [Bro97] 'Thermoelectric transport in quantum well superlattices',
D.A. Broido, T.L. Reinicke; Appl. Phys. Lett. 70 (21), 1997, pp.2834 - 2836
- [Bro00] 'Thermoelectric power factor in superlattice systems',
D.A. Broido, T.L. Reinicke, Appl. Phys. Lett., Vol.77, No.5, 1997, pp.705 - 707
- [Cah90] 'Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: 3ω method',
D. Cahill, Rev. Sci. Instrum. 61 (2), 1990, pp.802 - 808
- [Cah03] 'Nanoscale thermal transport', D. Cahill, W. Ford, K. Goodson, G. Mahan, A. Majumdar,
H. Maris, R. Merlin, J. Appl. Phys, Vol.93, No.2, 2003, pp.793 - 818
- [Cal59] 'Model for lattice conductivity at low temperature',
J. Callaway, Phys. Rev., Vol.113, No.4, 1959, pp.1046 - 1051
- [Cap99] 'Thermal conductivity of GaAs / AlAs superlattices',
W.S Capinski, M. Cardona, D.S. Katzer, H.J. Maris, Physica B 263 - 264, 1999, pp.530 - 532
- [Cas38] 'Note on the conduction of heat in crystals',
H.B.G. Casimir, Physica 5, No.6, 1938, pp.495 - 500
- [Cas98] 'Electronic states and fermi level in multivalley $\text{PbTe} / \text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ quantum wells',
A. Casian, Z. Dashevsky, H. Scherrer; Journal of Thermoelectric, No.3, 1998
- [Cas98a] 'Potential thermoelectric properties of $\text{PbTe} / \text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ quantum wells',
A. Casian, Z. Dashevsky, V. Kanter, Proc.17th ICT, Nagoya, Japan, 1998, pp.51 - 54
- [Cas00] 'Thermoelectric properties of n-type $\text{PbTe} / \text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ quantum wells',
A.Casian, I. Sur, H. Scherrer, Phys. Rev. B, Vol.61, No.23, 2000, pp.15965 - 15974
- [Cay70] 'Anisotropy of the constant energy surface in n-type Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 from galvanomagnetic coefficients', L. P. Caywood, G. R. Millere, Phys. Rev. B 2(8), 1970, pp.3209 - 3220
- [Cha59] 'The thermoelectric figure of merit and its relationship to thermoelectric generators',
R.P. Chasmar, R.J. Stratton, Journal of Electronics and Control, 7, 1959, pp.52 - 72
- [Cha66] 'The Hall and Seebeck effects in nonstoichiometric bismuth telluride',
C. H. Champness, A. L. Kipling, Canadian Journal of Phys. Vol.44, 1966, pp.769 - 788
- [Che89] 'Handbook of solid state lasers',
edited by P.K. Cheo, Marcel Dekker INC., 1989, ISBN: 0-8247-7857-X
- [Che93] 'Thermal conductivities of quantum well structures',
G. Chen, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol.7, No.2, 1993, pp.311 - 318
- [Che94] 'Thermal diffusivity measurement of GaAs / AlGaAs thin-film structures',
G. Chen, X. Wu, C.L. Tien, Journal of Heat Transfer, Vol.116, 1994, pp.325 - 331
- [Che95] 'Temperature dependence of thermophysical properties of GaAs / AlAs periodic structures',
X.Y. Yu, G. Chen, A. Verma, J.S. Smith, Appl. Phys. Lett. 67 (24), 1995, pp.3554 - 3556
- [Che96] 'Size and interface effects on thermal conductivity of superlattices and periodic thin-film structures', G. Chen, ASME National Heat Transfer Conference, Houston, Texas, 1996
HTD-Vol.323, Vol.1, pp.121-129
- [Che97] 'Size and interface effects on thermal conductivity of superlattices and periodic thin-film structures', G. Chen, Journal of Heat Transfer, Vol.119, 1997, pp.220 - 229

- [Che98a] 'Heat conduction in alloy-based superlattices', G. Chen, S.Q. Zhou, D.Y. Yao, X. Sun, M.S. Dresselhaus, Proc. 17th ICT, Nagoya, Japan, 1998, pp.202 - 205
- [Che98] 'Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices', G. Chen, Phys. Rev. B, Vol.57, No.23, 1998, pp.14958 - 14973
- [Cho99] 'Antisite defects of Bi₂Te₃ thin films', S. Cho, Y. Kim, A. DiVenere, G. K. Wong, Appl. Phys.Lett. 75(10), 1999, pp.1401 - 1403
- [Chu95] 'Thermoelectric figure of merit of composite superlattice systems', P.J. Chung, T.L. Reinicke Phys. Rev.B, Vol.51, No.19, 1995
- [Col85] 'Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices', C. Colvard, T.A. Gant, M.V. Klein, Phys. Rev. B, Vol.31, No.4, 1985, pp.2080 - 2091
- [Con05] 'Thermal conduction in silicon micro- and nanostructures', McConnell, K.E. Goodson in Annual Review of Heat Transfer edited by Vish Prasad, Yogesh Jaluria and Gang Chen, Volume 14, Chapter II.3, 2005, pp.129 - 168
- [Dal73] 'Electronic structure of PbS, PbSe and PbTe', R. Dalven, Solid State Physics 28, 1973, pp.179 - 224, ISBN: 0081-1947
- [Dam06] 'Thermal conductivity of nanostructured thermoelectric materials', C. Dames, G. Chen, Chapter 42 in 'Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano', edited by D.M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, 2006, ISBN 0-8493-2264-2
- [Dar94] 'Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP', A. Dargys, J. Kundrotas, Science and Encyclopedia Publishers, 1994, ISBN 5-420-01088-7
- [Dev60] 'The thermal conductivity and the dependence of the Lorentz number in PbSe on temperature and on the degree of the electron-gas degeneracy', E.D. Devyatkova, I.A. Smirnov, Soviet Physics, Solid State, Vol.2, No.8, 1960, pp.1786 - 1792
- [Dev61] 'Heat transfer during bipolar diffusion of current carriers in lead telluride and selenide', E.D. Devyatkova, A.V. Petrov, Soviet Physics, Solid State, Vol.3, No.5, 1961, pp.970 - 975
- [Dev62] 'On the mechanism of current carrier scattering in lead telluride', E.D. Devyatkova, I.A. Smirnov, Soviet Physics, Solid State, Vol.3, No.8, 1962, pp.1675 - 1685
- [Dev62a] 'The effect of halogen edition on the thermal conductivity of lead telluride', E.D. Devyatkova, I.A. Smirnov, Soviet Physics, Solid State, Vol.3, No.8, 1962, pp.1666 - 1674
- [Dev63] 'The temperature dependence of the thermal resistance of certain crystals near the Debye temperature', E.D. Devyatkova, I.A. Smirnov, Soviet Physics-Solid State, Vol.4, No.9, 1963, pp.1836 - 1841
- [Dev65] 'Scattering of phonons and electrons in solid solutions', E.D. Devyatkova, V.V.Tikhonov, Soviet Physics, Solid State, Vol.7, No.6, 1965, pp.1427 - 1431
- [Dra56] J. R Drabble, R. Wolfe, Proc. Phys. Soc. 69B, 1956, pp.1101
- [Dra63] 'The physical properties of single crystal bismuth telluride', J. R Drabble, in 'Progress in Semiconductors', Vol.7, Heywood& Company LTD., London, 1963
- [Dre97] 'Low dimensional thermoelectrics', M.S. Dresselhaus, T. Koga, X. Sun, K.L. Wang, 17th Proc. ICT, Dresden, 1997, pp.12 - 20
- [Eic85] 'Gitterdynamik und Bindungsverhältnisse von Wismuttellurid, einem Halbleiter mit Sandwich-Struktur', G. Eichhorn, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1985
- [Fed03] 'Thermoelectrical figure of merit in PbTe-based solid solutions with phonon scattering by off-center impurities', M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, Proc. ICT, 2003, pp.271 - 274, IEEE: 0-7803-8301-X

- [Fle88] 'Thermal properties of high quality single crystals of Bismuth Telluride-Part1: Experimental Characterization', J.P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer and S. Scherrer, J. Phys. Chem. Solids Vol.49, No.10, 1989, pp.1237 - 1247
- [Fli90] 'Size effect on the thermal conductivity of high- T_c -thin-film superconductors', M.I. Flik, C.L. Tien, Journal of Heat Transfer, Vol.112, 1990, p.872 - 881
- [Fuc38] 'The conductivity of thin metallic films according the electron theory of metals', K. Fuchs, Proc. Camb. Phil. Soc.34, 1938, pp.100 - 108
- [Gha98] 'Thermal and electrical properties of Si / Si_{0.8}Ge_{0.2} and B₄C / B₉C films', S. Ghamaty, N. Elsner, Proc.19th ICT, Cardiff, UK, 2000, pp.206 - 209
- [Gol56] 'The thermal conductivity of Bismuth Telluride', H. J. Goldsmid, Proc. Phys. Soc. B 69, 1956, pp.203 - 209
- [Gol58] 'The electrical conductivity and thermoelectric power of Bismuth Telluride', H. J. Goldsmid, Proc. Phys. Soc.71, 1958, pp.633 - 646 ISSN: 0370-1328
- [Gol58a] 'Heat conduction in Bismuth Telluride', H. J. Goldsmid, Proc. Phys. Soc. B72, 1958, pp.17 - 26
- [Gol86] 'Electronic Refrigeration', H.J. Goldsmid, ISBN 0-85086-119-5, Pion Limited, London, 1986
- [Göl11] Vorlesung, Chapter 4, B. Gönül: www1.gantep.edu.tr/~bgonul/dersnotlari/sc/chapter_4.ppt
- [Gre65] 'Bandstructure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys', D. L. Greenway, G. Harbecke, J. Phys. Chem. Solids 26, 1965, pp.1585 - 1604
- [Gru80] M. Grudzien, A. Rogalski, Acta Phys. Pol. A58, 1980, pp.765 - 771
- [Gyu01] 'Far-infrared reflection spectra of PbSrSe thin films grown by molecular beam epitaxy', G. Yu, L.F. Jiang, W.Z. Shen, H.Z. Wu, J. Appl. Phys., Vol.35, 2002, pp.157 - 161
- [Han93] 'Anharmonic thermal resistivity of dielectric crystals at low temperatures', Y.J. Han, P.G. Klemens, Phys. Rev. B, Vol.48, 1993, pp.6033 - 6042
- [Har59] 'Measurement of thermal conductivity by utilization of the peltier effect', T.C. Harman, J.H. Cahn, M.J. Logan, J. Appl. Phys. Vol.30, No.9, 1959, pp.1351 - 1359
- [Har96] 'High thermoelectric figure of merit in PbTe quantum wells', T.C. Harman, D.L. Spears, J. Electr. Mater., Vol.25, No.7, 1996, pp.1121 - 1127
- [Har97] 'Characterization of p-type PbEuTe / PbTe-MQW Structures with high thermoelectric figures of merit in the PbTe quantum wells', T.C. Harman, D.L. Spears, D.R. Calawa, Proc. 16th ICT, Dresden, 1997, pp.416 - 423
- [Har99] 'PbTe / Te-superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit', T.C. Harman, D.L. Spears, M.P. Walsh, J. Electr. Mater. Vol.28, No.1, 1999, pp.L1 - L4
- [Har00] 'Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT', T.C. Harman, P.J. Taylor, D.L. Spears, J. Electr. Mater. Vol.29, No.1, 2000, pp.L1 - L4
- [Hau97] 'Statistische Physik', H.Haug, Vieweg-Verlag, 1997, ISBN 3-528-07285-7
- [Hei80] H. Heinrich in 'Narrow Gap Semiconducting: Physics and Applications, Vol.133 of Springer lecture Notes in Physics, edited by W. Zawadzki, Springer-Verlag, Berlin, 1980
- [Heil80] 'Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften im Mischkristallsystem p-Bi_{2-x}Sb_xTe₃ unter besonderer Berücksichtigung ihrer Anisotropie', W. Heiliger, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1980
- [Her93] 'Band offsets in Eu containing lead chalcogenides and lead chalcogenide superlattices from spectroscopic data', K.H. Herrmann, J. Auth, K.P. Möllmann, J.W. Tomm, H. Böttner, Semicond. Sci. Technol. 8, 1993, pp.176 - 179

- [Her08] 'Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of electronic density of states', J.P. Heremans, V.J. Jovovic, E. S. Toberer, *Science*, Vol.321, No.5888, 2008, pp.554 - 557
- [Hik93] 'Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit', L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, Vol.47, No.19, 1993, pp.12727 - 12731
- [Hik96] 'Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit', L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, *Phys. Rev. B*, Vol.53, No.16, 1996
- [Hoh76] K. Hohnke, M.D. Hurley, *J. Appl. Phys.*, Vol.47, 1976, pp.4975
- [Hol63] 'Analysis of lattice thermal conductivity', M.G. Holland, *Phys. Rev.*, Vol.132, No.6, 1963, pp.2461 - 2471
- [Hol64] 'Phonon scattering in semiconductors from thermal conductivity studies', M.G. Holland, *Phys. Rev.*, Vol.134, No.2A, 1964, pp.A471 - A480
- [Hsu04] 'Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk thermoelectric material with high figure of merit', K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, *Science*, Vol.303, No.5659, 2004, pp.818 - 821
- [Hyl97] 'Phonon superlattice transport', P. Hyldgaard, G.D. Mahan, *Phys. Rev. B*, Vol.56, No.17, 1997, pp.10754 - 10757
- [Ibe00] 'Thermal conductivity and thermal diffusivity measurement using modified Angstrom method', A. Ibe, O. Ohashi, H.T. Kaibe, *Proc.19th ICT*, Cardiff, UK, 2000, pp.275 - 278
- [Iof60] 'Thermal conductivity of semiconductor solid solutions', A.V. Ioffe, A.F. Ioffe, *Soviet Physics, Solid State*, Vol.2, No.5, 1960, pp.719 - 728
- [IFF86] 'Dünne Schichten und Schichtsysteme', 17.IFF-Ferienkurs, KFA Jülich, Vorlesungsmanuskript, 1986
- [Jos93] 'Transient ballistic and diffuse phonon heat transport in thin films', A. Joshi, A. Majumdar, *J. Appl. Phys.* Vol.74, 1993, pp.31 - 39
- [Ju99] 'Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm', Y.S. Ju, K.E. Goodson, *Applied Phys. Lett.*, Vol.74, No.20, 1999, pp.3005 - 3007
- [Kai89] 'Anisotropical galvanomagnetic and thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 single crystal with the composition of a useful thermoelectric cooling material', H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakara, *Phys. Chem. Solids* Vol.50, No.9, 1989, pp.945 - 950
- [Kai01] 'U.S. Energy Flow-1999', G.V. Kaiper, US-Department of Energy, Lawrence Livermore National Laboratory, 2001, UCRL-ID-129990-99
- [Kel95] 'Low-dimensional semiconductors', M.J. Kelly, Clarendon Press, Oxford, 1995, ISBN: 19 851780 7
- [Kir74] 'Physik der Halbleiter', P.S. Kirejew, Akademie-Verlag, Berlin, 1974, Bestellnummer: 761 55 55 5914
- [Kis00] 'Thermal conductivity of Si / Ge superlattices: A realistic model with a diatomic unit cell', A.A. Kiselev, K.W. Kim, *Phys. Rev. B*, Vol.62, No.11, 2000, pp.6896 - 6899
- [Kit91] 'Einführung in die Festkörperphysik', C. Kittel, Oldenburg-Verlag, 1991, ISBN 3-486-22018-7
- [Kle66] 'Anharmonic three-phonon processes in Lithium Fluoride', J. de Klerk, P.G. Klemens, *Phys. Rev.*, Vol.147, No.2, 1966, pp.585 - 588
- [Kle00] 'Strain symmetrized Silicon / Germanium (111) superlattices: structural and thermoelectric transport properties', C.A. Kleint, S. Chakraborty, M. Falke, *Proc.19th ICT*, Cardiff, UK, 2000, pp.241 - 245

- [Kog98] 'Theoretical modelling and improved thermoelectric properties in (111)- and (001)-oriented PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe-MQW's', T. Koga, S.B. Cronin, T.C. Harman, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.490, 1998, pp.263 - 268
- [Kog99] 'Mechanism of the enhanced thermoelectric power in (111)-oriented n-type PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe multiple quantum wells', T. Koga, T.C. Harman, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, Vol.60, No.20, 1999
- [Küh73] 'Untersuchung der Transporteigenschaften von Bi₂Te₃ und Sb₂Te₃ unter Berücksichtigung der nichtparabolischen Energiebänder', W. Kühnberger, M. Stordeur, Dissertation, 1973, Martin-Luther Universität, Halle-Wittenberg
- [Kul84] 'Bindungsverhältnisse, morphische Effekte und Phononen im Narrow gap Halbleiter mit Sandwich-Struktur Wismuttellurid', W. Kullmann, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, 1984
- [Kut80] 'Effective mass and charge carrier mobility in solid solutions Bi₂Te_{3-x}S_x and Bi₂In_xTe₃', V. A. Kutasov, L. N. Luk'yanova, Sov. Phys. Solid state 27(7), 1980, pp.1280 - 1282
- [Kut82] 'Anisotropy of the constant-energy surfaces in solid solutions based on bismuth telluride', V. A. Kutasov, L. N. Luk'yanova, Sov. Phys. Solid state 24(2), 1982, pp.228 - 229
- [Kut84] 'Carrier density dependence of the effective scattering parameter of solid solutions based on bismuth telluride', V. A. Kutasov, L. N. Luk'yanova, Sov. Phys. Solid state 26(8), 1984, pp.1515 - 1516
- [Kut86] 'Carrier density dependence of the anisotropy parameter of n-type Bi₂Te₃ and solid solutions derived from it', V. A. Kutasov, L. N. Luk'yanova, Sov. Phys. Solid state 28(3), 1986, pp.502 - 503
- [Lam97] 'Atomic vibrations in thin (GaAs)_n(AlAs)_n-superlattices', K. Lambert, G.P. Srivastava, Phys. Rev. B, Vol.56, No.20, 1997, pp.13387
- [Lam99] 'Confinement of optical phonon modes in thin (GaAs)_n(AlAs)_n-superlattices', K. Lambert, G.P. Srivastava, Physica B 263 - 264, 1999, pp.517 - 521
- [Lan83] Landoldt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III: 'Crystal and Solid State Physics', Springer-Verlag, 1983, ISBN 3-540-12160-9
- [Lee97] 'Thermal conductivity of Si-Ge superlattices', S.M. Lee, D.G. Cahill, R. Ventakasubramanian Appl. Phys. Lett. 70 (22), 1997, pp.2957 - 2959
- [Li03] 'Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires', D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, A. Majumdar, Appl. Phys. Lett., Vol.83, No.15, 2003, pp.3186 - 3188
- [Luc74] 'Structure, bonding and lattice dynamical properties of the IV-VI compounds', G. Lucovsky, R. Martin and E. Burstein, 'Physics of IV-VI Compounds and Alloys' S. Rabi, Gordon and Breach Science Publishers, London, 1974, pp.93 - 102
- [Maj93] 'Microscale heat conduction in dielectric thin films', A. Majumdar, J. Heat Transfer, Vol.112, 1990, pp.7 - 16
- [Mar74] 'Electronic structure of PbSe and PbTe bandstructures, densities of states and effective masses', G. Martinez, M. Schlüter, Phys. Rev. B, Vol.11, No.2, 1975, pp.651 - 659
- [May70] 'Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces', A.F. Mayadas, M. Shatzkes, Phys. Rev. B, Vol.1, No.4, 1970, pp.1382 - 1389
- [Med09] Medizin und Technik, Vol.3, 2009, pp.57
- [Nie07] 'Nonstrukturierte Thermoelektrika: Theorie, Modellsysteme und kontrollierte Synthese', K. Nielsch, Universität Hamburg, DFG-Projektantrag, 2007

- [Nur98] 'Herstellung und Charakterisierung thermoelektrischer Schichten', J. Nurnus, Diplomarbeit, Albert- Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, 1998
- [Nur01] 'Thermoelektrische Effekte in Übergittern und Multi-Quantentrog-Strukturen', J. Nurnus, Dissertation, Albert-Ludwig-Universität Freiburg, 2001
- [Ori98] 'Evaluation of thermoelectric properties of impurity-doped PbTe', M. Orihashi, Y. Noda, Mat. Transactions, JIM, Vol.39, No.6, 1998, pp.672 - 678
- [Ori00] 'Carrier concentration dependence of thermal conductivity of iodine-doped n-type PbTe', M. Orihashi, Y. Noda, Materials Transactions, JIM, Vol.41, No.10, 2000, pp.1282 - 1286
- [Pas09] 'Heat capacity and thermodynamic properties of lead selenide and lead telluride', A.S. Pashinkin, M.S. Mikhailova, A.S. Malkova, V.A. Fedorov, Inorganic Materials, Vol.45 No.11, 2009, pp.1226 - 1229
- [Par54] 'The molar heat of lead sulphide, selenide and telluride in the temperature range 20 K to 260 K', D.H. Parkinson, J.E. Quarrington, Proc. Phys. Soc. A67, 1954, pp.569 - 579
- [Par87] 'Lead strontium telluride and lead barium telluride grown by molecular-beam epitaxy', D.L. Partin, C.M. Thrush, B.M. Clemens, J. Vac. Sci. Technol. B5(3), 1987
- [Pau75] 'Halbleiterphysik', R. Paul, VEB Verlag Technik, Berlin, 1974, ISBN 3-7785-0335-9
- [Pre79] 'Recent advance in lead-chalcogenide diode lasers', H. Preier, Appl. Phys. 20, 1979, pp.189 - 206
- [Rav70] 'Semiconducting lead chalcogenides', Y.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, Plenum Press, New York, London, 1970, SBN 306-30426-0
- [Rav71] 'Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalcogenides', Y.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchenko, Physica Status Solidi (b), Vol.43, No.11, 1971, pp.11 - 33 und pp.453 - 469
- [Ren82] 'Thermal conductivity of superlattices', S.Y. Ren, J.D. Dow, Phys. Rev.B, Vol.25, No.6, 1982, pp.3750 - 3755
- [Rid97] 'Electrons and phonons in semiconductor multilayers', B.K. Ridley, Cambridge University Press, 1997, ISBN: 0521516277
- [Rog01] 'Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films', E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, Appl. Phys. Lett., Vol.78, No.21, 2001, pp.3238 - 3240
- [Rog02] 'Quantum size effects in PbSe quantum wells', E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, Appl. Phys. Lett., Vol.80, No.15, 2002, pp.2690 - 2692
- [Ros59] F.D. Rosi, B. Abeles, R.V. Jensen, Phys. and Chem. Solids, 10, 1959, pp.191 - 200
- [Row83] 'Modern Thermoelectrics', D.M. Rowe, C.M. Bhandari, HOLT Technology, Rinehart & Winston Ltd., Sussex, 1983, ISBN 0-03-910433-8
- [Row95] 'CRC Handbook of Thermoelectrics', D.M. Rowe, CRC Press, 1995, ISBN 0-8493-0146-7
- [Row06] 'Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano', edited by D.M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, 2006, ISBN 0-8493-2264-2
- [Rup64] 'Thermoelektrische Eigenschaften einer p- und einer n-leitenden Bi₂Te₃-Legierung im Temperaturbereich 100 K bis 300 K', J. Ruprecht, Zeitschrift für angewandte Physik.16, 1964, pp.304 - 307
- [Säl65] 'Elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft von Wismuttellurid-Einkristallen', O. Sälzer, H. Nieke, Annalen der Physik, 7.Folge, Band 15, 1965, pp.192 - 206
- [San07] 'Klimawandel und globale Gerechtigkeit' T. Santarius, Aus Politik und Zeitgeschichte, Nr.24, 2007

- [Saw73] 'The effect of boundary scattering on the high temperature thermal conductivity of silicon', N. Sawides, H.J. Goldsmid, J. Phys. C: Solid State Physics 6, 1973, pp.1701
- [She02] 'Band gaps, effective masses and refractive indices of PbSrSe thin films: Key properties for mid-infrared optoelectronic device applications', W.Z. Shen, H.F. Yang, L.F. Jiang, K. Wang, J. Appl. Phys., Vol.91, No.1, 2002, pp.192 - 196
- [Sla85] 'Thermal conductivity under pressure and through phase transition in solid alkali halides, II.Theory', G.A. Slack, R.G. Ross, J. Phys. C: Solid State Phys.18, 1985, pp.3957 - 3980
- [Smi60] 'The effective carrier mass in lead selenide', I.A. Smirnov, B. Ya. Moizhes, E.D. Nensberg, Soviet Phys. Solid State, Vol.2, 1960, pp.1793 - 1804
- [Smi67] 'Influence of the conduction band nonparabolicity on the lorentz number of n-type PbTe', A. Smirnov, Y.I. Ravich, Sov.Phys.-Semiconducting, Vol.1, No.6, 1967, pp.739- 741
- [Smi70] 'Heat conductivity of stoichiometric and heavily doped bismuth telluride crystals', I.A. Smirnov, E.V. Shadrichev, V.A. Kutasov, Sov. Phys. Solid State, 11, 1970, pp.2681 - 2689
- [Sof94] 'Superlattices in thermoelectric applications', J.O. Sofo, G.D. Mahan, Proc.13th ICT, Kansas City, USA, 1994
- [Soo85] 'Resonance Raman scattering by confined LO and TO phonons in GaAs-AlAs SL', A.K. Sood, J. Menendez, Phys. Rev. Lett., Vol.54, No.19, 1985, pp.2111
- [Spr98] Probentransfer zwischen FH-Rüsselsheim/ Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik Freiburg und Institut für Halbleiterphysik, Johannes Kepler Universität Linz, A. Lambrecht, G. Springholz, 1998
- [Spr01] Daten von G. Springholz, Johannes Kepler Universität Linz, 2001
- [Spr04] G. Springholz, Johannes Kepler Universität Linz persönliches Gespräch bzgl. der strukturellen Beschaffenheit der PbTe-Schichten und MQW-Strukturen, 2004
- [Sto75] M. Stordeur, W. Kühnberger, Phys. Stat. Sol.(b), Vol.69, 1975, pp.377
- [Sto88] 'Investigation of the valenceband structure of thermoelectric $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ single crystal', M. Stordeur, M. Stölzer, H. Sobotta, V. Riede, Phys. stat. sol.(b) 150, 1980, pp.165 - 176
- [Sto92] 'Optical and electrical investigations of n-type Bi_2Se_3 Single Crystall', M. Stordeur, K. K. Ketavong, A. Priemuth, Phys. Stat. Sol.(b) 169, 1992, pp.505 - 514
- [Süß79] 'Thermoelektrische Eigenschaften des Mischkristallsystems $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ', H. Süßmann, Dissertation, 1979, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg
- [Sun98] 'Theoretical modelling of the thermoelectric figure of merit in Si/Si_{1-x}Ge_x quantum well-structures', X. Sun, G. Chen, Proc.17th ICT, Nagoya, Japan, 1998, pp.47 - 50
- [Sur00] 'Thermoconductivity and thermoelctric figure of merit of PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum wells', I. Sur, A. Casian, H. Scherrer, Proc.19th ICT, Cardiff, 2000, pp.454 - 457
- [Sur04] 'Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of meritof n-type PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe-quantum wells', I. Sur, A. Casian, A. Balandin, Phys. Rev. B, Vol.69, 2004
- [Swa89] 'Thermal boundary resistance', E.T. Swartz, R.O. Pohl, Rev. Mod. Phys., Vol.61, No.3, 1989, pp.605 - 658
- [Tam88] 'Acoustic-phonon propagation in superlattices', S. Tamura, D.C. Hurley, J.P. Wolfe, Phys. Rev. B, Vol.38, No.2, 1988, pp.1427 - 449
- [Tha67] 'Effect of boundaries and isotopes on the thermal conductivity of LiF', P.D. Thatcher, Phys. Rev. Vol.156, No.3, 1967, pp.975 - 998
- [Tom94] 'Valence band hybridizing in europium-alloyed lead selenide', J.W. Tomm, K.P. Möllmann, F. Peuker, K.H. Hermann, Semicond. Sci. Technol. Vol.9, 1994, pp.1033 - 1041

- [Tye69] 'Thermal conductivity, Volume 1',
R.P. Tye, Academic Press Inc., (London) LTD, SBN: 12-705401-4
- [Uet97] 'MBE growth and characterization of PbTe / PbEuTe epitaxial Layers',
M. Ueta, Dissertation, Johannes-Kepler-Universität Linz, 1997
- [Ven96] 'Experimental evidence of high power factor and low thermal conductivity in Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃ superlattice thin films', R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, J. Hutchby, Proc.15th ICT, Pasadena, USA, 1996, pp.454 - 458
- [Ven98] 'In-Plane thermoelectric properties of freestanding Si \ Ge superlattice structures',
R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T.S. Colpitts, Proc.17th ICT, Nagoya, Japan, 1998, pp.191 - 197
- [Ven00] 'Lattice thermal conductivity reduction and phonon localization like behaviour in superlattice structures',
R. Venkatasubramanian, Phys. Rev. B, Vol.61, No.4, 2000, pp.3091 - 3097
- [Ven01] 'Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit',
R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, Nature, Vol.413, No.11, 2001, pp.597 - 602
- [Ver86] 'Verbindungshalbleiter', K. Unger, H. G. Schneider, Akademische Verlagsgesellschaft,
Leipzig, 1986, ISBN: 3-321-00014-8
- [Völ85] 'Zur Theorie des Ladungs- und Wärmetransports in dünnen Schichten',
F. Völklein, Wissenschaftliche Beiträge, Universität Halle, ISSN: 0440-1298
- [Völ86] 'Temperature and thickness dependence of electrical and thermal transport coefficients of Bi_{1-x}Sb_x films in an anisotropic, non-degenerate two-band model',
F. Völklein, E. Kessler, Phys. Stat. Sol. (b), 134, 1986, pp.351 - 362
- [Völ86a] 'Analysis of the lattice thermal conductivity of thin films by means of a modified Mayadas-Schatzkes model: the case of bismuth films',
F. Völklein, E. Kessler, Thin Solid Films, 142, 1986, pp.169 - 181
- [Völ87] 'Thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of Bi_{1-x}Sb_x films with 0 < x ≤ 0.3',
F. Völklein, E. Kessler, Phys. Stat. Sol.(b) 143, 1987, pp.121 - 130
- [Völ87a] 'Methods for the measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of very thin films and foils', F. Völklein, E. Kessler, Measurement 5(1), 1987, pp.38 - 45
- [Völ90] 'Galvanomagnetic and thermoelectric properties of antimony films',
F. Völklein, Thin Solid Films, 191, 1990, pp.1 - 12
- [Völ01] Berechnungen von Völklein zu 3ω-Methode, Nitherma-Abschlussbericht,
FKZ 03N2014C, 2000
- [Xu07] 'Optical transitions in PbTe / CdTe quantum dots', T.N. Xu, H.Z. Wu, J.X. Si, P.J. McCann
Phys. Rev. B, Vol.76, 2007, pp.155328-1
- [Yam98] 'Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃ superlattice structure',
I. Yamasaki, R. Yamanaka, M. Mikami, Proc.17th ICT, Nagoya, Japan, 1998, pp.210 - 213
- [Yan02] 'Study of optical constants in PbSrSe thin films for mid-infrared laser application',
H.F. Yang, W.Z. Shen, J. Phys. Condens. Matter 14, 2002, pp.2067 - 2078
- [Yao83] 'A new high-electron mobility monolayer superlattice',
T. Yao, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.22, No.11, 1983, pp.L680 - L682
- [Yao87] 'Thermal properties of AlAs / GaAs superlattices',
T. Yao, Appl. Phys. Lett., Vol.51, 1987, pp.1798 - 1800

- [Yon97] 'Crystal grain size dependence of thermoelectric properties for sintered PbTe by spark plasma sintering technique',
S. Yoneda, E. Ohta, 16th ICT, 1997, Dresden, ISSN 1094-2734, pp.247 - 250
- [Yu95] 'Temperature dependence of thermophysical properties of GaAs / AlAs-periodic structure',
X.Y. Yu, G. Chen, A. Verma, J.S. Smith, Appl. Phys. Lett. Vol.67 (24), 1995, pp.3554 - 3556
- [Zim92] 'Prinzipien der Festkörpertheorie',
J.M. Ziman, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt a.M., 1992, ISBN 3-8171-12556

Veröffentlichungen:

'Thermoelectric properties of epitaxial PbSrTe- and PbSrSr- bulk and MQW thin films',
H. Beyer, A. Lambrecht, J. Nurnus, H. Böttner, H. Griessmann, A. Heinrich, L. Schmitt,
M. Blumers, F. Völklein,
Proc. 18th International Conference on Thermoelectrics (ICT), Baltimore, USA, 1999

'Highly efficient IV-VI MQW and superlattice structures', H. Beyer, A. Lambrecht,
J. Nurnus, H. Böttner, J. Schumann, A. Heinrich, L. Schmitt, M. Blumers, F. Völklein,
Proc. 19th International Conference on Thermoelectrics (ICT), Cardiff, UK, 2000

'Structural and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ based layered structures', J. Nurnus,
C. Künzel, H. Beyer, A. Lambrecht, H. Böttner, A. Meyer, M. Blumers, F. Völklein,
Proc. 19th International Conference on Thermoelectrics (ICT), Cardiff, UK, 2000

'Low dimensional thermoelectric materials for energy conversion', H. Beyer, J. Nurnus,
H. Böttner, A. Lambrecht, A. Heinrich, J. Schumann, C. Kleint, F. Völklein, M. Blumers,
Proc. 19th International Conference on Thermoelectrics (ICT), Cardiff, UK, 2000

'Thermoelectric Microsystems (MEMS) fabricated by Standard IC-Technology and
Micromachining', F. Völklein, A. Maier, M. Blumers,
Proc. 19th International Conference on Thermoelectrics (ICT), Cardiff, UK, 2000

'Low dimensional thermoelectric materials for energy conversion',
H. Beyer, J. Nurnus, H. Böttner, A. Lambrecht, A. Heinrich, J. Schumann, C. Kleint,
F. Völklein, M. Blumers, L. Schmitt,
Materials Week 2000, München, 25. - 29. September 2000

'High figure of merit ZT in PbTe and Bi₂Te₃ based superlattice structures by thermal
conductivity reduction', H. Beyer, A. Lambrecht, J. Nurnus, H. Böttner, J. Schumann,
A. Heinrich, C. Kleint, F. Völklein, M. Blumers,
Proc. 20th International Conference on Thermoelectrics (ICT), Peking, VR China, 2001

Chapter 24: 'Measurement of the thermal conductivity of thin films',
F. Völklein, A. Meier, M. Blumers, in Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-
Structured Materials, edited by D.M. Rowe, CRC Press LLC, Boca Raton, 2005