

Beiträge zur Aufklärung des Einbaus von Titan in PbTe und (Pb,Ge)Te in Bezug auf eine Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl ZT

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des akademischen
Grades „Dr. rer. nat.“
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Dipl. Phys. Jan D. König

aus Freiburg i. Br.

Gießen, 2012

„Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.“

Freiburg,

Dipl. Phys. Jan D. König

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl

2. Berichterstatter: Dr. Harald Böttner

Dekan: Prof. Dr. Peter Jens Klar

Tag der mündlichen Prüfung: 14.01.2013

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Festkörperphysikalische Grundlagen	4
3	Thermoelektrik	11
3.1	Phänomenologische Grundlagen	11
3.2	Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl	18
4	Physikalisch-chemische Eigenschaften von PbTe	23
4.1	Kristallstruktur von PbTe	23
4.2	Elektronische Bandstruktur	26
4.3	Festlösung aus PbTe und GeTe	29
4.4	Elektronische Transporteigenschaften von PbTe	32
4.5	Defektstruktur von PbTe	36
4.6	Fremddotierung von PbTe	41
4.7	Fremddotierung von PbTe mit Ti	50
5	Molekularstrahlepitaxie von PbTe	56
5.1	Molekularstrahlepitaxie	56
5.2	Epitaktisches Wachstum der Blei-Chalkogenide	58
6	Untersuchungen an PbTe	63
6.1	Herstellung von undotierten PbTe-Schichten	63
6.2	PbTe Fremddotierung mit Ti	71
6.2.1	MBE-Wachstum von n(Ti)-PbTe mit Standardparametern	72
6.2.2	MBE-Wachstum von n(Ti)-PbTe mit variierten Parametern	81
6.2.3	MBE-Wachstum mit optimierten Bedingungen	88
6.3	Darstellung von chalkogenreichen und -armen (Pb,Ge)Te-Schichten	102
6.4	Ti-Dotierung von chalkogenreichen und -armen (Pb,Ge)Te-Epitaxieschichten	111
6.5	Diffusionsuntersuchungen	118
6.6	XPS-Untersuchungen	128
6.7	Ti-dotierte PbTe/(Pb,Ge)Te Übergitter	134
7	Diskussion der Ergebnisse	143
7.1	Kristalline Eigenschaften von epitaktischem (Pb,Ge)Te	143
7.2	Einfluss der Ti-Dotierung auf die Oberflächenmorphologie	143
7.3	Einfluss der Ti-Dotierung auf die elektronischen Transporteigenschaften	148
7.4	Einbau von Titan in PbTe	160
7.5	Titan-dotierte Übergitter	162
8	Zusammenfassung	164

9	Literaturverzeichnis	168
10	Danksagung	174
11	Publikationen / Vorträge	176
11.1	Publikationen / Vorträge im Rahmen der Arbeit	176
11.2	Weitere referierte Publikationen, Buchbeiträge und eingeladene Vorträge	176

1 Einleitung

Energieeffizienz ist eine der wesentlichen Herausforderungen an die Industrie und Gesellschaft des 21. Jahrhunderts. Momentan wird sehr verschwenderisch mit Energien umgegangen. Bei vielen Technologien gehen weit über 60% der Energie fossiler und nachwachsender Brennstoffe bei Verbrennungsprozessen verloren. Ein prominentes Beispiel stellt dabei das Kraftfahrzeug dar, bei dem lediglich ~30% der im Treibstoff chemisch gebundenen Energie zur Fortbewegung genutzt wird. Der größte Teil der restlichen Energie geht vor allem als Abwärme ungenutzt verloren. Um diese bisher vergeudete Energie wieder nutzbar machen zu können, bietet sich die direkte Umwandlung von thermischer in elektrische Energie mittels Thermoelektrik an. Thermoelektrik basiert auf rein festkörperphysikalischen Prozessen und ist daher lautlos, vibrationslos und emissionslos. Sie ist prinzipiell in jeglichen Temperaturbereichen und für unterschiedlichste Wärmeflüsse einsetzbar. Die Potentiale dieser Technologie sind durch zahlreiche Einsätze in der Weltraumfahrt bewiesen worden. Die Thermoelektrik wird bereits seit 1960 zur Stromversorgung von Satelliten und Landfahrzeugen mittels Radionuklidbatterien eingesetzt, die beispielsweise das äußere Planetensystem erforschen. Bekannte Beispiele hierfür sind die Weltraumsonden „Voyager“, „Cassini“, „Galileo“ und „New Horizons“ sowie die Marslandeeinheiten „Viking“ und „Curiosity“ bei denen thermoelektrische Generatoren durch eine radioaktive Wärmequelle zur Energieversorgung verwendet wurden und immer noch werden.

Für die thermoelektrische Energieumwandlung werden hochdotierte Halbleiter eingesetzt. So wird zum Beispiel bei dem Mars-Rover „Curiosity“ ein thermoelektrischer Generator auf Basis von dotiertem Bleitellurid (PbTe) eingesetzt (Caillat). Die Dotierung von Halbleitern ist seit deren Entdeckung eine der wichtigsten Stellschrauben für die Optimierung deren elektronischer Eigenschaften. Die klassischen elektronischen Transporteigenschaften sind aus physikalischer Sicht zufriedenstellend verstanden und in diversen Büchern und Fachartikeln zu den Halbleiterverbindungen wie Bleitellurid beschrieben (Zawadzki, 1974), (Akimov, Dmitriev, Kholkhlov, & Ryabova, 1993), (Chen, 1997), (Goldsmith, 2010), (Khokhlov D. , 2003), (Kittel, 2006). Mit den darin beschriebenen Modellen lassen sich beispielsweise die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizienten und der Elektronenanteil an der thermischen Leitfähigkeit von dotierten Halbleiterverbindungen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten berechnen (Vineis, et al., 2008). Die Auswirkungen von Dotierstoffen hinsichtlich spezieller Effekte wie das Fermi-Level-Pinning oder Steigerung des Seebeck-Koeffizienten durch Resonanzzustände lassen sich erklären, können

jedoch nicht ausreichend genug für spezielle Elemente als Dotierstoff vorhergesagt werden. Deshalb bedarf es hierzu noch experimenteller Arbeiten, mit deren Ergebnissen geeignete physikalische Modelle etabliert werden können, um gezielt diese Effekte für die Dotierung mit unterschiedlichen Elementen vorhersagen zu können.

IV-VI-Verbindungen sind die wichtigsten kommerziellen thermoelektrischen Materialien für Anwendungen im Mitteltemperaturbereich (200 °C - 500 °C). Aus dieser Materialfamilie eignet sich besonders dotiertes PbTe und (Pb,Ge)Te auf der PbTe-reichen Seite der kubischen Mischphase. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Beantwortung materialwissenschaftlicher Fragestellungen, da über das Materialsystem (Pb,Ge,Ti)Te als Massivmaterial nur lückenhaft und als Dünnschichtsystem keine Informationen vorliegen. Dieses Materialsystem (Pb,Ge,Ti)Te hat den besonderen Reiz, dass für eine Dotierung mit Titan die Wirkung des Fermi-Level-Pinnings vermutet wird. In einem Artikel von Sizov und Co-Autoren (Sizov, Teterkin, Prokof'eva, & Gurieva, 1980) zu Ti-Dotierung von PbTe wurden quasilokale Resonanz-Zustände als Erklärung für den temperaturabhängigen Verlauf der elektronischen Eigenschaften vermutet und es wird von einer Sättigung der Ladungsträgerkonzentration berichtet, was auf ein Fermi-Level-Pinning schließen lässt. Somit besteht die Hoffnung, dass durch eine Ti-Dotierung von PbTe eine Steigerung des Powerfaktors und damit eine Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl erreicht werden kann. Allerdings weist die Arbeit von Sizov et al. auch einige Fragen auf, die bisher nicht weiter untersucht wurden und beantwortet werden konnten. Zudem ist das Fehlordnungsverhalten von Titan in PbTe und (Pb,Ge)Te nicht zufriedenstellend geklärt. In der vorliegenden Arbeit sollen daher Effekte wie das Fermi-Level-Pinnings und Resonanzzustände an mit Ti-dotiertem PbTe untersucht werden. Eine Kombination dieser Effekte mit dem Konzept von Nanostrukturen zur Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit soll zudem an Hand von Übergitterstrukturen experimentell verifiziert werden, da diese Kombination eine weitere Chance zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften beinhalten könnte.

Für eine möglichst gezielte Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl ZT ist das Verständnis der Beeinflussung der Transportparameter und Bandstruktureigenschaften durch Titan unerlässlich. Für eine genaue Bestimmung der Transportparameter eignen sich Einkristalle am besten. Dazu soll hier der Weg der Herstellung von Schichten über die Molekularstrahlepitaxie (MBE) erschlossen werden. Diese Methode ist bekanntermaßen überaus geeignet für die Erforschung des Einbaus von Dotierstoffen in unterschiedliche Materialien, da mit der Molekularstrahlepitaxie qualitativ hochwertige Schichten, Schichtsysteme und Übergitterstrukturen dargestellt werden können. Dieses Verfahren ist bekanntermaßen ein Nichtgleichgewichtsverfahren, weshalb auch Aussagen über den Vergleich

von „as grown“-Proben und solchen folgend aus Gleichgewichtstemperaturen gewonnen werden können. Über Untersuchungen von Schichtsystemen werden damit auch Erkenntnisse zur Phasenstabilität und zum Diffusionsverhalten ermöglicht.

Neben diesen herstellungsfokussierten Fragestellungen stehen die Charakterisierungen zur Ermittlung der Transportkoeffizienten sowie deren Interpretation zur Nutzung für die thermoelektrische Materialoptimierung im Mittelpunkt dieser Arbeit. Die thermoelektrische Effektivität eines Materials wird durch die Temperaturabhängigkeit der sogenannten thermoelektrischen Gütezahl ZT angegeben. In dieser Arbeit soll dazu durch experimentelle Untersuchung der Dotierung von PbTe und (Pb,Ge)Te im PbTe-reichen Existenzbereich der kubischen Mischphase mit Titan anhand von epitaktischen Schichten ein Beitrag geleistet werden.

2 Festkörperphysikalische Grundlagen

Die Untersuchung der Einflussnahme durch den Einbau von Titan in Bleitellurid (PbTe) bzw. Bleitellurid-Germaniumtellurid-Festlösungen (Pb,Ge)Te auf die thermo-elektrischen Eigenschaften ist ein maßgeblicher Bestandteil dieser Arbeit. Bleitellurid zählt zu den IV-VI Verbindungshalbleitern (siehe Kapitel 4). Ideale Halbleiter zeichnen sich gegenüber Metallen und Isolatoren dadurch aus, dass bei $T = 0 \text{ K}$ die Dichte an beweglichen Ladungsträgern gleich Null ist, sprich das Valenzband voll besetzt und das Leitungsband leer ist, und dass mit steigender Temperatur die thermische Energie ausreicht, um Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband zu befördern. Wird die räumlich Periodizität des atomaren Kristallaufbaus gestört, spricht man von Defekten oder Störstellen. In einem Realkristall können durch Defekte wie zum Beispiel Leerstellen, Fremdatome und Korngrenzen die elektronischen Eigenschaften beeinflusst werden, in dem sich an diesem Ort lokal die Periodizität der Ladungsträgerdichte ändert und damit eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften wie zum Beispiel der elektrischer Leitfähigkeit

Gleichung 1

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e_0(n\mu_n + p\mu_p)$$

verursacht, wobei e_0 für die Elementarladung, n bzw. p für die Konzentration der Elektronen bzw. Defektelektronen und μ_n bzw. μ_p für deren Beweglichkeit stehen. Die Ladungsträgerkonzentration (Zahl der freien am Transport teilnehmenden Elektronen pro Volumeneinheit) ist durch die Zustandsdichte $g(E)$ und die Fermi-Dirac-Verteilung $f_0(E)$ im Fall von Elektronen entsprechend

Gleichung 2

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g(E) \cdot f_0(E) dE$$

gegeben. Die Beweglichkeit der Ladungsträger in einem Festkörper wird durch die Beziehung

Gleichung 3

$$\mu = \frac{e_0 \tau}{m^*}$$

beschrieben, mit der effektive Masse der Ladungsträger m^* , die den Einfluss des periodischen Gitters auf die Beweglichkeit der Elektronen berücksichtigt, und mit der Impulsrelaxationszeit τ , die die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen angibt.

Grundsätzlich wird zwischen intrinsischen und extrinsischen Defekten unterschieden. Intrinsische Defekte sind beispielsweise Fehlorderungen oder in Verbindungshalbleitern auch Antistrukturdefekte sowie Abweichungen von der Stöchiometrie. Diese werden daher auch Eigendefekte genannt. Als extrinsische Defekte sind Verunreinigungen bzw. der Einbau von Fremdatomen zu nennen. Fremdatome können substitutionell oder interstitiell eingebaut werden und erzeugen energetische Störstellenniveaus. Eine thermische Ionisierung führt zu Donator- oder Akzeptorverhalten.

Bei Störstellen wird zwischen „flachen“ (shallow) und „tiefen“ (deep) Störstellen unterschieden, da unterschiedliche theoretische Modelle für deren Beschreibung notwendig sind. Flache Störstellen lassen sich mit der Effektive-Masse-Theorie erklären und haben ein wasserstoffähnliches Termschema (Ashcroft & Mermin, 2007), (Sauer, 2009), (Kohn, 1957). Desto größer die dielektrische Konstante und desto kleiner die effektive Masse sind, desto genauer erfolgt die theoretische Vorhersage der energetischen Lage der Niveaus durch das Wasserstoffmodell. So genannte „tiefe“ Störstellen werden durch Fremdatome, verbunden mit einer starken Deformation des Kristallgitters, verursacht. Vor allem schmalbandige Halbleiter mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie es für PbTe der Fall ist (siehe Kapitel 4), stellen Modellsysteme für Materialien mit tiefen Störstellen dar (Lischka, 1986). Durch die stark lokalisierten Wellenfunktionen versagt die Effektive-Masse Theorie und solche Störstellen können nicht nach dem Wasserstoffmodell behandelt werden (Queisser, 1971), (Vogl, 1981). Entgegen dem Bild eines energetisch „tief“-liegenden Störstellenzustandes wurde von Hjalmarsen et al. Störstellen als „tiefe“ (deep impurity) definiert, wenn das „central-cell“ Potential der Störstellenatome den hauptsächlichen Einfluss auf die energetische Lage hat (Hjalmarsen, Vogl, Wolford, & Dow, 1980), (Vogl, 1981). Demnach kann auch eine tiefe Störstelle oberhalb der Leitungsbandkante liegen. Die elektronischen Bandstrukturberechnungen müssen somit mit einer lokalen Einbeziehung der Störstellenzustände erfolgen. Die Beschreibung der Energien und Wellenfunktionen von tiefen Störstellen geschieht in den letzten Jahren vor allem mit Hilfe von „ab-initio“ Methoden an Supercell-Modellen (Ahmad, Hoang, & Mahanti, 2006).

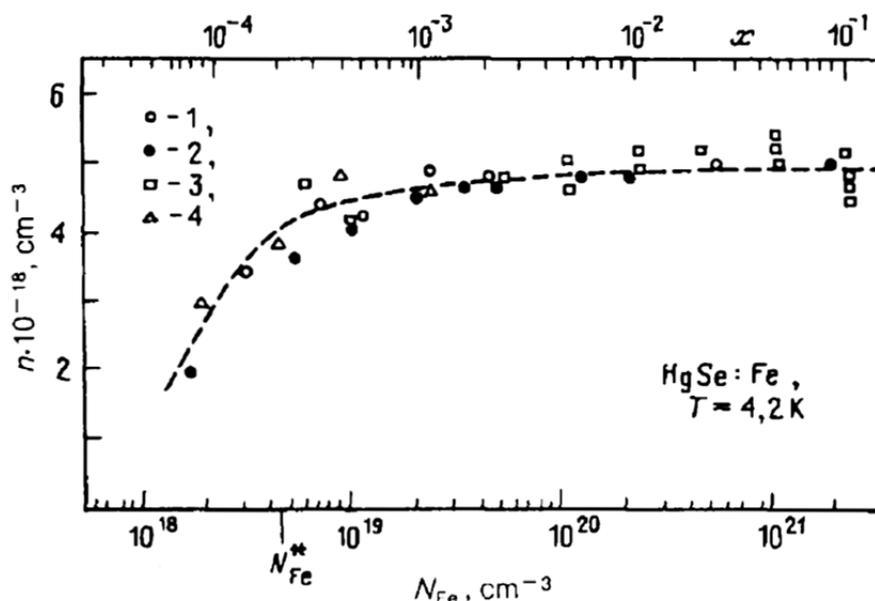
Tiefe Störstellen sind als emissionslose Rekombinationszentren zum Beispiel in indirekten Halbleitern wie Silizium bekannt (Lutz, 2011) und verursachen oftmals ein Festsetzen des Fermi-Niveaus (Fermi-Level-Pinning) (Sankey, Dow, & Hess, 1982), (Lent, Bowen, Allgaier, Dow, Sankey, & Ho, 1987). Die Energieniveaus von tiefen Störstellen können in Resonanz mit dem

Leitungsband stehen und die elektronischen Transporteigenschaften maßgeblich beeinflussen. Im Folgenden soll daher auf Resonanz-Zustände und das chemische Festsetzen des Fermi-Niveaus, die wie bereits erwähnt durch tiefe Störstellen hervorgerufen werden können, näher eingegangen werden.

Das chemische Festsetzen der Ladungsträgerkonzentration trotz einer Änderung der Dotierstoffkonzentration im Volumenmaterial wird Fermi-Level-Pinning bezeichnet. In diesen speziellen Fällen liegt das Störstellenniveau im Valenz- oder Leitungsband und erzeugt dort ein lokales Maximum in der Zustandsdichte (siehe Abbildung 3.6). Mit zunehmender Dotierstoffkonzentration steigt dann die Ladungsträgerkonzentration an, bis das lokalisierte Störstellenniveau erreicht ist. Sobald dieser quasi-lokale Zustand besetzt wird, verändert sich die Konzentration der freien Ladungsträger nur äußerst geringfügig in Abhängigkeit einer zunehmenden Dotierstoffkonzentration, was einem „Festsetzen“ (englisch: Pinning) des Fermi-Niveaus in einem fast perfekten Volumenkristall gleich kommt (Dashevsky, Shusterman, Horowitz, & Dariel, 1998). In Halbleitern wie beispielsweise den II-VI Verbindungen wie HgSe wurde das Fermi-Level-Pinning (Abbildung 2.1) bei Dotierung mit Fe und Cr beobachtet (Tsidil'kovskii, 1992) (Wilamowski, Swiatek, Dietl, & Kossut, 1990). Ab einer Dotierstoffkonzentration von $N_{Fe}^* = 4 \cdot 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ändert sich die Ladungsträgerkonzentration nur noch unwesentlich, wie dies von Tsidil'kovskii (Abbildung 2.1) gezeigt wurde (Tsidil'kovskii, 1992).

Abbildung 2.1

Fermi-Level-Pinning in HgSe bei 4,2K dotiert mit Fe. Die Punkte stellen die experimentellen Ergebnisse verschiedener Untersuchungen dar, wobei die gestrichelte Linie den Verlauf andeutet. Bild entnommen aus (Tsidil'kovskii, 1992)



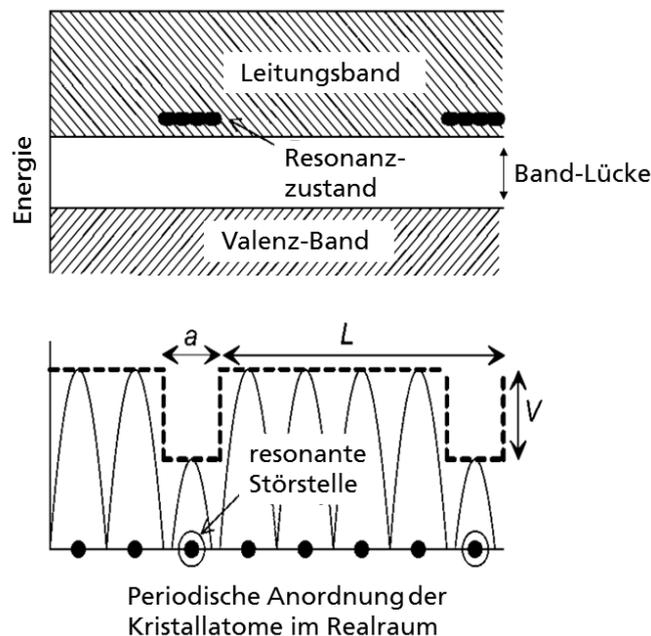
Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Dotierung von PbTe mit verschiedenen Elementen beobachtet. Darauf wird näher in dem Kapitel 4.6

„Fremddotierung von PbTe“ eingegangen. Das Fermi-Level-Pinning kann positive Auswirkungen auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Materialien haben, da dadurch bipolare Mischleitung bei höheren Temperaturen vermieden werden kann, wodurch eine Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten durch Mischleitung vermieden werden kann (Gelbstein, Dashevsky, & Dariel, 2005). Zudem kann das Fermi-Level-Pinning bei einer großtechnischen Produktion von thermoelektrischem Material helfen, eine homogene Ladungsträgerkonzentration einzustellen, falls das Störstellenniveau in einem günstigen Bereich liegt.

Neben dem Fermi-Level-Pinning können, wie bereits erwähnt, auch Resonanz-Zustände durch tiefe Störstellen verursacht werden. Resonante Energiezustände entstehen durch das Dotieratom im periodischen Kristallgitter, die in den ausgedehnten Energiezuständen der Kristallatome (Leitungsband) liegen. Schematisch wurden solche Resonanz-Zustände von Heremans et al. skizziert (siehe Abbildung 2.2) (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011).

Abbildung 2.2

Schematische Darstellung der Entstehung von Resonanz-Zuständen im Realraum und im Energieraum. Bild wurde entnommen aus (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011)

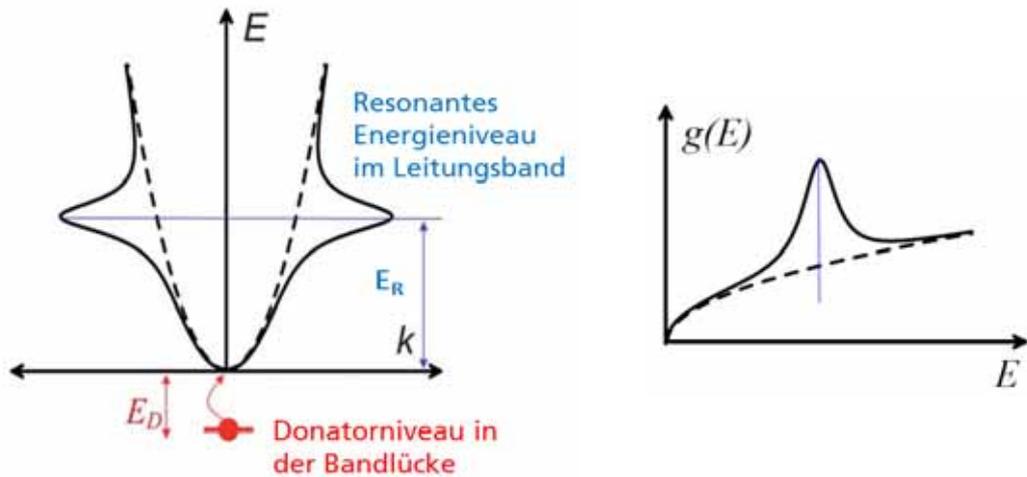


Diese Zustände können als virtuell gebundene Zustände verstanden werden, da das Energieniveau mit den Energien der Elektronen ausgedehnter Zustände koinzidiert. Dadurch werden zusätzliche Energiezustände erzeugt. Die Auswirkung eines resonanten Energieniveaus (blau) oberhalb der Leitungsbandkante im Vergleich zu einem Donatorniveau in der Bandlücke (rot) auf die Dispersionsrelation und die Zustandsdichte $g(E)$ wurden in

(Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011) dargestellt (siehe Abbildung 2.3). Es ändert sich die Dispersionsrelation durch die Lage des resonanten Energieniveaus im Leitungsband und die Zustandsdichte erhöht sich dadurch im Vergleich zum dem unbeeinflussten Verlauf (gestrichelte Linie). Die Einflussnahme des Resonanz-Zustandes auf die Transporteigenschaften wie

Abbildung 2.3

Auswirkung eines resonanten Energieniveaus auf die Dispersionsrelation (links) und die Zustandsdichte (rechts) im Vergleich zu einem Donatorniveau in der Bandlücke (rot). Bilder wurden entnommen aus (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011)



zum Beispiel den Seebeck-Koeffizienten wird entsprechend der sogenannten Mott-Beziehung in Gleichung 4 verständlich (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011):

Gleichung 4

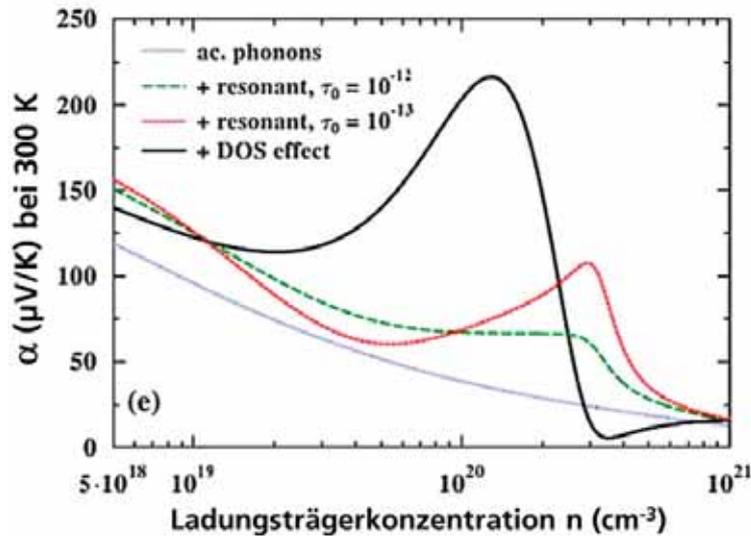
$$\alpha = \pm \frac{\pi^2 k_B}{3e_0} k_B T \left(\frac{1}{n(E)} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu(E)} \frac{d\mu(E)}{dE} \right)_{E=E_F}$$

$$= \pm \frac{\pi^2 k_B}{3e_0} k_B T \left(\frac{g(E)}{n(E)} + \frac{1}{\mu(E)} \frac{d\mu(E)}{dE} \right)_{E=E_F}$$

Der erste Term in der Klammer beinhaltet die Zustandsdichte $g(E)$, der zweite Term beinhaltet die Beweglichkeit der Ladungsträger $\mu(E)$ und damit den Einfluss der Streuung der Ladungsträger. Die Änderung der Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie durch Resonanz-Zustände kann demnach einen deutlichen Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten haben, wie anhand von Simulationsrechnungen basierend auf dem Kane-Model in (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011) gezeigt wurde (Abbildung 2.1).

Abbildung 2.4

Einfluss verschiedener Mechanismen wie Streuung an akustischen Phononen, Resonanz-Streuung und Änderung der Zustandsdichte (DOS-effect) auf den Seebeck-Koeffizienten von PbTe entnommen aus (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011)



Dass durch Resonanzstreuung der Seebeck-Koeffizient gesteigert werden kann, erklärt sich wie folgt: Die Streuzeit der Resonanzstreuung ist gegeben durch (Ravich Y. I., 1995)

Gleichung 5

$$\tau_{RS} = \tau_0 \left(1 + \left(\frac{E - E_R}{\Gamma/2} \right)^2 \right)$$

Dabei stellt Γ die Breite des Resonanz-Niveaus, E_R die Mitte des resonanten Energieniveaus und τ_0 das Minimum von τ_{RS} bei E_R dar. Da die Streuzeiten der freien Elektronen direkt in deren Beweglichkeit eingeht, kann nach Gleichung 4 ebenfalls durch Resonanzstreuung der Seebeck-Koeffizient erhöht werden. Da sich die mittlere Streuzeit $\langle \tau \rangle$ aller Streumechanismen (Streuung an ionisierten Störstellen, akustischen und optischen Phononen, Intervalley-Streuung und Resonanzstreuung) mittels der Matthiessen-Regel

Gleichung 6

$$\langle \tau^{-1} \rangle = \tau_{ion.Stör.}^{-1} + \tau_{ak.Ph.}^{-1} + \tau_{opt.Ph.}^{-1} + \tau_{Intervalley}^{-1} + \tau_{RS}^{-1}$$

berechnet, ist der Streumechanismus mit der kürzesten Streuzeit dominierend. Da beispielsweise bei Temperaturen oberhalb von 300 K die Streuung an akustischen und polar-optischen Phononen für PbTe überwiegt, ist der Einfluss der Resonanz-Streuung auf eine Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten gering.

Da mittels Bandstrukturrechnungen momentan nur unzureichende Aussagen über das Dotierverhalten hinsichtlich Resonanz-Zuständen möglich sind (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011), stehen zahlreiche Dotierstoffe diesbezüglich im aktuellen Fokus der Forschung. Da die Dotierung von PbTe mit Ti einen möglichen Kandidaten für Resonanzzustände aus Ergebnissen einer früheren Arbeit darstellt (Sizov, Teterkin, Prokof'eva, & Gurieva, 1980), soll dies, wie in der Einleitung erwähnt, in der vorliegenden Arbeit detailliert untersucht werden. Um den Einfluss von dem Einbau von Fremdatomen zu untersuchen, ist es von maßgeblicher Bedeutung, dass der kontrollierte Einbau von Fremdatomen nicht von anderen Kristallbaufehlern überlagert wird. Deshalb ist die Untersuchung der Dotierung mit Fremdatomen an einkristallinen Proben, wie dies bei epitaktischen Schichten der Fall ist, von elementarer Bedeutung für das Ergebnis. Daher wurde die Molekularstrahlepitaxie zur Darstellung der Proben gewählt.

Eine geeignete Messmethode für die Dotierung stellt die Hall-Effekt-Messung (Ladungsträgerkonzentration, Leitungstyp) in Kombination mit der van-der-Pauw-Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit dar (van der Pauw, 1958). Letztlich können alle physikalischen Größen, die von der Ladungsträgerkonzentration direkt oder indirekt abhängen zur Untersuchung der Dotierung mit unterschiedlicher Empfindlichkeit herangezogen werden. Genauso sensitiv wie der Hall-Effekt reagiert der Seebeck-Effekt auf Veränderungen der Ladungsträgerkonzentration. Daher wird in dieser Arbeit mit diesen beiden Effekten die Ti-Dotierung von Bleitellurid hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften untersucht.

Eine Möglichkeit der Untersuchung, wie Fremdatome in das Kristallgitter eingebaut werden, bieten Diffusionsuntersuchungen zum Beispiel nach der Boltzmann-Matano-Methode (Matano, 1933), (Schmidtke, 1975). Eine Bewegung der Fremdatome in einem nahezu perfekten Kristall ist nur dann möglich, wenn das Fremdatom auf eine benachbarte Leerstelle im Kristallgitter oder auf einen freien Zwischengitterplatz springen kann. Je nach Diffusionsmechanismus kann somit der Einbau des Dotierelementes aufgeklärt werden, falls störende Effekte wie zum Beispiel die Bildung anderer Phasen nicht auftreten.

Neben diesen Methoden werden auch andere Methoden wie zum Beispiel Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) zur Beurteilung des Einflusses der Titan-Dotierung auf das epitaktische Wachstum von PbTe eingesetzt.

3 Thermoelektrik

Thermoelektrik (TE) ist die auf einem physikalischen Festkörperprozess basierende direkte Umwandlung von thermischer in elektrische Energie bzw. eine durch einen elektrischen Stromfluss getriebene Wärmepumpe. Ein thermoelektrisches Modul stellt somit eine auf einem Festkörperprozess basierende Carnot-Maschine ohne bewegliche Teile dar.

Dieses Kapitel soll eine phänomenologische Einführung in die Thematik der Thermoelektrik geben, wie sie auch in Standardwerken zur Thermoelektrik zum Beispiel (Rowe D. M., 1995), (Birkholz, 1967) und (Goldsmith, 2010) zu finden ist, um die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in Kontext zu aktuellen Forschungsaktivitäten zu stellen.

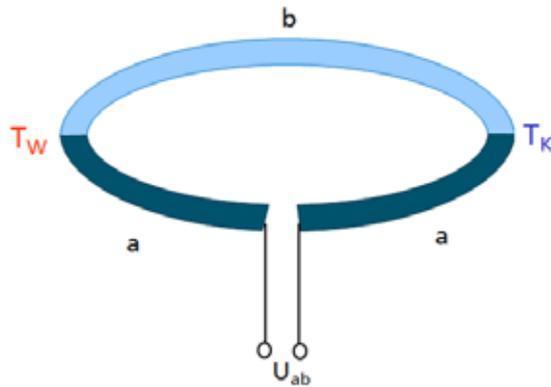
3.1 Phänomenologische Grundlagen

Thermoelektrische Effekte sind seit Anfang des 19. Jahrhunderts bekannt. T. J. Seebeck berichtete 1823 über die „Magnetische Polarisierung der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz“ (Seebeck, 1823). Er beobachtete, dass sich eine Kompassnadel in der Nähe eines geschlossenen Zweileiterkreises ausrichtet, sobald man einen der beiden Kontakte erwärmt. Seebeck nahm an, dass der angelegte Temperaturgradient zu einer magnetischen Polarisierung der verwendeten Materialien führt. Damit ließe sich das Magnetfeld der Erde mit dem von ihm beobachteten Effekt erklären: Die Temperaturdifferenz zwischen den Polen und dem Äquator führe zu einer magnetischen Polarisierung der in der Erde befindlichen Metalle und Erze. Die Ursache des noch heute nach T. J. Seebeck benannten Effektes ist jedoch nicht die magnetische Polarisierung der Materialien (Birkholz, 1967) (Goldsmith, 2010). Durch den mittels der Temperaturdifferenz erzeugten Potentialunterschied zwischen den beiden Kontakten wird im geschlossenen Zweileiterkreis ein elektrischer Strom erzeugt. Einhergehend mit den bewegten Ladungsträgern bildet sich entsprechend der Elektrodynamik ein Magnetfeld aus, das die Kompassnadel ablenkt. Die Potentialdifferenz zwischen den Kontakten rührt physikalisch durch unterschiedliche chemische Potentiale zwischen dem wärmeren und dem kälteren Kontakt her.

Auf Grund von Thermodiffusion der freien Ladungsträger tritt in einem offenen, elektrischen Zweileiterkreis aus den Materialien a und b eine elektrische Spannung U_{ab} an den freien Leiterenden des Materials a entsprechend Abbildung 3.1 auf, wenn sich die beiden Kontakte der

Abbildung 3.1

Offener elektrischer Zweileiterkreis mit einer Thermospannung U_{ab} an den offenen Enden nach (Birkholz, 1967)



Materialien a und b auf verschiedenen Temperaturen T_w und T_k befinden (Birkholz, 1967). Für die integrale Thermospannung gilt bei kleiner Temperaturdifferenz der lineare Zusammenhang (Birkholz, 1967)

Gleichung 7

$$U_{ab} = \alpha_{ab} (T_w - T_k)$$

Dabei wird α_{ab} als Thermokraft oder Seebeck-Koeffizient der Leiterkombination bezeichnet. Die Thermospannung ist materialabhängig, d.h. bei einer gleichen Temperaturdifferenz weisen zwei unterschiedliche Leiter unterschiedliche Thermospannungen auf. Die Einheit von α ist V / K, wobei der Seebeck-Koeffizient positiv gewählt wird, wenn der Thermostrom am wärmeren der beiden Übergänge von Material a zu Material b fließt. Durch diese Konvention erhalten n-Typ Halbleiter einen negativen und p-Typ Halbleiter einen positiven Seebeck-Koeffizienten.

Der inverse Effekt wird Peltier-Effekt genannt. Durch einen elektrischen Strom wird in einem Zweileiterkreis abhängig von der Stromrichtung an einem Kontakt Wärme absorbiert und an dem anderen abgegeben. Damit kühlt sich der eine Kontakt ab, während sich der andere zusätzlich zur Jouleschen Wärme erhitzt. Physikalisch gesehen, muss je nach Stromrichtung beim Übergang der Ladungsträger am Kontakt von Material a zu Material b (bzw. umgekehrt) je nach Unterschied deren mittleren Energien in den Materialien a und b der Energieunterschied in Form von Wärme abgegeben bzw. aufgenommen werden, wodurch die genannte Erwärmung bzw. Abkühlung verursacht wird.

Die aufgenommene bzw. abgegebene Wärme Q_p ist proportional zur elektrischen Stromstärke I gemäß

Gleichung 8

$$Q_p = \Pi_{ab} \cdot I$$

Der Proportionalitätsfaktor Π_{ab} wird als Peltier-Koeffizient der Leiterkombination a b nach seinem Entdecker Jean Peltier bezeichnet. Auch er interpretierte die von ihm beobachteten Temperaturanomalien falsch, da er durch diese Beobachtungen die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes bei kleinen Stromdichten in Frage stellte (Peltier, 1834).

Die Verknüpfung beider Phänomene gelang wenige Jahre später William Thomson (Lord Kelvin). Er entdeckte den Zusammenhang

Gleichung 9

$$\Pi_{ab} = \alpha_{ab} \cdot T$$

der mittlerweile als 1. Thomsonsche Gleichung bekannt ist, wobei T die absolute Temperatur beschreibt. Den theoretischen Beweis für die Gültigkeit dieser Gleichung konnte erst viel später, 1931, mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse von Onsager geführt werden (Birkholz, 1967).

William Thomson entdeckte zudem den nach ihm benannten dritten thermoelektrischen Effekt. Der Thomson-Effekt beschreibt das Phänomen, dass in einem homogenen elektrischen Leiter, der sich in einem Temperaturgradienten ($T_w - T_k$) befindet, bei einem elektrischem Stromfluss abhängig von dessen Richtung die Thomsonwärme Q_T zusätzlich zur Jouleschen Wärme erzeugt oder absorbiert wird:

Gleichung 10

$$Q_T = -\vartheta \cdot I(T_w - T_k),$$

wobei ϑ den Thomson-Koeffizient darstellt.

Die 2. Thomsonsche Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen dem Seebeck-Koeffizienten und den Thomson-Koeffizienten ϑ_a und ϑ_b dar:

Gleichung 11

$$\frac{d\alpha_{ab}}{dT} = \frac{\vartheta_a - \vartheta_b}{T} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_{ab} = \int_0^T \frac{\vartheta_a}{T} dT - \int_0^T \frac{\vartheta_b}{T} dT \equiv \alpha_a - \alpha_b$$

Dementsprechend lässt sich für jede Leiterkombination und somit für jedes Material ein absoluter Seebeck-Koeffizient definieren:

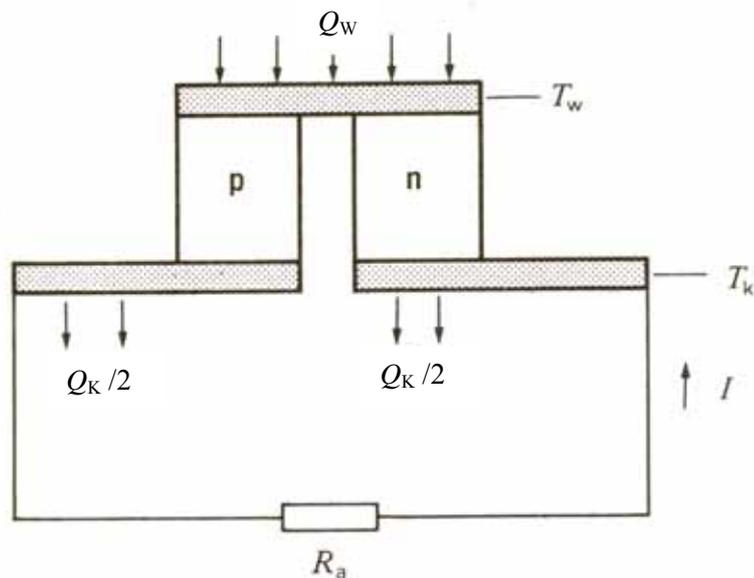
Gleichung 12

$$\alpha = \int_0^T \frac{g}{T} dT$$

Aus dieser Definition ergibt sich, dass es sich bezüglich einer möglichst hohen Thermospannung für ein thermoelektrisches Bauelement, in seiner einfachsten Form ein sogenanntes Thermoelement, als besonders günstig herausstellt, wenn es aus einem n-Typ und einem p-Typ (Halb)Leiter aufgebaut ist (Birkholz, 1967). Solch ein Thermoelement ist in Abbildung 3.2 dargestellt, welche aus (Birkholz, 1967) entnommen wurde. Ein n-Typ und ein p-Typ (Halb)Leiter sind mit elektrisch und thermisch gut leitenden, daher für eine erste Näherung nicht berücksichtigten Elektroden verbunden. Bei einem Temperaturunterschied $\Delta T = T_w - T_k$ zwischen den oberen und den

Abbildung 3.2

Thermoelement als Wärmekraftmaschine entnommen aus (Birkholz, 1967)



unteren Kontakten entsteht neben dem Wärmefluss von der warmen zur kalten Seite eine Thermospannung gemäß

Gleichung 13

$$U_{\Delta T} = \alpha_p - \alpha_n (T_w - T_k)$$

Die technische Nutzung dieser Effekte wurde zum ersten Mal von E. Altenkirch im Jahre 1911 diskutiert (Altenkirch, 1911). Er fand heraus, dass folgende Gleichung aus der Definition der Umwandlungseffizienz η folgt:

Gleichung 14

$$\eta \equiv \frac{P_{el}}{Q_w} = \frac{(T_w - T_k)}{T_w} \cdot \frac{\int_{T_k}^{T_w} \frac{\sqrt{Z(T) \cdot T + 1} - 1}{\sqrt{Z(T) \cdot T + 1} + (T_k / T_w)} dT}{T_w - T_k}$$

Zur einfacheren Veranschaulichung kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit angenommen werden (Goldsmith, 2010), dass der Faktor Z temperaturunabhängig ist ($Z(T) = Z$). Damit folgt aus Gleichung 14 folgender Ausdruck:

Gleichung 15

$$\eta = \frac{(T_w - T_k)}{T_w} \cdot \frac{\sqrt{Z \cdot T_M + 1} - 1}{\sqrt{Z \cdot T_M + 1} + (T_k / T_w)},$$

wobei T_M der mittleren Temperatur $T_M = (T_w + T_k)/2$ entspricht. Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 15 entspricht dem Carnot-Wirkungsgrad, der für jede Wärme(kraft)maschine gültig ist. Der zweite Term beinhaltet lediglich Temperaturen und den Faktor Z. Aus Gleichung 15 ist abzuleiten, dass der zweite Faktor nie größer als 1 werden kann, womit der Carnot-Wirkungsgrad die maximale Obergrenze für die Umwandlungseffizienz darstellt. Um eine hohe Umwandlungseffizienz zu erzielen, muss $Z \cdot T_M$ möglichst groß sein. Die maximale Einsatztemperatur von thermoelektrischen Materialien ist beispielsweise durch deren Schmelzpunkt bzw. der Anwendung gegeben. Als Maß für eine anwendungsunabhängige Materialoptimierung ist der Faktor Z geeignet. In diesem Faktor sind die thermoelektrischen Materialeigenschaften zusammengefasst (Goldsmith, 2010)

Gleichung 16

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 (\sigma_p + \sigma_n)}{\kappa_p + \kappa_n},$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit und κ die thermische Leitfähigkeit des n- und p-Materials (Index n und p) beschreibt. Für ein thermoelektrisches Material (n- oder p- Schenkel) folgt damit als thermoelektrische Gütezahl

Gleichung 17

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\kappa} = \frac{\alpha^2 \cdot e_0 \cdot n \cdot \mu}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}}$$

Der Faktor Z wird als thermoelektrische Effektivität und $Z \cdot T = ZT$ als thermoelektrische Gütezahl des Materials bezeichnet. Ein thermoelektrisches Material sollte demnach eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine hohe Thermokraft (Seebeck-Koeffizient) und eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Für eine bessere Veranschaulichung des Zusammenspiels des Elektronen- und Phononen-Transports wurde die elektrische Leitfähigkeit nach Gleichung 1 umgeschrieben, sowie die Wärmeleitfähigkeit in die maßgeblichen Anteile der Elektronenwärmeleitfähigkeit κ_{el} und dem Gitteranteil κ_{ph} aufgespalten. Der Anteil der Elektronen an der Wärmeleitfähigkeit lässt sich mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz

Gleichung 18

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma} = L_e T$$

beschreiben und verdeutlicht den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und dem Elektronenanteil der thermischen Leitfähigkeit über die Lorenz-Zahl L_e , wobei diese für Halbleiter von der Zustandsdichte und der Fermi-Energie abhängt. Daraus ist ersichtlich, dass die elektrische Leitfähigkeit und der Elektronenanteil der Wärmeleitfähigkeit direkt voneinander abhängen. Über die Mott-Beziehung (Cutler & Mott, 1969)

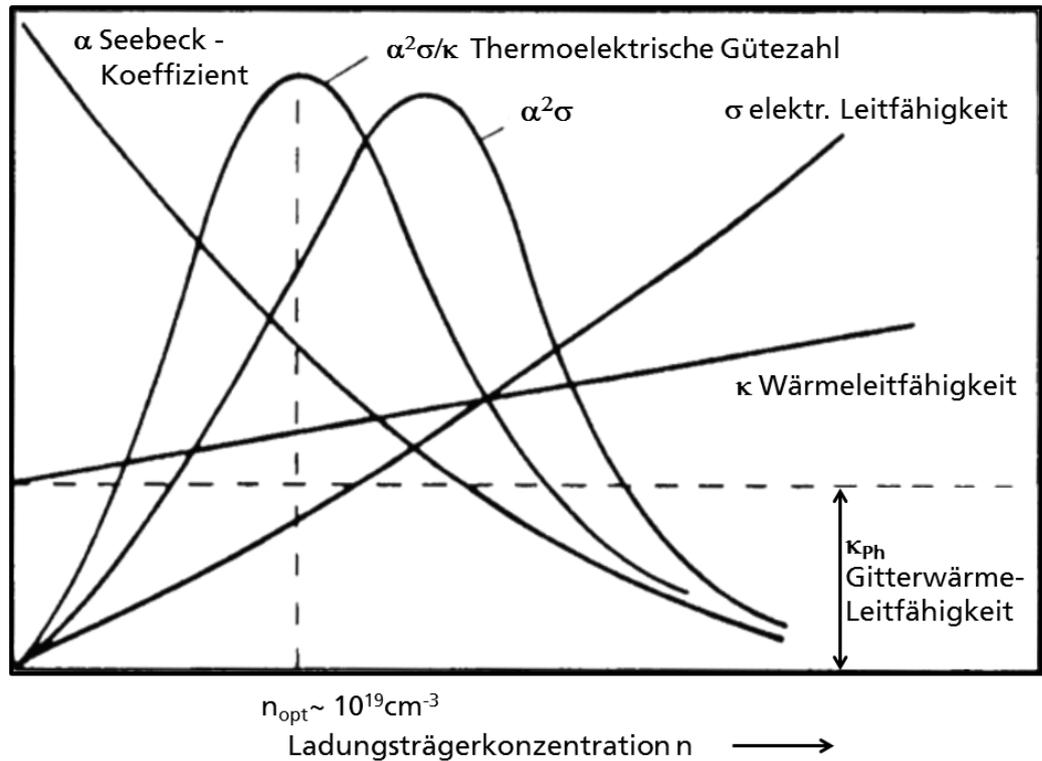
Gleichung 19

$$\alpha = \pm \frac{\pi^2 k_B}{3e_0} k_B T \left(\frac{d[\ln(\sigma(E))]}{dE} \right)_{E=E_F}$$

wird zudem deutlich, dass auch der Seebeck-Koeffizient mit der elektrischen Leitfähigkeit zusammenhängt. Die Abhängigkeit der oben genannten Transporteigenschaften ist weitestgehend verstanden und folgt den Beschreibungen in Standardwerken zur Festkörperphysik wie z.B. (Ashcroft & Mermin, 2007), (Ibach & Lüth, 2002), (Kittel, 2006), (Weißmantel & Hamann, 1995) und zur Thermoelektrik (Goldsmith, 2010), (Tritt, 2004). In Abbildung 3.3, entnommen aus (Birkholz, 1967), ist diese Abhängigkeit schematisch dargestellt. Bei geringen Ladungsträgerkonzentrationen ist der Seebeck-Koeffizient hoch, wobei die elektrische Leitfähigkeit sehr gering ist. Andererseits ist bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen, wie zum Beispiel in

Abbildung 3.3

Thermoelektrische Optimierung hinsichtlich der Ladungsträgerkonzentration; schematische Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit und des Power-Faktors von der Ladungsträgerkonzentration; Bild wurde entnommen aus (Birkholz, 1967).

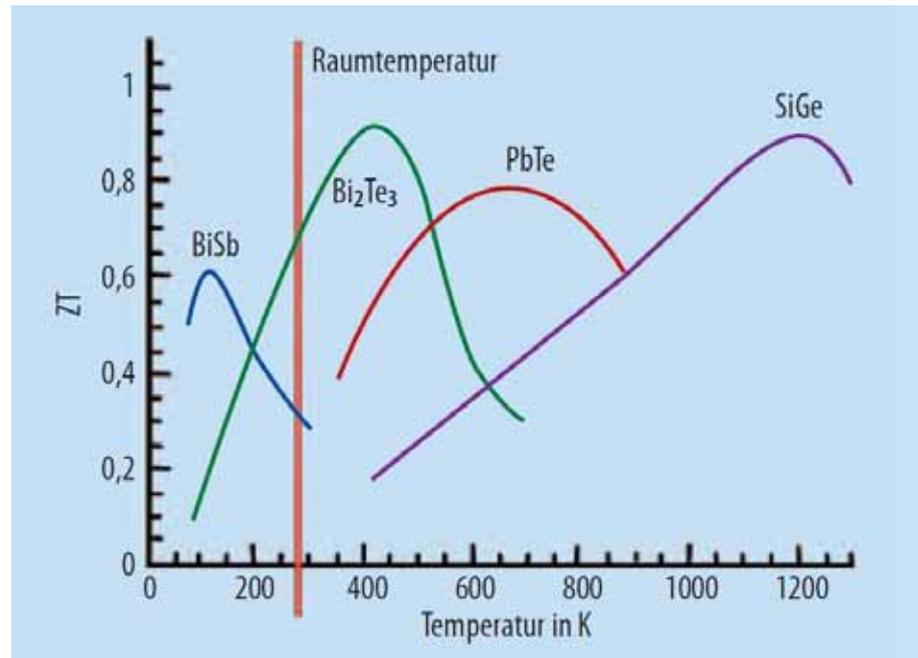


Metallen, die elektrische Leitfähigkeit groß, wohingegen der Seebeck-Koeffizient klein ist. Um einen optimalen Power-Faktor $\alpha^2\sigma$ (Zähler von Gleichung 16) zu erzielen, muss die Ladungsträgerkonzentration durch Dotierung angepasst werden. Aus Abbildung 3.3 wird ersichtlich, wie entscheidend die Dotierung eines thermoelektrischen Materials für dessen thermoelektrische Gütezahl ist. Die maximale Effektivität wird im Bereich der hochdotierten Halbleiter bzw. der Halbmetalle erzielt. Als Richtwert wird oftmals eine Ladungsträgerkonzentration von 10^{19} cm^{-3} genannt. Dies ist ein historisch entstandener Wert und hat vor allem Gültigkeit für Bi_2Te_3 -basierte Materialien. Für PbTe liegt er unwesentlich darunter (je nach Temperaturbereich zwischen $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$); für Si-Ge Legierungen etwas darüber (10^{20} cm^{-3}).

Die Gütezahl der bisher in thermoelektrischen Anwendungen verwendeten Materialien wurde von Jana Sommerlatte et al. zusammengestellt (siehe Abbildung 3.4) (Sommerlatte, Nielsch, & Böttner, 2007). Im Raumtemperaturbereich werden Festlösungen aus n- $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ und p- $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ meist für Kühlzwecke eingesetzt. Im mittleren Temperaturbereich zwischen 500 K bis 800 K werden Festlösungen auf Basis von PbTe eingesetzt. Wesentliche bisherige Anwendungen dieses Materialsystems und des Hochtemperaturmaterials SiGe sind die Stromversorgung von Satelliten und von Landfahrzeugen bei Weltraummissionen.

Abbildung 3.4

Thermoelektrische Gütezahl der bisher angewendeten thermoelektrischen Materialien entnommen aus (Sommerlatte, Nielsch, & Böttner, 2007)



Lange Zeit war die Obergrenze für die thermoelektrische Gütezahl der Wert $ZT = 1$. Erst durch neue Ansätze zum Ende des 20. Jahrhunderts wurden neue Wege aufgezeigt, wie sich die Effizienz von thermoelektrischen Materialien weiter steigern lässt.

3.2 Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl

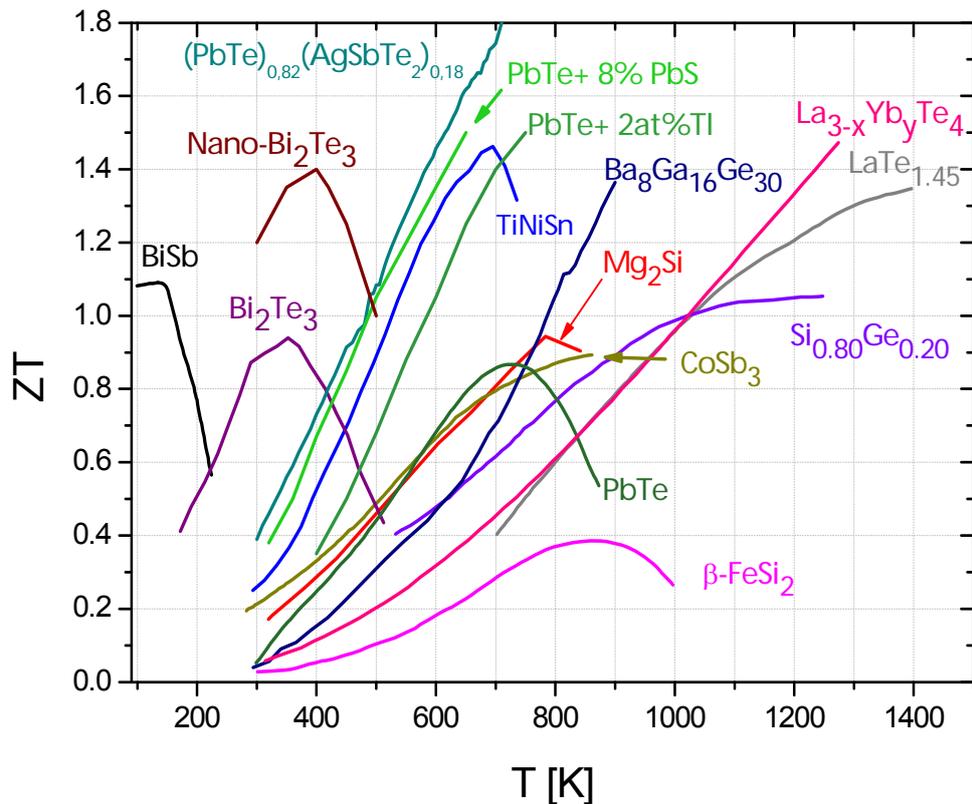
Die wesentlichen Konzepte zur Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl sind aus Gleichung 17 abzuleiten. Neben einer optimalen Ladungsträgerkonzentration bietet sich die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit an, um die Gütezahl zu erhöhen. Die Verwendung von Festlösungen zur Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit wurde von Ioffe untersucht (Ioffe, Semiconductor thermoelements, 1957) und nach ihm als Ioffe-Konzept benannt. Das sogenannte Ioffe-Konzept basiert auf der Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch die Verwendung von Festlösungen (Ioffe, Semiconductor thermoelements, 1957). Festlösungen bestehen aus mindestens zwei teilweise oder vollständig mischbaren Verbindungen mit isotopischem und isomorphem Charakter. Dabei werden die im Kristallgitter befindlichen Atome durch andere Atome mit unterschiedlicher Atommasse und Atomradius substituiert. Durch die eingebrachten Atome werden Phononen und Ladungsträger gestreut, wodurch in Festlösungen sich nicht nur die Gitterwärmeleitfähigkeit sondern auch die Beweglichkeit der Ladungsträger ändert. Ziel ist es bei dem Ioffe-Konzept, dass die Gitterwärmeleitfähigkeit stärker reduziert wird als die Beweglichkeit der

Ladungsträger, so dass sich die thermoelektrische Gütezahl vergrößert. Dass die Erhaltung einer hohen Beweglichkeit möglich ist, konnte in parallelen Arbeiten an den ternären Systemen n-(Pb,Sn)Se und n-(Pb,Sn)Te mittels epitaktischen Schichten und massiven Einkristallen gezeigt werden (König, Jacquot, & Böttner, 2010). Dabei konnte auch gezeigt werden, dass die Eigenschaften von epitaktischen Schichten und massiven Einkristallen gleich sind und das Ioffe-Konzept zur Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl eingesetzt werden kann.

Ein neuer Ansatz zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit gründete auf den Arbeiten der Gruppe um Rama Venkatasubramanian. Sie erzielte eine Steigerung der Gütezahl auf $ZT = 2,4$ für Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 basierte Übergitterstrukturen (Venkatasubramanian, Siivola, Colpitts, & O'Quinn, 2001). Die Steigerung der Gütezahl wurde im Wesentlichen mit einer Halbierung der Gitterwärmeleitfähigkeit begründet. Durch die Übergitterstruktur mit einer Periodizität von wenigen Nanometern werden die Phononen gestreut, wohingegen die Elektronen diese auf Grund der unterschiedlichen mittleren freien Weglänge ungestört passieren können. Mit einem ähnlichen Ansatz wurden Gütezahlen von 1,6 und 3 für epitaktische, Bi-dotierte, n-Typ $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}$ / PbTe Quanten-Punkt-Übergitterstrukturen von der Gruppe um Ted Harman erzielt (Harman T. , Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, 2002), (Harman T. , 2005). Hierbei wurde die Gitterwärmeleitfähigkeit auf $0,6 \text{ W (m K)}^{-1}$ reduziert. Dies entspricht mehr als einem Drittel des Wertes von homogenem PbTe ($\sim 2,0 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Für Massivmaterialien mit nanoskaligen Einschlüssen wurde ebenso eine deutliche Steigerung erzielt. Durch nanoskalige, spinodale Ausscheidungen von AgSbTe_2 bzw. PbS in einer Matrix aus PbTe sind Gütezahlen von 1,7 und 1,5 im Temperaturbereich zwischen 600 K und 700 K erreicht worden (Hsu, et al., 2004), (Sootsman, Pcionek, Kong, Uher, & Kanatzidis, 2006). An einem gesinterten, nanokristallinen Material aus $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ wurde bei 450 K ein ZT von 1,4 gemessen (Poudel, et al., 2008). Wesentliches Kriterium bei diesen Steigerungen ist die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch nanoskalige Strukturen. Neben diesen klassischen thermoelektrischen Materialien wurden auch Verbesserungen bei anderen Materialfamilien erzielt. Neben der Nanostrukturierung spielen komplexe Kristallstrukturen eine wichtige Rolle. Vor allem das „Phonon-Glas Electron-Crystal“ Konzept ist sehr interessant. Bei solchen Materialien, wie beispielsweise den Klathraten (z.B. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$), besteht der Kristall aus Käfigen, in denen Atome frei beweglich sind und die Phononen glasartig streuen, wobei die Elektronen sich entlang der Käfige ungehindert ausbreiten können. Eine Übersicht über publizierte ZT Werte verschiedener Materialfamilien ist in Abbildung 3.5 aufgeführt. Für die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit gibt es aber ein physikalisches Limit, unter dem keine Reduzierung mehr zu erwarten ist. Theoretisch kann die mittlere freie Weglänge der Phononen nicht kleiner werden als der interatomare Abstand. Für PbTe liegt diese theoretisch

Abbildung 3.5

Übersicht der ZT-Werte von unterschiedlichen Materialfamilien. Stand 2009



minimale Gitterwärmeleitfähigkeit bei $0,35 \text{ W (m K)}^{-1}$ und wurde bei dem Quanten-Punkt Übergitter schon fast erreicht. Für eine weitere Erhöhung der Gütezahl bedarf es neuer Konzepte.

Neben den Konzepten zur Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit wird die Erhöhung des Powerfaktors durch Veränderung der Bandstruktur als ein weiterer Ansatz zur Steigerung der thermoelektrischen Effektivität angesehen. Hicks und Dresselhaus haben 1993 zwei Konzepte zur Erhöhung des Powerfaktors mittels Multiquantumwell-Strukturen bzw. eindimensionalen Strukturen vorgeschlagen (Hicks & Dresselhaus, 1993), (Hicks & Dresselhaus, 1993). Die Realisierung dieser Konzepte wird noch beforscht.

Eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften durch eine Modifizierung der Bandstruktur wurde erstmals von Mahan und Sofo beschrieben (Mahan & Sofo, 1996). Seit wenigen Jahren wird daher die Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl durch Resonanz-Zustände untersucht. Die experimentelle Bestätigung dieser Theorie erbrachte die Gruppe um J. Heremans an diversen Materialien (Heremans, et al., 2008), (Jaworski, Kulbachinskii, & Heremans, 2009).

Die Steigerung des Seebeck-Koeffizienten durch Resonanz-Zustände konnte beispielsweise bei PbTe mit einem Zusatz von Na und 1-2 % TI experimentell

gezeigt werden (Heremans, et al., 2008). Das Schema des Resonanz-Level-Konzeptes hinsichtlich der Änderung der Zustandsdichte $g(E)$ in einem p-Typ Halbleiter wurde von Heremans et al. skizziert und ist in Abbildung 3.6a aufgeführt (Heremans, et al., 2008). Der normale Verlauf der Zustandsdichte ist gestrichelt. Durch das Einfügen von Fremdatomen, in diesem Fall Tl, wurde ein resonantes Energieniveau E_R nahe der Fermi-Energie E_F erzeugt. Dies führt, wie bereits geschildert, zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten (Punkte) bei gleicher Ladungsträger-konzentration (Abbildung 3.6b) und wird als Ursache für die Erhöhung der in Abbildung 3.6c dargestellten Gütezahlen für p-PbTe mit Na und gleichzeitig 1% und 2% Tl-Zusatz angegeben. Als Vergleich sind die normale Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträger- konzentration (durchgezogene Linie) und der ZT-Verlauf von mit Na-dotiertem p-PbTe gegeben. Es ist zu erkennen, dass das Resonanz-Level-Konzept zu einer Verdopplung der Gütezahl geführt hat.

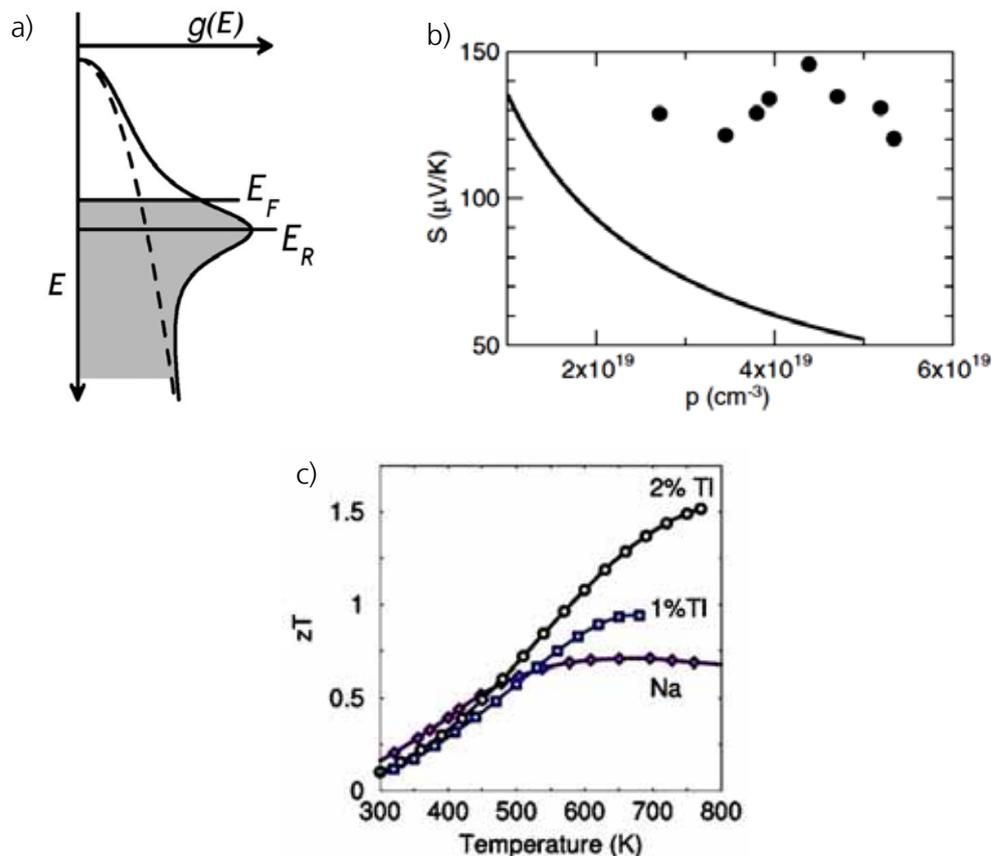
Abbildung 3.6

a) Veränderung der Zustandsdichte $g(E)$ nahe des Fermi-Niveaus E_F durch das Hinzufügen eines resonanten Störstellenniveaus E_R . Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Zustandsdichte ohne resonantes Störstellenniveau.

b) Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit der Ladungsträger-konzentration von mit Na und Tl dotiertem PbTe (Punkte) und die „normale“ Abhängigkeit (schwarze Linie)

c) Erzielte Gütezahlen ZT mittels des Resonanz-Konzeptes erhalten an p-PbTe mit Zusatz von Tl.

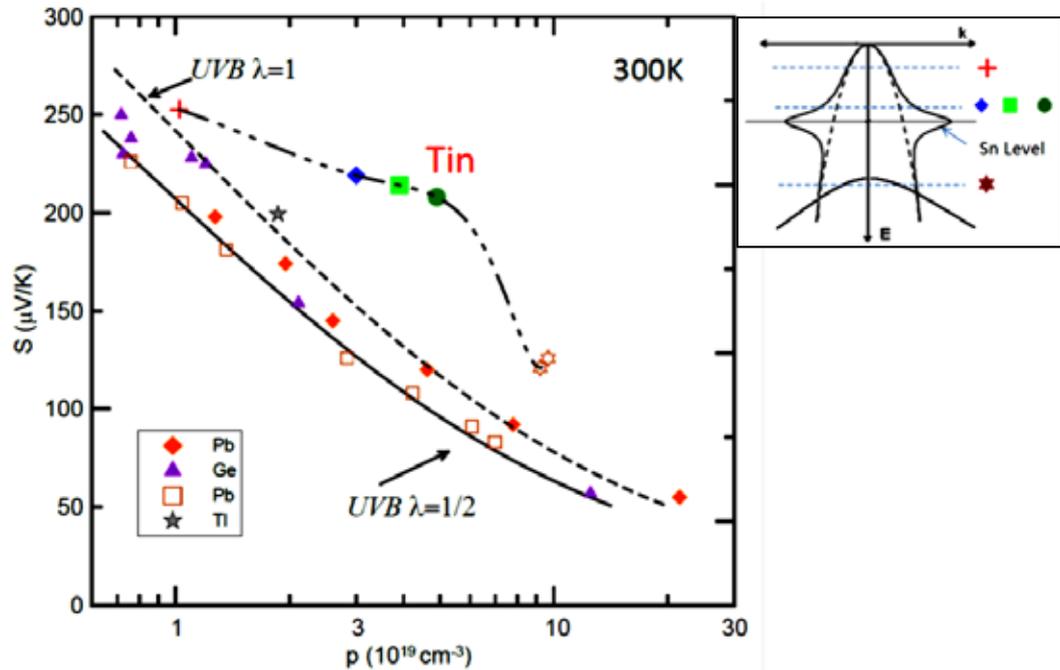
Bilder entnommen aus (Heremans, et al., 2008)



Die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration für Sn, Ge, Pb und Tl-dotiertes Bi_2Te_3 sind in Abbildung 3.7, entnommen aus der Veröffentlichung von Jaworski et al., dargestellt (Jaworski, Kulbachinskii, & Heremans, 2009).

Abbildung 3.7

Schottky-Pisarenko Diagramm von Bi_2Te_3 verschiedener Dotierstoffe. Für die Dotierung mit Zinn wurde eine Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten (links) beobachtet. Dies wird auf ein Störstellenband durch Sn-Dotierung zurückgeführt (rechts). Bild entnommen aus (Jaworski, Kulbachinskii, & Heremans, 2009)



Aus diesem sogenannten Schottky-Pisarenko Diagramm (Ioffe, Semiconductor thermoelements, 1957) ist ersichtlich, dass für Sn-Dotierung mit Ladungsträgerkonzentrationen um $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ deutlich höhere Seebeck-Koeffizienten als bei den anderen Dotierungen erzielt wurden. Die Erklärung wird durch die Lage des Fermi-Niveaus (gestrichelte blaue Linien im rechten Bild in Abbildung 3.7) und des Sn-Störstellenniveaus gegeben. Fallen Fermi-Niveau und Sn-Störstellenniveau zusammen, so führt dies zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten nach Gleichung 4.

Die Beeinflussung der Bandstruktur mittels Dotierung hinsichtlich Resonanz-Zuständen stellt somit eine neue und wichtige Form hinsichtlich einer Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl dar.

4 Physikalisch-chemische Eigenschaften von PbTe

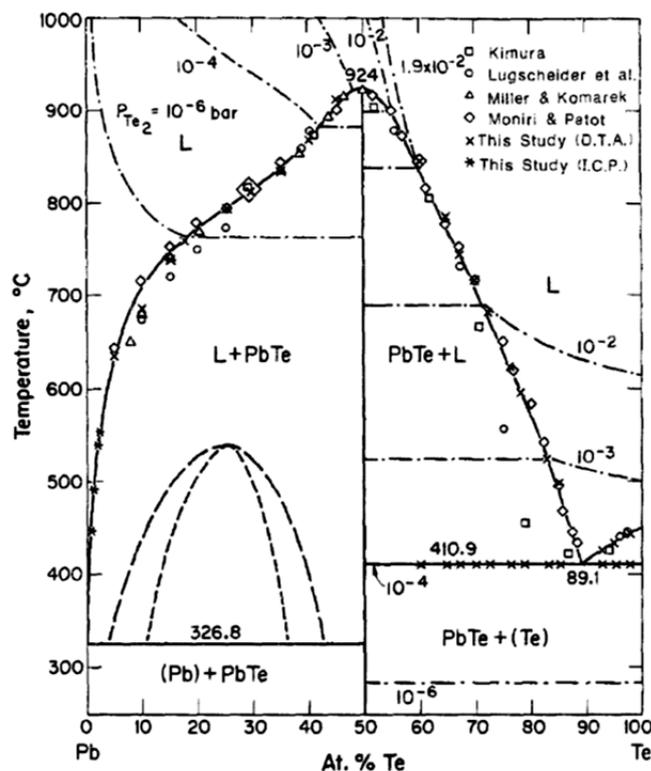
Bleitellurid (PbTe) weist hinsichtlich optischer und thermoelektrischer Anwendungen eine Vielzahl von vorteilhaften physikalischen Eigenschaften auf. Auf die wesentlichen, aus der Literatur bekannten physikalisch-chemischen Eigenschaften von PbTe wird im Folgenden eingegangen. Diese Daten wurden aus den Standardwerken zu PbTe (Abrikosov, Bankina, Poretskaya, Shelimova, & Skudnova, 1969), (Dalven, 1969), (Ravich, Efimova, & Smirnov, 1970), (Rabii, 1974), (Maier & Hesse, 1980), (Landolt-Börnstein, 1983), (Ngai, Marshall, Sharma, & Chang, 1987), (Khokhlov D. , 2003) zusammengetragen. Mit einer ausführlichen Zusammenfassung des Stands des Wissens wird zudem auf die bisherigen Untersuchungen der Defektstruktur und verschiedener Dotierungsversuche von Bleitellurid eingegangen.

4.1 Kristallstruktur von PbTe

Bleitellurid PbTe (engl. Lead-Telluride) ist als natürliches Mineral unter dem Namen Altit bekannt. Es wurde nach seinem ersten Fundort (1829 Gustav Rose) im Altai-Gebirge benannt. Das natürliche Vorkommen von PbTe ist sehr gering. Für industrielle Anwendungen wie für optische Bauteile oder

Abbildung 4.1

Phasendiagramm des Systems Pb-Te. Zudem sind die Partialdrücke von Te_2 gezeigt. Bild entnommen aus (Ngai, Marshall, Sharma, & Chang, 1987)

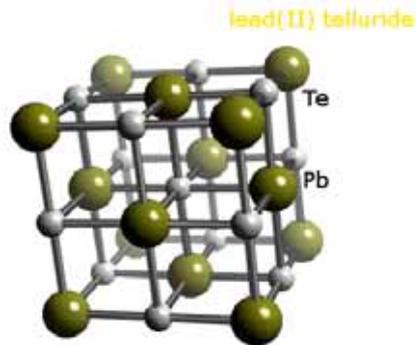


thermoelektrische Anwendungen wird Bleitellurid aus den Elementen Blei (Pb) und Tellur (Te) vorzugsweise durch Schmelzsynthese gemäß dem bekannten Phasendiagramm (siehe Abbildung 4.1 entnommen aus (Ngai, Marshall, Sharma, & Chang, 1987)) hergestellt. Es ist erkennbar, dass sich eine stabile Verbindung mit je 50 at% Pb und Te ausbildet. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei ca. 924 °C (1197 K).

Die binäre Verbindung PbTe kristallisiert in einer kubischen-flächenzentrierten (fcc) NaCl-Gitterstruktur der $Fm\bar{3}m$ Symmetrieklasse. Eine Kristallbindungsenergie von 31,4 eV/Molekül wurde bei experimentellen Untersuchungen gemessen. Die Gitterkonstante dieser Verbindung beträgt bei Raumtemperatur $a_{0, \text{PbTe}} = 6,462 \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur der Einheitszelle ist in Abbildung 4.2, entnommen aus (Winter, 2009), dargestellt.

Abbildung 4.2

NaCl-Kristallstruktur von PbTe entnommen aus (Winter, 2009)



Dabei besetzen Pb- und Te-Atome folgende Gitterplätze

$$\text{Pb: } (000); \left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0\right); \left(\frac{a}{2} 0 \frac{a}{2}\right); \left(0 \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right)$$

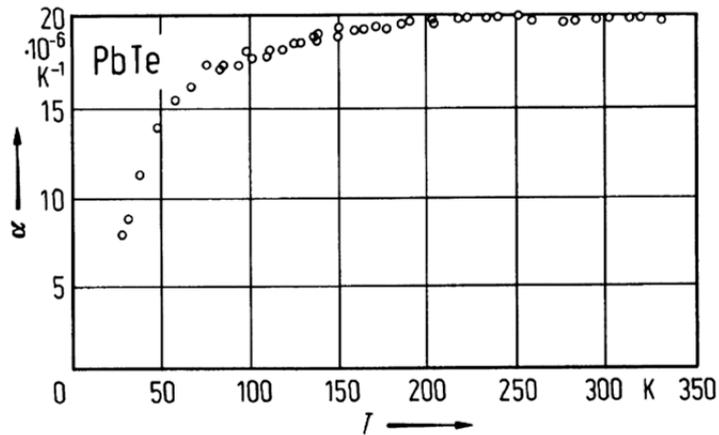
$$\text{Te: } \left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right); \left(00 \frac{a}{2}\right); \left(0 \frac{a}{2} 0\right); \left(\frac{a}{2} 00\right),$$

wobei a die Gitterkonstante bezeichnet. Das Pb-Ion (000) und das Te-Ion $\left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right)$ stellen dabei die Basis des Gitters dar. Es gibt vier PbTe Moleküle in einem kubischen Einheitsvolumen von $a_0^3 = 269,8 \text{ \AA}^3$. Die berechnete Dichte beträgt $8,242 \text{ g/cm}^3$, wohingegen experimentelle Untersuchungen eine Dichte von $8,16 \text{ g/cm}^3$ ergaben.

Neben der Gitterkonstante ist der thermische Ausdehnungskoeffizient bei der Herstellung von heteroepitaktischen Schichten (Kapitel 5) von erheblicher Bedeutung. Dessen Abhängigkeit von Temperatur für PbTe ist in einem Diagramm in Abbildung 4.3 dargestellt, das aus der Referenzdatenbank Landolt-Börnstein (Landolt-Börnstein, 1983) entnommen wurde. Bei Raumtemperatur beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient rund $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ist vergleichsweise hoch.

Abbildung 4.3

Thermischer Ausdehnungskoeffizient von PbTe entnommen aus (Landolt-Börnstein, 1983)

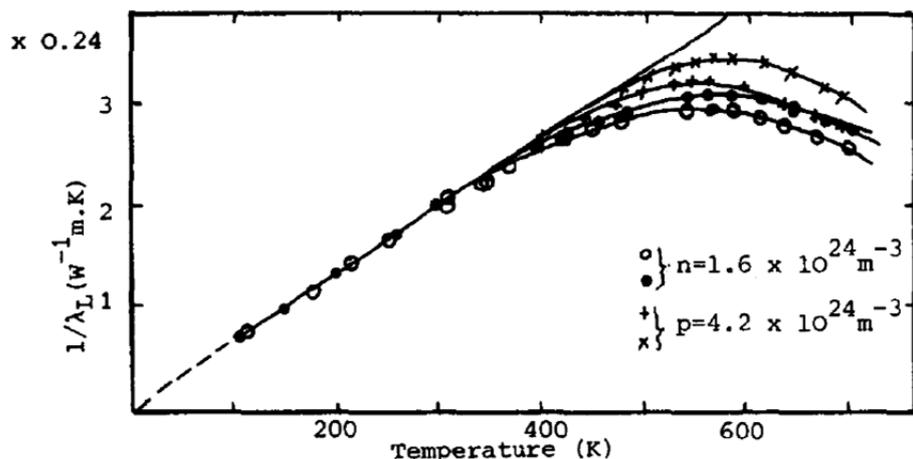


Eine Eigenschaft von Bleitellurid, die sich bei der Dotierung bemerkbar macht, ist die starke Polarisierbarkeit des Gitters mit einer hohen statischen Permittivität (Dielektrizitätskonstante) von $\epsilon_0 = 414$ bei 300 K sowie der Grenzwert der dielektrischen Funktion für hohe Frequenzen $\epsilon_\infty = 33$. Nach der Lyddane-Sachs-Teller Beziehung $\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$ ergibt sich daraus ein deutlicher Unterschied für die transversalen und longitudinalen optischen Phononen ($\omega_{TO} = 0,965$ THz bzw. $\omega_{LO} = 3,42$ THz bei 300 K).

Die temperaturabhängige Gitterwärmeleitfähigkeit von PbTe wurde zum Beispiel von Rowe und Bhandari ermittelt. In Abbildung 4.4 sind deren gemessene Kehrwerte dargestellt. Oberhalb der Debyetemperatur von $\Theta_D \sim 125$ K (Khokhlov D. , 2003) wurde ein linearer Anstieg des Kehrwerts der Gitterwärmeleitfähigkeit beobachtet. Ab 400 K weicht die Gitterwärmeleitfähigkeit auf Grund bipolarer Effekte von der Linearität ab. Bei Raumtemperatur hat Bleitellurid eine Gitterwärmeleitfähigkeit von ca. $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Der Einfluss der Dotierung und die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch Übergitterstrukturen werden im Hauptteil beschrieben.

Abbildung 4.4

Gitterwärmeleitfähigkeit von PbTe entnommen aus (Rowe & Bhandari, 1986)



In der folgenden Tabelle 4.1 sind die wesentlichen Kristallgittereigenschaften von Bleitellurid zusammenfassend aufgeführt.

Tabelle 4.1

Gittereigenschaften von PbTe (Khokhlov D., 2003)

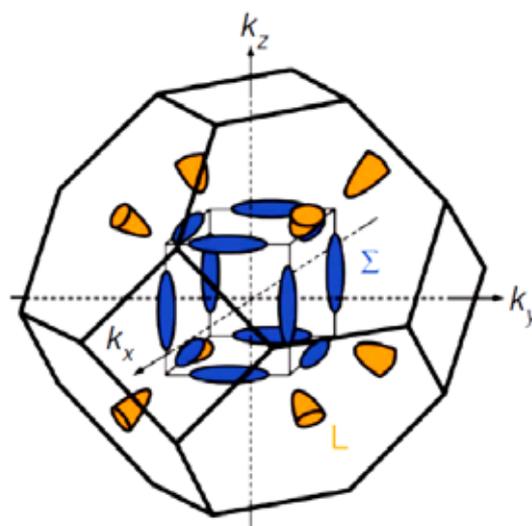
Material		PbTe
Gitterkonstante	Angström	6,462
Schmelzpunkt	°C	924
Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient, 300 K	10^{-6} K^{-1}	19,8
Dichte	g cm^{-3}	8,16
Elastische Konstanten		
c_{11}	10^{10} N m^{-2}	10,53
c_{12}	10^{10} N m^{-2}	0,70
c_{44}	10^{10} N m^{-2}	1,32
Permittivität, 300 K		
ϵ_0		414
ϵ_∞		33
Gitterwärmeleitfähigkeit, 300 K	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	2,0
Debye-Temperatur	K	125

4.2 Elektronische Bandstruktur

Bleichalkogenide sind polare Halbleiter mit einer ionisch-kovalenten Bindung. PbTe ist ein direkter Halbleiter mit einem Leitungs- und Valenzbandextremum am L-Punkt der Brillouin-Zone. Die Brillouin-Zone von PbTe und die Flächen gleicher Energie wurden von Pei et al. graphisch dargestellt und sind in Abbildung 4.5 gezeigt (Pei, Shi, LaLonde, Wang, Chen, & Snyder, 2011).

Abbildung 4.5

Flächen gleicher Energie in der Brillouin-Zone von PbTe. Neben den Bandlücken-Minima an den L-Punkten (offene Halbelipsoide, orange) sind auch die Σ -Stellen (blau) markiert. Bild entnommen aus (Pei, Shi, LaLonde, Wang, Chen, & Snyder, 2011)



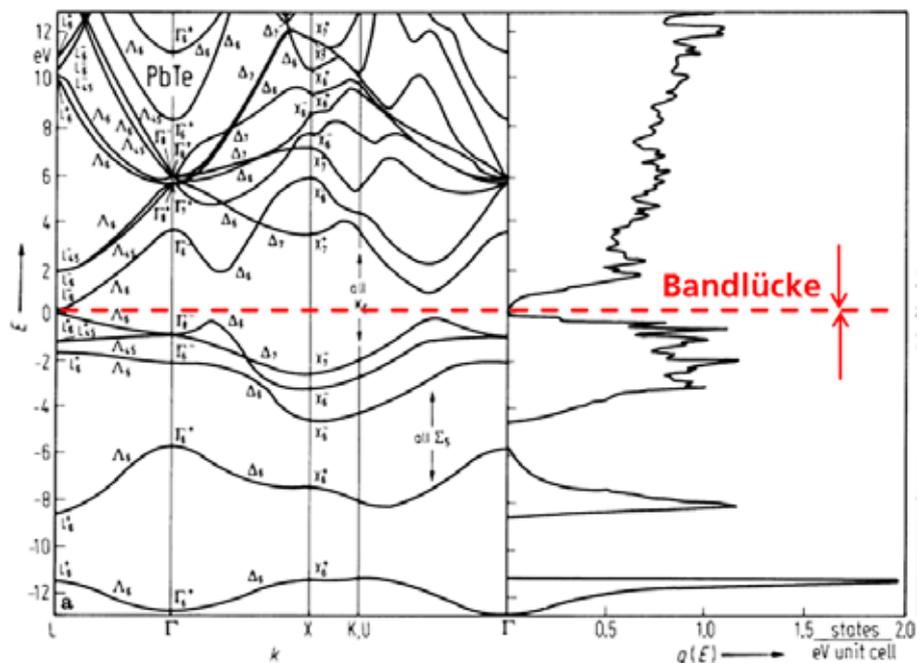
Neben den Bandlücken-Minima an den L-Punkten (offene Halbellipsoide, orange) sind auch die Σ -Stellen (blau) markiert. Es ist zu erkennen, dass in der Brillouin-Zone acht Halbellipsoide an den L-Punkten vorkommen und somit die Anzahl der Entartung $N_E = 4$ ist. Die Entartung der s-Bänder ist $N_{ES} = 12$.

Die berechnete Bandstruktur und die Zustandsdichte $g(E)$ von PbTe sind in Abbildung 4.6 links für idealisierte Bedingungen (keine Ladungsträger bei $T = 0$ K) dargestellt. Das Bild wurde aus Landolt-Börnstein entnommen (Landolt-Börnstein, 1983) und verdeutlicht, dass am L-Punkt eine direkte Bandlücke zwischen dem L_6^+ -Valenzband und dem L_6^- -Leitungsband vorhanden ist.

Abbildung 4.6

Berechnete Bandstruktur (links) und Zustandsdichte $g(E)$ (rechts) von PbTe.

Bild entnommen aus (Landolt-Börnstein, 1983)



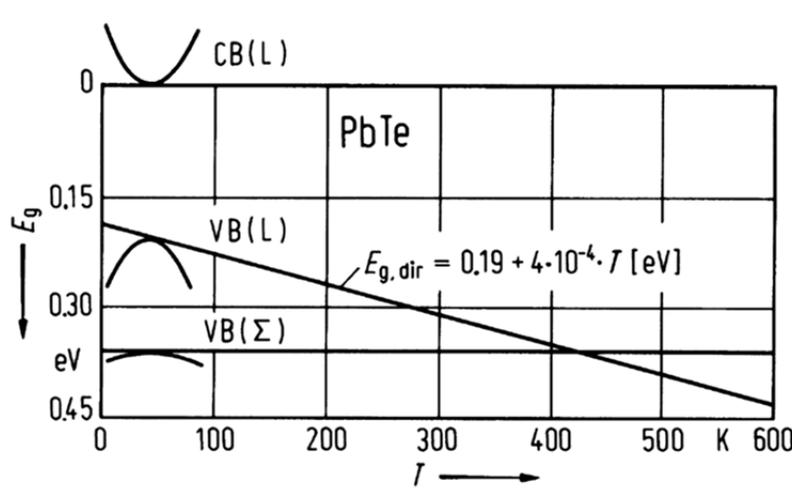
Parada und Pratt haben aus Berechnungen die ungestörten Bänder an der Bandlücke als Tellur s- und p-Bänder als auch Blei s- und p-Bänder charakterisiert (Parada & Pratt, 1969). Auf Grund von lokalen Störstellen wie Gitterleerstellen verschieben sich die Bänder. Für eine Pb-Leerstelle nehmen vier Valenzelektronen an den Kristallbindung teil und zwei Energiezustände fallen an das Valenzband ab. Diese zwei Zustände sind unbesetzt und bilden zwei elektrisch aktive Defektelektronen. Für eine Te-Vakanz werden acht Energiezustände vom Valenzband abgespalten, wobei nur sechs Valenzelektronen mit dem fehlenden Te-Atom weggenommen werden. Die übrigen zwei Elektronen werden an das Leitungsband abgegeben und tragen zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Je nach Dotierung (Eigendotierung und Fremddotierung siehe Abschnitte 4.5 und 4.6) kann damit PbTe als Elektronen- oder Defektelektronenhalbleiter vorkommen. Der kleine Bandabstand entspricht Wellenlängen im mittleren Infrarotbereich. Bei

Raumtemperatur beträgt die Bandlücke ca. 310 meV (Appold, et al., 1979) (Landolt-Börnstein, 1983).

Ein Modell für die Temperaturabhängigkeit der relativen Lage des Valenzbandes und damit die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke sind in Abbildung 4.7 (Landolt-Börnstein, 1983) gezeigt. Mit steigender Temperatur nimmt die direkte Bandlücke $E_{G, \text{dir}}$ zu. Ebenfalls steigt der Grad der Nichtparabolizität und somit die effektive Masse an. Bei ca. 420 K fällt die Lage des Valenzband am L-Punkt mit dem des Σ -Punktes zusammen.

Abbildung 4.7

Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von PbTe entnommen aus (Landolt-Börnstein, 1983). Die Bandlücke von PbTe nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei ca. 420 K haben das Valenzbandmaxima am L- und am Σ -Punkt den gleichen Abstand zum Leitungsbandminima CB (L)



Die nicht-parabolischen Bänder können zum Beispiel durch das Kane-Modell approximiert werden. Aus der Krümmung der Bänder in Abbildung 4.6 können die effektiven Massen mit

Gleichung 20

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right) = \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij}$$

berechnet werden. Da die Krümmung der Energieflächen (Halbellipsoide in Abbildung 4.5) in den einzelnen kristallographischen Richtungen verschieden groß ist, ist auch die effektive Masse der Leitungselektronen richtungsabhängig. In Richtung der großen Halbachse wird die effektive Masse als longitudinale Masse $m^*_{||}$ und senkrecht dazu als transversale Masse m^*_{\perp} bezeichnet. In Tabelle 4.2 wird zusätzlich bei der effektiven Masse der unterschiedliche Verlauf des Leitungsbandes und des Valenzbandes mit dem Index C bzw. V berücksichtigt. Die daraus folgende effektive Zustandsdichtenmasse m^*_{DOS} ist durch

Gleichung 21

$$m^*_{DOS} = N_E^{2/3} (m_{\parallel} m_{\perp}^2)^{1/3}$$

gegeben.

Tabelle 4.2

Bandparameter von
PbTe (Appold, et al.,
1979)

$$E_G = 171 + \sqrt{12.8^2 + 0.19(T + 20)^2} \text{ meV}$$

$$m_{\perp}^{CB} = \left(30.58 \frac{E_G(T=0)}{E_G(T)} + 14.29 \right)^{-1} m_0$$

$$m_{\parallel}^{CB} = \left(30.58 \frac{E_G(T=0)}{10.25 E_G(T)} + 2.42 \right)^{-1} m_0$$

$$m_{\perp}^{VB} = \left(30.58 \frac{E_G(T=0)}{E_G(T)} + 10 \right)^{-1} m_0$$

$$m_{\parallel}^{VB} = \left(30.58 \frac{E_G(T=0)}{10.25 E_G(T)} + 1.25 \right)^{-1} m_0$$

Damit sind die für diese Arbeit wesentlichen Eigenschaften der elektronischen Bandstruktur beschrieben.

4.3 Festlösung aus PbTe und GeTe

Die Verwendung von Festlösungen hinsichtlich thermoelektrischer Materialien ist ein auf Ioffe zurückgehendes Konzept zur Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit (Ioffe, Semiconductor thermoelements, 1957). Festlösungen bestehen im Wesentlichen aus zwei - zumindest teilweise - mischbaren (in diesem Fall binären) Verbindungen mit isotypischem und isomorphem Charakter. In Festlösungen ändert sich nicht nur die Gitterwärmeleitfähigkeit durch Streuung an den eingebrachten Störstellen, sondern auch die Gitterkonstante und die Bandstruktur. Die Verwendung von Festlösungen hat vor allem hinsichtlich der Einstellung der emittierten Laserwellenlänge von IV-VI Infrarot-Lasern eine wesentliche Bedeutung und ist in IV-VI Materialien deswegen bereits gut untersucht.

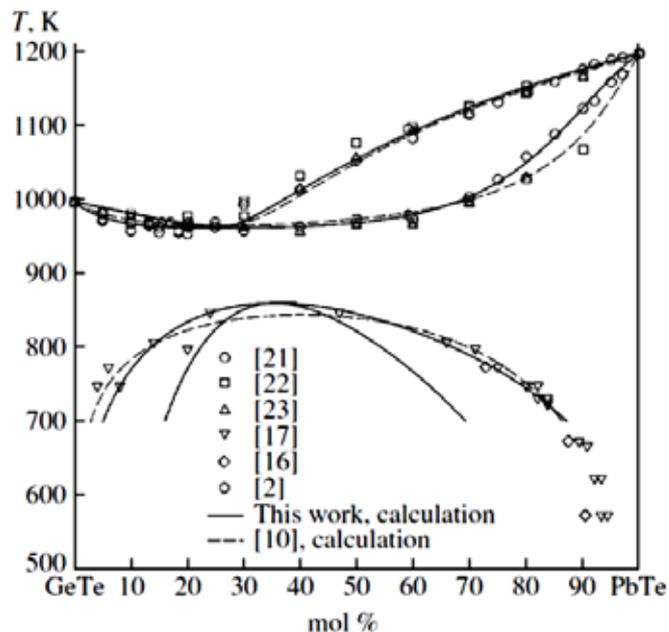
In dieser Arbeit soll die Beimischung von Germaniumtellurid GeTe zu PbTe hinsichtlich der Bildung von Festlösungen dienen. Dies würde es ermöglichen,

zum einen das Metall/Chalkogen-Verhältnis der Schichten zu variieren¹ und zum anderen dotierte PbTe/(Pb,Ge)Te Übergitterstrukturen herzustellen.

Die Mischbarkeit von PbTe und GeTe ist nicht groß, wie dem quasibinären Phasendiagramm von Volykhov et al. in Abbildung 4.11 (Volykhov, Yashina, & Shtanov, 2006) zu entnehmen ist. Auf der Ge-reichen Seite beträgt die Mischbarkeit bei 700 K nur wenige mol%. Auf der PbTe-reichen Seite lässt sich bei 550 K eine Mischbarkeit von kleiner 7 mol% abschätzen.

Abbildung 4.8

Quasi-binäres Phasendiagramm von GeTe-PbTe entnommen aus (Volykhov, Yashina, & Shtanov, 2006). Eine große Mischungslücke zwischen GeTe und PbTe ist zu erkennen.

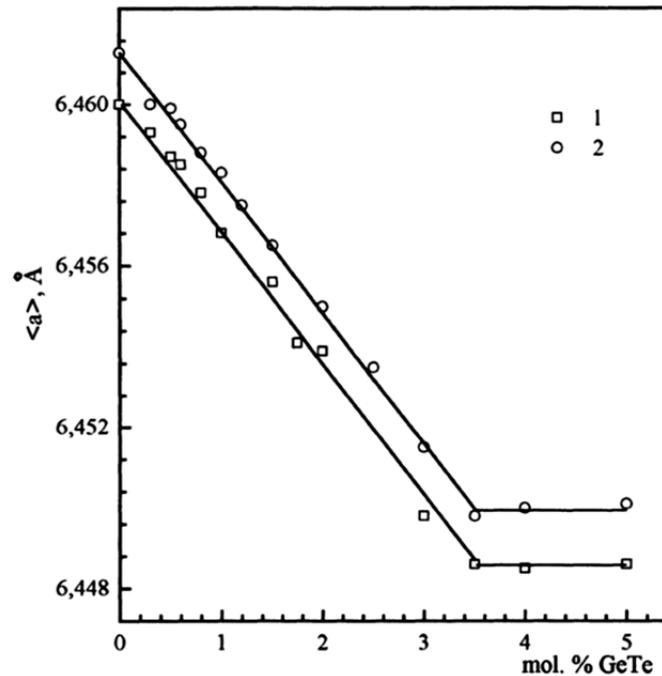


Aus Messungen der spezifischen Wärme (Yaraneri, Grasserie, & Loram, 1982) und der Gitterkonstante (Rogacheva, Pinegin, & Tavrina, 1997) hat sich für $Pb_{1-x}Ge_xTe$ eine Löslichkeitsgrenze von $x \sim 0,035$ ergeben (Abbildung 4.9). Bei diesen röntgenographischen Untersuchungen (Rogacheva, Pinegin, & Tavrina, 1997) hat sich zudem gezeigt, dass im Bereich des Pb-reichen Mischkristalls bis ca. 3,5 mol% GeTe-Anteil die kubische Phase erhalten bleibt und die Gitterkonstanten mit steigendem Ge-Anteil linear abnimmt (Abbildung 4.9). Diese Abnahme wird mit der kleineren Gitterkonstante der kubischen β -GeTe Phase ($a_{0,kub} = 5,983 \text{ \AA}$) bzw. mit dem geringeren Ionenradius des Ge^{2+} Ions ($0,73 \text{ \AA}$), das im kubischen Gitter das Pb^{2+} Ion ($1,2 \text{ \AA}$) ersetzt, erklärt (Yaraneri, Grasserie, & Loram, 1982). Auf diese deutlichen Unterschiede und den Wechsel der Kristallstruktur wird die große Mischungslücke zurückgeführt.

¹ Bei der Molekularstrahlepitaxie von PbTe wird die Verbindung aus der Quelle kongruent verdampft und auf dem Substrat abgeschieden, so dass die Schichtzusammensetzung von der der Quelle abhängt. Daher kann dabei das Te/Pb-Verhältnis nicht variiert werden.

Abbildung 4.9

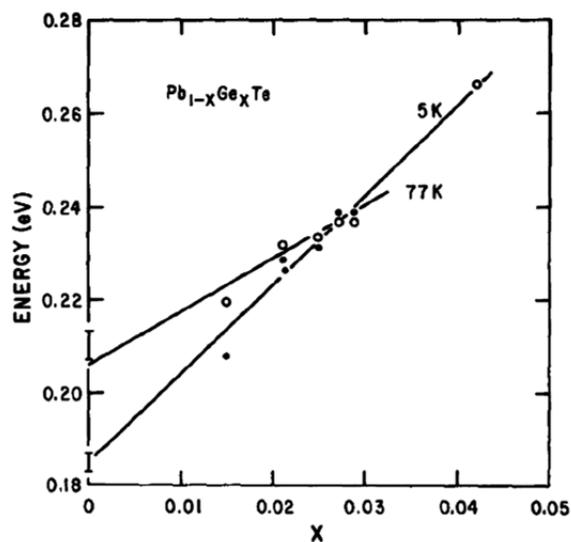
Gitterkonstante von $Pb_{1-x}Ge_xTe$ für $x < 0,05$.
 1: Te-reich
 2: Pb-reich
 entnommen aus (Rogacheva, Pinegin, & Tavrina, 1997). Die Gitterkonstante nimmt linear mit steigendem GeTe Anteil ab, bis bei ca. 3,5 mol% eine Stabilisierung auftritt.



Die Existenz dieses kleinen Mischbereiches wird durch optische Untersuchungen der emittierten Wellenlänge bestätigt (Rabii, 1974). Demnach vergrößert sich die Bandlücke mit $dE_G/dx \sim 1,6 \pm 0,3$ eV im Bereich $x < 0,05$ bei einer Temperatur von 10 K. Weitere Messungen (Antcliffe, Parker, & Bate, 1972) der Emissionswellenlänge von $Pb_{1-x}Ge_xTe$ -Lasern ergaben den in Abbildung 4.10 dargestellten Verlauf bei 5 K und 77 K und zeigen ebenfalls eine Vergrößerung der Bandlücke im Bereich bis $x = 0,04$.

Abbildung 4.10

Bandlücke von $Pb_{1-x}Ge_xTe$ für $x < 0,05$ bei 5 K und 77 K gemessen über die Laseremissionswellenlänge entnommen aus (Antcliffe, Parker, & Bate, 1972).



Durch die geringe Änderung der Gitterkonstante sollte es möglich sein, epitaktische Übergitter aus PbTe- und $Pb_{1-x}Ge_xTe$ -Lagen abzuscheiden. Die mit dem geringen Mischbereich verbundenen geringen Massenunterschiede

der Einzellagen soll die Fragestellung untersucht werden, in wieweit durch geringe Fluktuationen der Zusammensetzung die Phononen-Transporteigenschaften beeinflusst werden können.

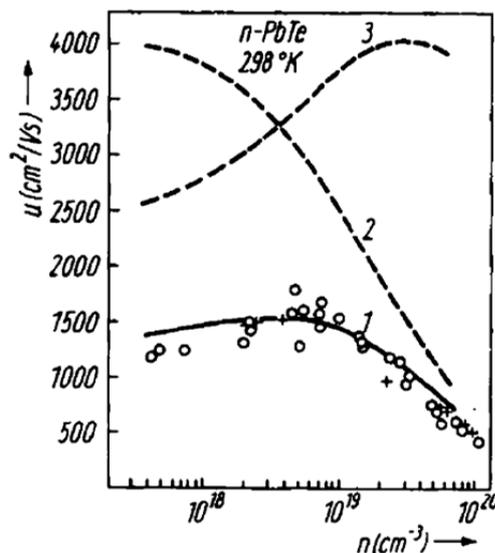
4.4 Elektronische Transporteigenschaften von PbTe

Die thermoelektrischen Eigenschaften basieren im Wesentlichen auf den elektronischen und phononischen Transporteigenschaften. Auf den Phononenanteil der Wärmeleitfähigkeit von PbTe wurde bereits in dem Abschnitt 4.1 eingegangen. In diesem Abschnitt sollen die charakteristischen elektronischen Transporteigenschaften von PbTe für spätere Vergleichszwecke aufgeführt werden.

Die in PbTe dominierenden und für thermoelektrische Anwendungen interessante Streumechanismen basieren auf Streuung der Ladungsträger mit Phononen. Der Einfluss der Streuung an akustischen (2) und optischen (3) Phononen auf die Beweglichkeit der freien Ladungsträger bei 298 K wurde von Ravich et al. diskutiert und ist in Abbildung 4.11 dargestellt (Ravich, Efimova, & Tamarchenko, 1971). Unterhalb einer Ladungsträgerkonzentration von $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dominiert die Streuung an optischen Phononen, oberhalb die an akustischen Phononen. Bei Ladungsträgerkonzentrationen unterhalb von $n \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegt die Beweglichkeit der Elektronen zwischen $1200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bis $1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Oberhalb davon sinkt die Beweglichkeit stark ab.

Abbildung 4.11

Beweglichkeit der freien Ladungsträger in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration. Die gestrichelten Kurven stellen den Einfluss der Streuung an akustischen (2), optischen (3) Phononen und gemischten Streuung dar. Bild entnommen aus (Ravich, Efimova, & Tamarchenko, 1971)

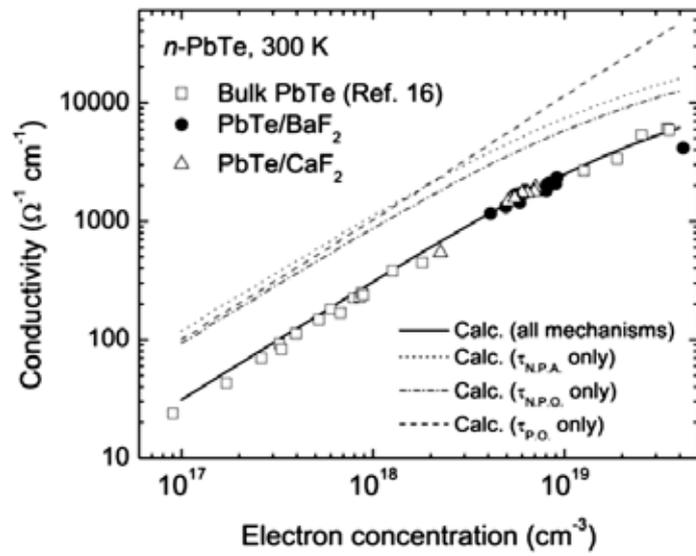


In einer Arbeit von Vineis et.al. (Vineis, et al., 2008) wurde der Einfluss der polar optischen (PO), nicht-polar optischen (NPO) und nicht-polar akustischen Phononen auf die elektrische Leitfähigkeit (Abbildung 4.12), den

Seebeck-Koeffizient und den Power-Faktor (Abbildung 4.13 a und b) eingegangen. Es wird geschlussfolgert, dass bei kleinen Ladungsträgerkonzentrationen alle Streumechanismen gleichermaßen die Eigenschaften beeinflussen, wobei bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen ($> 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) nur die Streuung an nicht-polar optischen und akustischen Phononen dominieren.

Abbildung 4.12

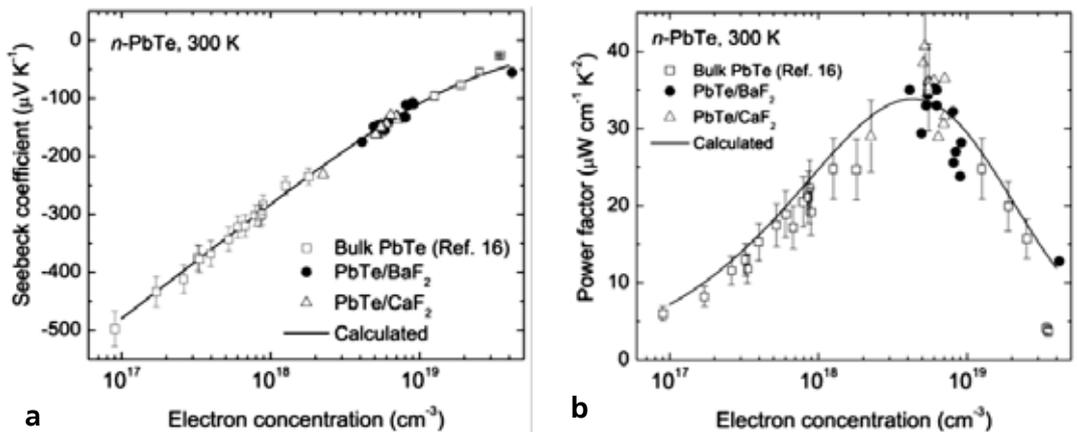
Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von n-PbTe; entnommen aus (Vineis, et al., 2008)



Für den Seebeck-Koeffizienten wurde folgende Gleichung für dessen Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration in n-PbTe von der Gruppe

Abbildung 4.13

Seebeck-Koeffizient (a) und Power-Faktor (b) in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von n-PbTe; entnommen aus (Vineis, et al., 2008)



um Harman (Harman, Spears, & Manfra, High Thermoelectric Figures of Merit in PbTe Quantum Wells, 1996) gefunden

Gleichung 22

$$S = -477 + 175 \log(n/1 \cdot 10^{17}) \mu\text{V/K}$$

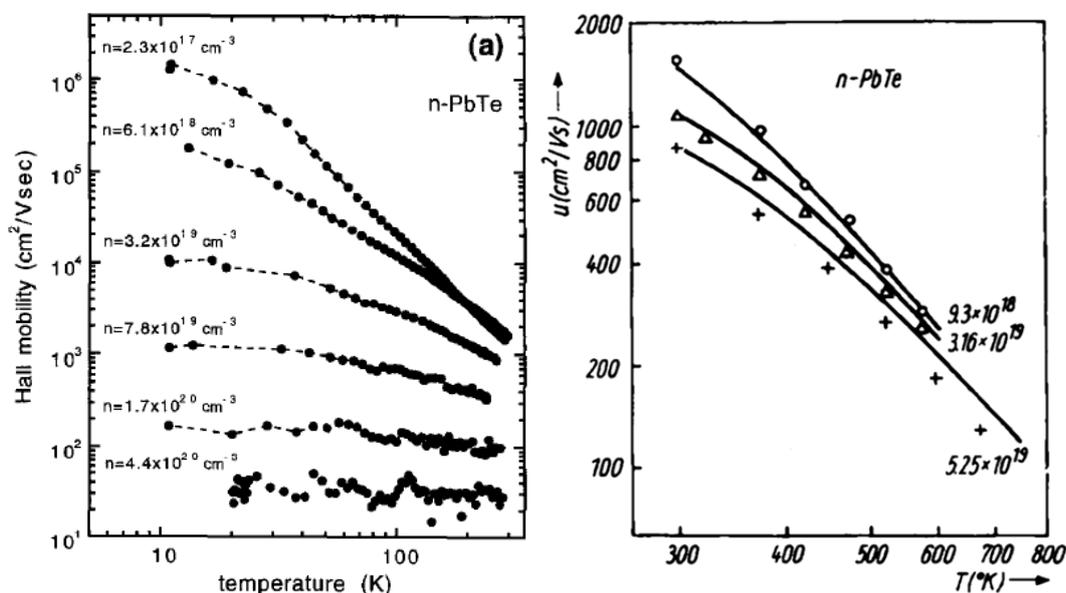
Grundlegend ist festzustellen, dass mit steigender Ladungsträgerkonzentration die elektrische Leitfähigkeit ansteigt und der Seebeck-Koeffizient fällt. Dies äußert sich in einem maximalen Powerfaktor in der Nähe einer Ladungsträgerkonzentration von $\sim 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Bei sehr niedrigen Temperaturen ($< 10 \text{ K}$) wird angenommen, dass die Streuung an ionisierten Störstellen dominiert (Rabii, 1974). Oberhalb von 10 K kommt der Einfluss der Streuung an optischen und akustischen Phononen zum Tragen. Die Beweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur typischerweise mit $T^{-\beta}$ ab, wobei für Bleichalkogenide Werte zwischen $\beta = 2,0 - 2,4$ und für reinste Kristalle $\beta = 2,5$ berichtet werden (Allgaier & Scanlon, 1958).

Abbildung 4.14

Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von Elektronen in n-PbTe
 a) bei Temperaturen unterhalb 300 K von $3 \mu\text{m}$ dicken n(Bi)-PbTe Schichten, die mittels MBE hergestellt wurden; entnommen aus (Ueta, Springholz, Schinagl, Marschner, & Bauer, 1997)

b) bei Temperaturen oberhalb von 300 K ; entnommen aus (Ravich, Efimova, & Tamarchenko, 1971)



Dies zeigt sich in einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit $\sim T^{-2,2}$ und einem Anstieg des Seebeck-Koeffizienten mit dem Anstieg der Temperatur (Abbildung 4.15), wobei der gemessene Seebeck-Koeffizient maximal bei 600 K ist. Die Abnahme des Seebeck-Koeffizienten bei Temperaturen oberhalb 600 K kann auf bipolaren Effekte zurückgeführt werden. Der Power-Faktors nimmt stetig mit zunehmender Temperatur ab (Abbildung 4.16).

Abbildung 4.15

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (a) und des Seebeck-Koeffizienten (b) von n-PbTe; entnommen aus (Vineis, et al., 2008)

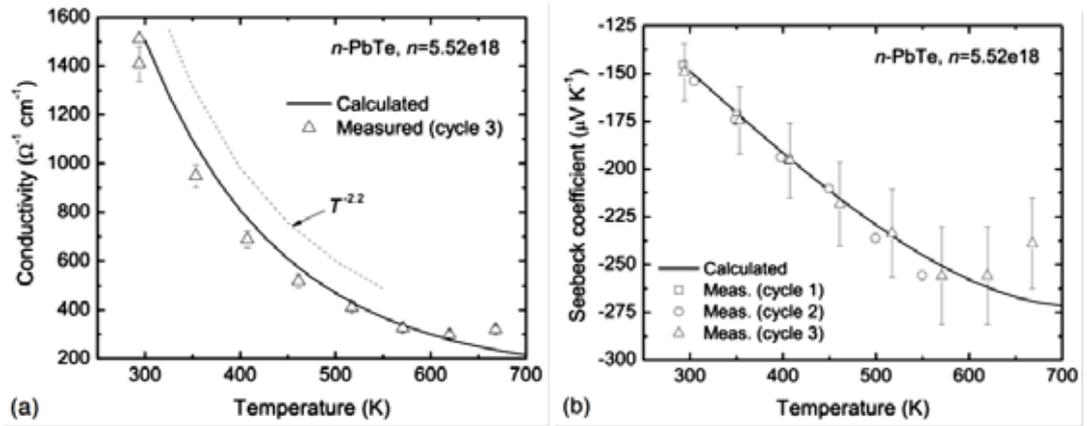
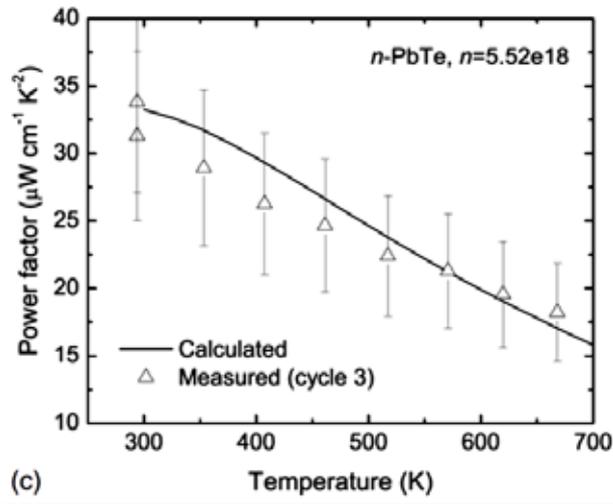


Abbildung 4.16

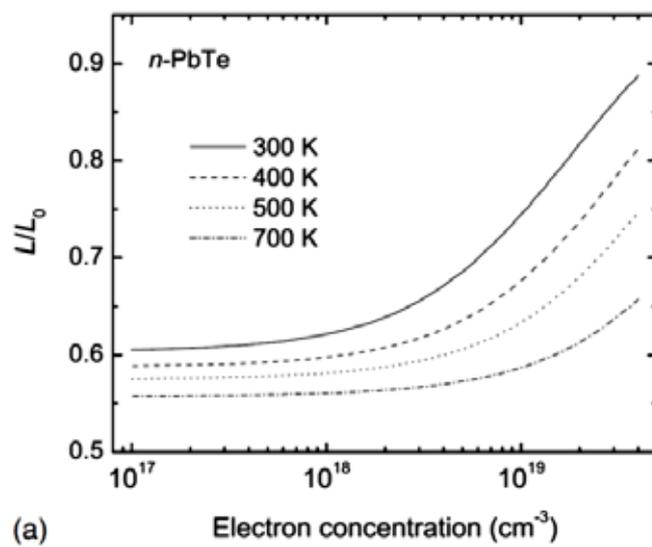
Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von n-PbTe; entnommen aus (Vineis, et al., 2008)



Bei der Wärmeleitfähigkeit spielt die Lorenzzahl zur Berechnung des elektronischen Anteils nach dem Wiedemann-Franz Gesetz (Gleichung 18)

Abbildung 4.17

Berechnete Lorenzzahlen L von n-PbTe im Verhältnis zur Lorenzzahl von Metallen $L_0 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von n-PbTe; entnommen aus (Vineis, et al., 2008)

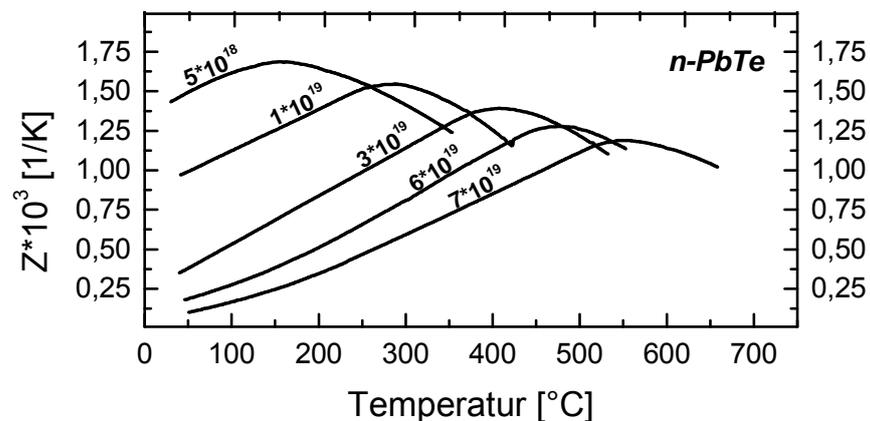


eine wesentliche Rolle. In der Arbeit von Vineis et al. (siehe Abbildung 4.17) wurde der relative Verlauf der Lorenzzahl von PbTe gegenüber der Lorenzzahl von Metallen $L_0 = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ berechnet. Die Lorenzzahl von PbTe liegt in dem Temperaturbereich und für die Ladungsträgerkonzentrationen $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ deutlich unterhalb der Lorenzzahl von Metallen. Für kleine Ladungsträgerkonzentrationen $< 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ steigt die Lorenzzahl kaum an. Bei höhere Ladungsträgerkonzentrationen steigt sie abhängig von der Temperatur unterschiedlich stark an.

Abschließend soll die Auswirkung der Transporteigenschaften auf die thermoelektrische Gütezahl als eine Zusammenfassung aller genannten Transportparameter aufgeführt werden (Abbildung 4.18, entnommen aus (Ravich, Efimova, & Smirnov, 1970)). Wie aus den beschriebenen Transporteigenschaften hervorgeht, ist die maximale Gütezahl von der Temperatur und der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Desto höher die Ladungsträgerkonzentration bei desto höheren Temperaturen liegt das Maximum von Z. Für die dimensionslose Gütezahl ZT muss Z mit der absoluten Temperatur T multipliziert werden, wodurch sich ein Maximum von ZT für eine Ladungsträgerkonzentration von $3 - 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei Temperaturen zwischen $350 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielen läßt.

Abbildung 4.18

Thermoelektrische Gütezahl Z in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen in n-PbTe; entnommen aus (Ravich, Efimova, & Smirnov, 1970)



Damit ist gezeigt, dass die Ladungsträgerkonzentration einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz von thermoelektrischen Materialien hat. Daher wird in den nachfolgenden Abschnitten der Einfluss der Eigendotierung und Fremddotierung betrachtet.

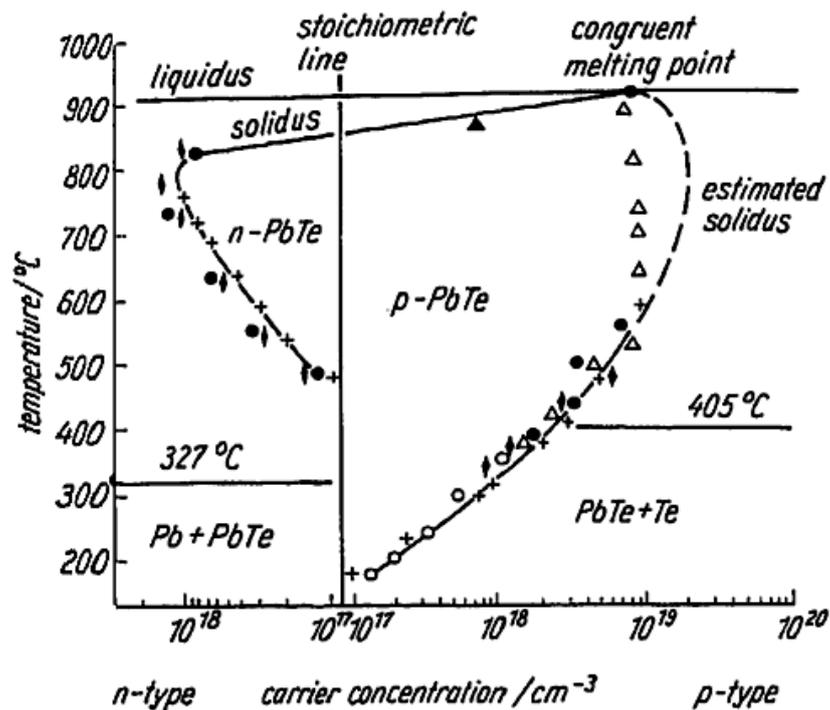
4.5 Defektstruktur von PbTe

Der Existenzbereich von Verbindung wie PbTe ist im Wesentlichen durch die Defektstruktur und der damit verbunden Abweichung von der perfekten Stöchiometrie geprägt. Durch solche Störstellen unterscheiden sich reale

Kristalle von perfekten „idealen“ Kristallen und brechen die Symmetrie des Kristallgitters. Dies führt zu einer veränderten elektronischen Zustandsdichte und wirkt sich so auf die elektronischen Eigenschaften des Kristalls aus. Solche Defekte werden als Eigendotierung (Eigenfehlordnung) bezeichnet und spielen in dieser Arbeit durch ihren Einfluss auf die zu untersuchende Fremddotierung (chemische Fehlordnung durch Fremdatome) eine wichtige Rolle. Daher wird im Folgenden die Defekstruktur von PbTe näher betrachtet werden².

Abbildung 4.19

Existenzbereich von PbTe; entnommen aus (Schenk, Berger, Klimakow, Mühlberg, & Wienecke, 1988)



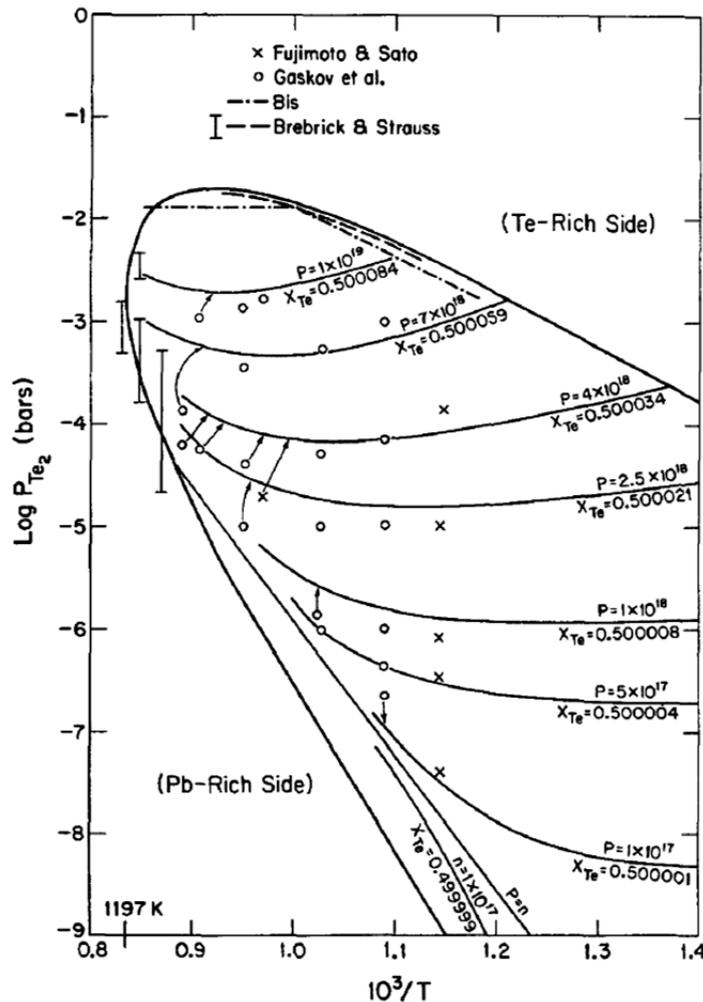
Entsprechend des Phasendiagramms in Abbildung 4.1 ist links der Stöchiometrielinie in Abbildung 4.19, entnommen aus (Schenk, Berger, Klimakow, Mühlberg, & Wienecke, 1988), die Pb-reiche und rechts davon die Te-reiche Phase zu finden. Der aus Schmelzversuchen ermittelte Existenzbereich von PbTe ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Der Existenzbereich erstreckt sich im Pb-reichen Gebiet von $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ im Te-reichen Gebiet. Mittels in-situ Hall-Effekt Untersuchungen bei höheren Temperaturen, wurde ein deutlich größerer Existenzbereich von $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (n-Typ) bei 600 °C bis $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (p-Typ) bei 800 °C gemessen (Schenk, Berger, Klimakow, Mühlberg, & Wienecke, 1988). Es wurde wie auch in weiteren Arbeiten gezeigt, dass PbTe bei Metallüberschuss ein n-Typ

² Es werden ein- und zweidimensionale Defekte wie Versetzungen, Stapelfehler oder Korngrenzen nicht berücksichtigt.

Halbleiter bzw. bei Chalkogenüberschuss ein p-Typ Halbleiter darstellt. Die minimale (intrinsische) Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur liegt bei ca. $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ für p-Leitung. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass beim Auslagern von PbTe bei höheren Temperaturen und Chalkogen-Dampfatmosfera nach einer bestimmten Zeit (abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit) sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt und damit die Ladungsträgerkonzentration eingestellt

Abbildung 4.20

P-T Projektion des PbTe Systems im Existenzbereich; entnommen aus (Ngai, Marshall, Sharma, & Chang, 1987)



werden kann. Diese Abhängigkeiten lassen sich aus der P-T Projektion von (Ngai, Marshall, Sharma, & Chang, 1987) in Abbildung 4.20 entnehmen. Über die Art der Defekte besteht noch keine einheitliche Meinung. Von Kröger und Vink wurden erste Grundlagen zur Betrachtung der Defektstruktur gegeben (Kröger & Vink, Relation between the concentration of imperfections in solids, 1958). In dem Buch „The Chemistry of Imperfect Crystals“ aus dem Jahre 1964 wurden von Kröger die Verbindungen PbS und PbTe als prominente Beispiele für die Defektstruktur halbleitender Verbindungen vom Typ M₁X₁ aufgeführt (Kröger, The Chemistry of Imperfect Crystals, 1964). Weitere Untersuchungen zur Defektstruktur wurden von

Novoselova et al. und Heinrich Schmidtke durchgeführt (Novoselova, Zlomanov, Karbanov, Matveyev, & Gas'kov, 1972) (Schmidtke, 1975).

Novoselova et al. (Novoselova, Zlomanov, Karbanov, Matveyev, & Gas'kov, 1972) schlussfolgert aus verschiedenen Arbeiten, dass neutrale und geladene Pb-Leerstellen (V_{Pb}^x , V_{Pb}^I) sowie Pb-Interstitials (Pb_i^x , Pb_i^{\cdot}) auftreten.

Nach Schmidtke (Schmidtke, 1975) verläuft die Kationendiffusion überwiegend bei Pb-Überschuss über das Zwischengitter ($\Rightarrow Pb_i$), dagegen bei Te-Überschuss über Leerstellen (V_{Pb}). Nahe dem intrinsischen Bereich liegen beide Defektarten vor. Für die Anionendiffusion wird stets von einer Diffusion über Chalkogenzwischengitterdefekte (Te_i) ausgegangen, wohingegen bei Te-Überschuss die Diffusion über neutrale Defekte und bei Pb-Überschuss über einfach ionisierte Defekte abläuft. Dies führt zu der Folgerung, dass die Frenkel- ($M_M + V_i \leftrightarrow M_i + V_M$) und Zwischengitterfehlordnung dominieren, wohingegen die Schottky-Fehlordnung vernachlässigbar ist.

Schenk et al. (Schenk, Berger, Klimakow, Mühlberg, & Wienecke, 1988) folgerten aus Untersuchungen der Gitterkonstante, dass im Te-reichen Gebiet des Existenzbereiches einfach oder zweifach geladene Pb-Leerstellen (V_{Pb}^I bzw. V_{Pb}^{II}) vorherrschen, was in guter Übereinstimmung zu anderen Untersuchungen steht. Aus Positron-Annihilations Messungen wurde geschlossen, dass einfach geladene Pb-Leerstellen (V_{Pb}^I) in p-Typ PbTe dominieren. Für die Pb-reiche Seite des Existenzbereiches werden neutrale und geladene Pb-Atome auf Zwischengitterplätze (Pb_i^x , Pb_i^{\cdot} , $Pb_i^{\cdot\cdot}$) gefolgt.

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts wurden weitere Untersuchungen zur Defektstruktur von der Gruppe um D. M. Freik an Dünnschichtproben durchgeführt (Freik, Ruvinskii, Ruvinskii, & Galushchak, 2001) (Freik A. , 2003). Hier wird von neutralen, einfach und zweifach positiv geladenen Bleiatomen auf Zwischengitterplätzen (Pb_i^x , Pb_i^{\cdot} , $Pb_i^{\cdot\cdot}$) und von neutralen, einfach und zweifach negativ geladenen Bleileerstellen (V_{Pb}^x , V_{Pb}^I bzw. V_{Pb}^{II}) ausgegangen. Nach den Berechnungen von Freik dominieren Pb_i^{\cdot} bei Metallüberschuss, wohingegen V_{Pb}^{II} gefolgt von V_{Pb}^I bei Chalkogenüberschuss dominieren. Vernachlässigbar sind demnach $Pb_i^{\cdot\cdot}$ und V_{Pb}^x . Die darauf basierenden Bildungs- und Massenwirkungsrelationen sind in der folgenden Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3

Bildungsreaktion und Massenwirkungsrelation für Defekte in PbTe nach (Freik, Ruvinskii, Ruvinskii, & Galushchak, 2001)

Bildungsreaktion	Massenwirkungsrelation
$0 \rightleftharpoons e^{\cdot} + h^{\cdot}$	$K_i = [e^{\cdot}] [h^{\cdot}] = n \cdot p$
$Pb_{Pb}^x \rightleftharpoons V_{Pb}^x + Pb_i^x$	$K_F = [V_{Pb}^x] [Pb_i^x]$
$Pb_{Pb}^x \rightleftharpoons V_{Pb}^{\cdot} + Pb_i^{\cdot}$	$K_F' = [V_{Pb}^{\cdot}] [Pb_i^{\cdot}]$
$Pb_{Pb}^x \rightleftharpoons V_{Pb}^{\cdot\cdot} + Pb_i^{\cdot\cdot}$	$K_F'' = [V_{Pb}^{\cdot\cdot}] [Pb_i^{\cdot\cdot}]$
$Pb_i^x \rightleftharpoons Pb_i^{\cdot} + e^{\cdot}$	$K_a = [Pb_i^{\cdot}] [e^{\cdot}] / [Pb_i^x]$
$Pb_i^x \rightleftharpoons Pb_i^{\cdot\cdot} + 2e^{\cdot}$	$K_a = [Pb_i^{\cdot\cdot}] [e^{\cdot}]^2 / [Pb_i^x]$
$V_{Pb}^x \rightleftharpoons V_{Pb}^{\cdot} + h^{\cdot}$	$K_b' = [V_{Pb}^{\cdot}] [h^{\cdot}] / [V_{Pb}^x]$
$V_{Pb}^x \rightleftharpoons V_{Pb}^{\cdot\cdot} + 2h^{\cdot}$	$K_b'' = [V_{Pb}^{\cdot\cdot}] [h^{\cdot}]^2 / [V_{Pb}^x]$
$PbTe_{(s)} \rightleftharpoons Pb_{(g)} + \frac{1}{2}Te_{2(g)}$	$K_{PbTe} = p_{Pb} p_{Te_2}^{\frac{1}{2}}$
$\frac{1}{2}Te_{2(g)} \rightleftharpoons Te_{Te}^x + V_{Pb}^{\cdot} + h^{\cdot}$	$K_{Te}' = [Te_{Te}^x] [V_{Pb}^{\cdot}] [h^{\cdot}] / p_{Te_2}^{\frac{1}{2}}$
$\frac{1}{2}Te_{2(g)} \rightleftharpoons Te_{Te}^x + V_{Pb}^{\cdot\cdot} + 2h^{\cdot}$	$K_{Te}'' = [Te_{Te}^x] [V_{Pb}^{\cdot\cdot}] [h^{\cdot}]^2 / p_{Te_2}^{\frac{1}{2}}$
$\frac{1}{2}Te_{2(g)} + Pb_i^x \rightleftharpoons Pb_{Pb}^x + Te_{Te}^x$	$K_{Tei} = [Te_{Te}^x] / [Pb_i^x] p_{Te_2}^{\frac{1}{2}}$
$\frac{1}{2}Te_{2(g)} \rightleftharpoons Te_{Te}^x + V_{Pb}^x$	$K_{TeV} = [V_{Pb}^x] / p_{Te_2}^{\frac{1}{2}}$
$Pb_{(g)} + V_{Pb}^x \rightleftharpoons Pb_{Pb}^x$	$K_{Pb} = [Pb_{Pb}^x] / [V_{Pb}^x] p_{Pb}$
$Pb_{(g)} \rightleftharpoons Pb_i^x$	$K_{Pb} = [Pb_i^x] / p_{Pb}$
$Pb_{(g)} \rightleftharpoons Pb_i^{\cdot} + e^{\cdot}$	$K_{Pb}' = [Pb_i^{\cdot}] [e^{\cdot}] / p_{Pb}$
$Pb_{(g)} \rightleftharpoons Pb_i^{\cdot\cdot} + 2e^{\cdot}$	$K_{Pb}'' = [Pb_i^{\cdot\cdot}] [e^{\cdot}]^2 / p_{Pb}$

Zusammenfassend kann hinsichtlich der Defektstruktur gesagt werden, dass der große Existenzbereich von PbTe, und den damit einhergehenden elektrisch aktiven Störstellen, bei der Betrachtung der Fremddotierung berücksichtigt werden muss. Es wird einheitlich angenommen, dass die Defekte im Pb-Untergitter auftreten und Frenkel- bzw. Zwischengitterfehlordnung vorherrschen, wobei über den Valenzzustand noch keine Gewissheit besteht.

4.6 Fremddotierung von PbTe

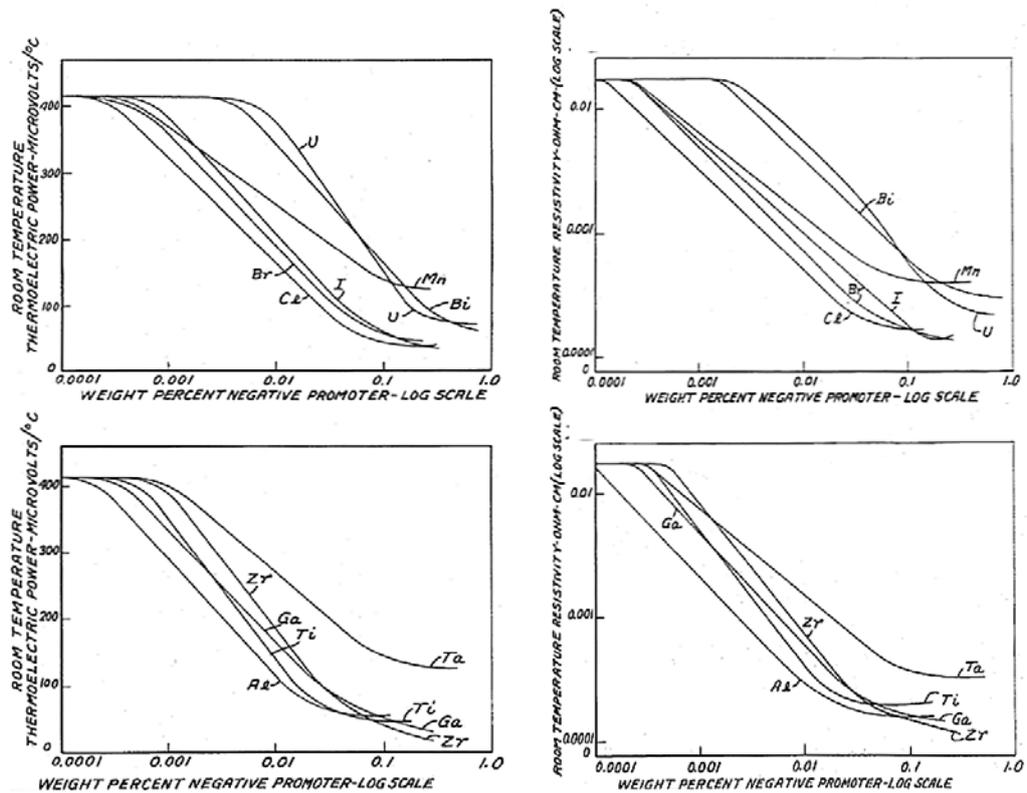
Die Dotierung mit chemischen Fremdatomen erfolgt durch Substitution oder durch Einbau in das Zwischengitter ähnlich der Eigendotierung. Damit spielt der große Existenzbereich mit den damit verbundenen elektrisch aktiven Eigendefekten bei der Fremddotierung von PbTe eine wesentliche Rolle. Des Weiteren muss das Blei/Tellur-Verhältnis hinsichtlich Einbau und Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Eine weitere Besonderheit von PbTe stellt die Kombination einer kleinen effektiven Elektronenmasse ($m \sim 10^{-2} m_e$, siehe Abschnitt 4.2) mit einer hohen Permittivität ($\epsilon \sim 10^3$, siehe Abschnitt 4.1) dar. Deshalb ist das Coulomb Potential der Störstelle abgeschirmt und das kurzreichweitige Potential hat den größten Einfluss auf das Energiespektrum der Störstelle (Akimov, Dmitriev, Kholkhlov, & Ryabova, 1993), (Khokhlov D. , 2003). Damit einhergehend sind stark lokalisierte Defektzustände vorhanden, die für viele Dotierstoffe beobachtet wurden. Bleitellurid stellt somit ein Modellsystem für tiefe Störstellen dar (Kaidanov & Ravich, 1985).

Eine erste ausführliche Studie über die Fremddotierung von Bleitellurid wurde von Koval'chik und Maslakovets (Koval'chik & Maslakovets, 1956) durchgeführt. Sie haben an Massivmaterial verschiedene Dotierstoffe untersucht und kamen zu dem Ergebnis, dass die Elemente Cl, Br, J, Bi, Sb und Nb Donatoren sind. Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung des Dotierverhaltens dieser Elemente wurde mit Br n-dotiertes PbTe ($n=5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) verwendet. Bei diesen Codotierungsversuchen wurden Ag, Au, Tl und Cu als Akzeptoren identifiziert, wobei bis auf Tl-Dotierung auch n-Dotierung in Abhängigkeit des Te/Pb-Verhältnisses festgestellt wurde. Für Sn, Ge, Ti, Ni, Co, Fe, Pt und Mg wurde ein ähnliches Verhalten entsprechend Pb-Überschuss (n-Dotierung) beobachtet, wohingegen ein dem Te-Überschuss entsprechendes Verhalten (p-Dotierung) für die Zugabe von Se, S und O gefunden wurde. Ein Teil dieses Ergebnisses lässt sich mit dem isoelektrischen Verhalten der Elemente der IV und VI Hauptgruppe erklären.

Die Gruppe um R. W. Fritts hat sich zur gleichen Zeit mit experimentellen Untersuchungen der Dotierung von Bleichalkogenid-Verbindungen beschäftigt (Fritts, Grove, & Karrer, 1957), (W. Fritts, 1959), (Fritts R. , 1960). In deren Patent US2811571A1 werden zahlreiche Dotierstoffe für PbTe benannt und die Auswirkungen der Dotierstoffkonzentrationen auf den spezifischen Widerstand und den Seebeck-Koeffizient aufgeführt (Abbildung 4.21). Leider werden in dem Patent keine genauen Angaben über die Versuche bzw. Versuchsbedingungen wie beispielsweise das Pb/Te Verhältnis und die Synthesemethode gegeben. Es wurden hierzu auch keine weiteren publizierten Daten gefunden. Vor allem die Kenntnis der Ladungsträgerkonzentrationen für die verschiedenen Dotierstoffe und Dotierstoffkonzentrationen wären wünschenswert. Nichtsdestotrotz sind

Abbildung 4.21

Einfluss verschiedener Dotierstoffe wie Al, Zr, Ta, Ti und Ga als Donatoren auf Seebeck-Koeffizienten und den spezifischen Widerstand in PbTe. Bilder wurden entnommen aus (Fritts, Grove, & Karrer, 1957).



damit die Elemente Bi, Br, Mn, U, I, Cl, Ta, Zr, Ga, Ti und Al als Donatoren und Na, As, Tl und K als Akzeptoren bekannt. Fritts hat den Einbau von Dotierstoffen folgendermaßen erklärt (Fritts, Grove, & Karrer, 1957): Er hat angenommen, dass der Dotierstoff als eine in dem Wirtsgitter gelöste stabile Verbindung existiert. So sollen sich die stabilen Verbindungen Bi_2Te_3 , TaTe_2 , MnTe_2 , ZrTe_2 , TiTe_2 , Al_2Te_3 , Ga_2Te_3 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , UTe_2 in geringen Konzentrationen im Wirtskristall einbauen und für die n-Leitung verantwortlich sein. Diese Verbindungen ersetzen im Wirtskristall eine der Anzahl an Te-Atomen entsprechende Anzahl an PbTe Moleküle und erzeugen dadurch jeweils eine ungeladene Pb-Vakanz. Diese Pb-vakanten Gitterplätze werden durch den Überschuss an Pb durch freie Pb-Atome besetzt³. Da die Valenzelektronen sich nicht an der chemischen Bindung beteiligen können, werden diese ionisiert und zwei Elektronen an das Leitungsband abgegeben. In diesem Erklärungsmodell wird angenommen, dass bei PbCl_2 , PbBr_2 und PbI_2 zwei Tellur-Atome durch zwei Halogen-Atome ersetzt werden, wodurch wiederum ein Pb-Atom seine Valenzelektronen in das Leitungsband abgeben kann.

³ Der Überschuss an Pb kommt daher zustande, dass Fritts von einem exakten Verhältnis von Metall zu Chalkogen von 1:1 ausgeht.

Das Akzeptor-Verhalten von Natrium und Kalium wird ähnlich beschrieben: Es sollen im Wirtsgitter von PbTe durch Zugabe der genannten Dopanden die Verbindungen Na₂Te und K₂Te entstehen, die ungeladene Te-Vakanzen erzeugen. Die werden wiederum mit Tellur-Atomen aufgefüllt, wodurch Defektelektronen erzeugt werden. Dieses Modell kann das Dotierverhalten einiger Elemente erklären, jedoch kann es nicht alle Ergebnisse korrekt interpretieren.

Sehr umfassende Untersuchungen wurden von A. J. Strauss durchgeführt (Strauss, 1973). PbTe wurde mit verschiedenen Dotierstoffen synthetisiert und anschließend in Te bzw. Pb reicher Atmosphäre ausgelagert, so dass sich unter den jeweiligen Bedingungen das thermodynamische Gleichgewicht einstellen konnte. Die Ergebnisse der Hall-Effekt Messungen von Strauss sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Es konnte nachgewiesen werden, dass In und Bi Donatoren und Tl ein Akzeptor ist. Ag, As, Sb und Cu zeigten amphoteren Charakter.

Tabelle 4.4

Leitungstyp und Ladungsträgerkonzentrationen aus Hall-Effekt Messungen an verschieden dotierten PbTe Kristallen, die in unterschiedlichen Te- und Pb-angereicherten Atmosphären ausgelagert wurden. Tabelle wurde entnommen aus (Strauss, 1973).

Dopant	Type and Concentration (cm ⁻³)				
	As-grown	Pb-saturated		Te-saturated	
		800° C	500° C	800° C	350° C
Undoped ^a	p 3 x 10 ¹⁸	n 2 x 10 ¹⁸	n 1 x 10 ¹⁷	p 8 x 10 ¹⁸	p 9 x 10 ¹⁷
Undoped	p 3 x 10 ¹⁸	n 2 x 10 ¹⁸	n 2 x 10 ¹⁷	p 4 x 10 ¹⁸	p 1 x 10 ¹⁸
Cu	n 2 x 10 ¹⁹	n 2 x 10 ¹⁹	n 2 x 10 ¹⁹	p 1 x 10 ¹⁷	**p 0.8 - 2 x 10 ¹⁷
Ag	p 0.8 - 7 x 10 ¹⁸ n 1 - 2 x 10 ¹⁸	n 6 x 10 ¹⁸	n 5 x 10 ¹⁸	p 2 x 10 ¹⁹	p 6 x 10 ¹⁸
In	n 2 x 10 ¹⁸	n 4 x 10 ¹⁸	n 3 x 10 ¹⁸	*p 8 x 10 ¹⁷	n 2 x 10 ¹⁸
Tl	p 0.7 - 1 x 10 ¹⁹	p 1 x 10 ¹⁹	p 9 x 10 ¹⁸	p 9 x 10 ¹⁸	p 6 x 10 ¹⁸
As	*p 0.4 - 4 x 10 ¹⁸	p 4 x 10 ¹⁸	p 5 x 10 ¹⁸	p 2 x 10 ¹⁸	n 0.9 - 3 x 10 ¹⁷
Sb	n 0.2 - 1 x 10 ¹⁹	n 5 - 7 x 10 ¹⁷	*p 1 x 10 ¹⁸	p 2 x 10 ¹⁸	n 1 x 10 ¹⁸
Bi	n 0.2 - 2 x 10 ¹⁹	n 2 x 10 ¹⁹	n 2 x 10 ¹⁹	**p 1 x 10 ¹⁸	n 3 x 10 ¹⁸

^aRef. 1,9

*Some or all samples n-type at 77K

**Not measurable at 77K because of spurious voltages

Der auf diesen und weiteren Arbeiten basierende wissenschaftliche Stand hinsichtlich der Dotierung von PbTe mit verschiedenen Elementen wird im Folgenden erörtert (Abrikosov, Bankina, Poretzkaya, Shelimova, & Skudnova, 1969), (Dugaev, Litvinov, & Łusakowski, 1999), (Khokhlov D. , 2003), (Landolt-Börnstein, 1983), (Maier & Hesse, 1980):

Bei den untersuchten Alkali-Metallen (Li, Na, K) wurde p-Leitung (Defektelektronenleitung) festgestellt (siehe z.B. (Kaidanov & Ravich, 1985)). Daher gelten diese Elemente als Akzeptoren in PbTe. Dies wird auf den Einbau zurückgeführt, demzufolge die Alkali-Atome den Gitterplatz des Pb-Ions einnehmen, und durch die reduzierte Anzahl der für die chemische

Bindung zur Verfügung stehenden Elektronen ein elektrisch aktives Defektelektron entsteht ($\rightarrow M_{\text{Pb}}^{\cdot}$). Durch die Dotierung mit Alkali-Metallen wie Na und Li können durch das Ersetzen von Pb-Atomen (Kation) im Kristallgitter Defektelektronenkonzentrationen von bis zu 10^{20} cm^{-3} erzielt werden.

Bei den bisherigen Untersuchungen der Dotierung von PbTe mit Erdalkali-Metallen wurden isovalente Eigenschaften festgestellt (Kaidanov & Ravich, 1985).

Die untersuchten Übergangsmetalle der Gruppe II b, III b; IV b; V b und VI b sowie Co und Ni wurden als Donatoren identifiziert (Akimov, Dmitriev, Kholkhlov, & Ryabova, 1993). Es wird angenommen, dass Co^{3+} und Ni^{3+} auf Zwischengitterplätzen ($\rightarrow M_i^{\cdot}$) eingebaut werden. Bei Mn und Fe wird von einem Einbau auf Pb-Gitterplätzen ausgegangen und beide gelten als isovalent zu Pb, wobei die Dotierung mit Mn auch Akzeptorverhalten zeigt⁴. Für Cu und Ag wird je nach Metall/Chalkogen-Verhältnis angenommen, dass sie das Pb-Ion als Akzeptor substituieren (Te-reich) bzw. auf Zwischengitterplätzen (Pb-reich) als Donatoren eingebaut werden. Bei der Dotierung mit den Elementen Cr und Ti wurde das Festsetzen des Fermi-Niveaus (Fermi-Level-Pinning) beobachtet. Darauf wird nachfolgend noch detaillierter eingegangen.

Eine Vielzahl der untersuchten Lanthanoide wird in der Literatur als Donatoren bezeichnet. Eu hat zu Pb isovalente Eigenschaften, wohingegen Yb und Tm als Akzeptoren angesehen werden (Springholz & Bauer, 1992).

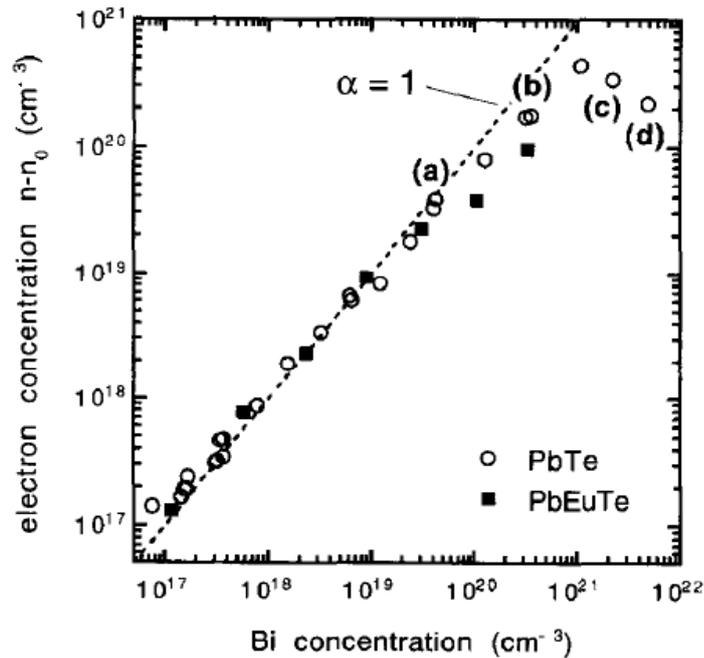
Halogen-Atome wie I, Br, Cl substituieren in den Bleichalkogeniden das Chalkogen-Atom ($\rightarrow \text{Ha}_{\text{Te}}^{\cdot}$) und haben daher eine starke Donator-Wirkung (Kaidanov & Ravich, 1985). Damit sind Ladungsträgerkonzentrationen (Elektronen) im Bereich von bis zu 10^{20} cm^{-3} möglich.

Am besten untersucht ist die Fremddotierung mit den Elementen der dritten und vierten Hauptgruppe. Deren Dotierverhalten ist nicht gruppenspezifisch und weist einige Besonderheiten auf. Nach der Oktett-Regel würden für die Substitution des Pb-Atoms mit einem Gruppe V - Element wie Bi, Sb und As n-Leitung (\rightarrow Donator) und für einen Austausch mit Gruppe III - Elementen wie In, Tl und Ga p-Leitung (\rightarrow Akzeptor) erwarten werden. Dies trifft für die Elemente Bi und Tl zu. Die Dotiereffizienz von PbTe mit Bi ist über einen weiten Bereich nahezu eins, wie Abbildung 4.22 zu entnehmen ist. Erst bei höheren Bi-Konzentrationen von $N_{\text{Bi}} > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ werden Abweichungen festgestellt.

⁴ Bei diesem Befund ist das Metall/Chalkogen Verhältnis nicht eindeutig geklärt, wodurch mit Pb-Überschuss auch n-Dotierung erzielt werden könnte.

Abbildung 4.22

Elektronenkonzentration für Bi-dotiertes PbTe und $\text{Pb}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{Te}$ hergestellt mittels MBE. Bild wurde aus (Ueta, Springholz, Schinagl, Marschner, & Bauer, 1997) entnommen.

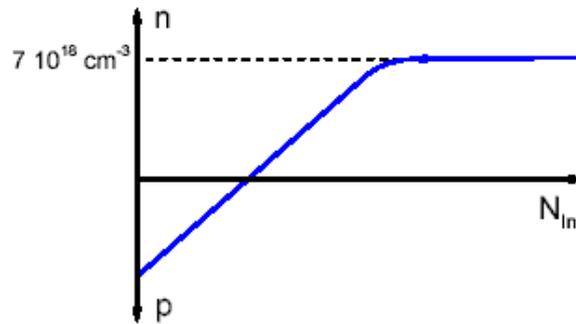


In diesen Löslichkeitsgrenzen wird davon ausgegangen, dass Bi auf den Pb-Platz (Bi_{Pb}) eingebaut wird und jedes Bi-Atom ein überschüssiges Elektron an das Leitungsband abgibt. Unter dieser Annahme sollten die Gruppe V Elemente wie Sb und As ebenfalls Donatoren sein, was nicht zutrifft. Aufgrund der amphoteren Wirkungsweise wird davon ausgegangen, dass As und Sb bei Pb-Überschuss auf dem Pb-Gitterplatz bzw. bei Te-Überschuss auf dem Te-Gitterplatz eingebaut werden.

Die chemische Stabilisierung des Fermi-Niveaus wurde bei der Dotierung mit den Gruppe III Elementen In, Ga und Tl beobachtet und mehrfach bestätigt (Akimov, Dmitriev, Kholkhlov, & Ryabova, 1993), (Khokhlov & Volkov, 2003), (Ravich, Efimova, & Tamarchenko, 1971). Bei einer Dotierung von PbTe mit In steigt zuerst die Ladungsträgerkonzentration n mit zunehmender Indium-Dotierstoffkonzentration N_{In} an. Ab einer Ladungsträgerkonzentration von $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nimmt trotz weiter zunehmender Dotierstoffkonzentration die Ladungsträgerkonzentration nicht mehr zu (Abbildung 4.23 entnommen aus (Gelbstein, Dashevsky, & Dariel, 2005)). Diese Sättigung der Ladungsträgerkonzentration wird mit dem Festsetzen des Fermi-Niveaus interpretiert. Verknüpft wird diese Stabilisierung des Fermi-Niveaus mit einem Wechsel der Valenzen des Indiums. Dieses sogenannte „Variable Valence Model“ wurde erstmals für die Dotierung mit In eingeführt, um das Donatorverhalten und das Fermi-Level-Pinning zu erklären (Lischka, 1986). Es wird angenommen, dass Indium das Pb-Atom substituiert und folglich im Zustand In^{2+} vorliegen sollte. Da der Zustand In^{2+} als energetisch ungünstig ist (Lischka, 1986) und die Dotierweise nicht erklären würde, wird von einem Mischzustand aus den stabileren Zuständen gemäß $2 \text{In}^{2+} = \text{In}^{1+} + \text{In}^{3+}$

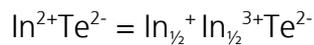
Abbildung 4.23

Fermi-Level-Pinning von In-dotiertem PbTe (chemische Stabilisierung des Fermi-Niveaus im Volumenmaterials bei Variation der Dotierstoffkonzentration); entnommen aus (Gelbstein, Dashevsky, & Dariel, 2005)



ausgegangen. Das theoretische Modell geht davon aus, dass die Ladungsdisproportionierung, mit einer Lokalisierung von zwei Elektronen bei einem der beiden In-Ionen und der Lokalisierung von zwei Defektelektronen an dem anderen, durch eine anziehende Wechselwirkung stabilisiert wird (Ahmad, Hoang, & Mahanti, 2006). Die Reaktion kann unter Berücksichtigung der Beziehung

Gleichung 23



folgendermaßen beschrieben werden:

Gleichung 24

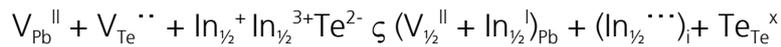


Für diese Bildungsreaktion hinsichtlich der In-Dotierung (Substitution eines Pb-Ions durch ein In-Ion) wird von einer elektrisch neutralen Vakanz eines PbTe-Moleküls im Kristallgitter ausgegangen. Diese wird mit InTe^5 (gleiches Metall/Chalkogen-Verhältnis wie PbTe) aufgefüllt (D.M. Freik, V.I. Boychuk, & L.I. Mezhylovsjka, 2003). Wie aus Gleichung 23 und Gleichung 24 folgt, liegt Indium trivalent und monovalent im Kristallgitter des PbTe vor. Es bilden sich tief liegende Störstellenniveaus aus. Demnach wird das Fermi-Niveau zwischen dem leeren und dem zweifach besetzten Störstellenzustand festgesetzt. Eine weitere Möglichkeit, die den Sachverhalt ebenfalls beschreibt, ist, dass sich der Einbau des In-Atoms in Abhängigkeit des Ionisierungsgrades ändert (D.M. Freik, V.I. Boychuk, & L.I. Mezhylovsjka,

⁵ InTe existiert als Verbindung des Systems In-Te mit einem Schmelzpunkt von 695°C und einer Bildungsenthalpie von ~72 kJ/mol bei 298K. Andere Verbindungen dieses Systems weisen jedoch eine deutlich höhere Bildungsenthalpie auf ($\text{In}_4\text{Te}_3 \sim 235$ kJ/mol; $\text{In}_2\text{Te}_3 \sim 188$ kJ/mol; $\text{In}_2\text{Te}_5 \sim 175$ kJ/mol) (Zlomanov, Sheiman, Demin, & Legendre, 2001).

2003). Demnach würde In^+ ($r_{1+} = 132 \text{ pm}$) zwischen sechs oktaedrische Te-Atomen auf den Pb-Gitterplatz eingebaut, wohingegen das wesentlich kleinere In^{3+} -Ion ($r_{3+} = 92 \text{ pm}$) zwischen vier tetraedrischen Te-Atomen auf einem Zwischengitterplatz eingebaut würde ⁶ (D.M. Freik, V.I. Boychuk, & L.I. Mezhylovsjka, 2003):

Gleichung 25

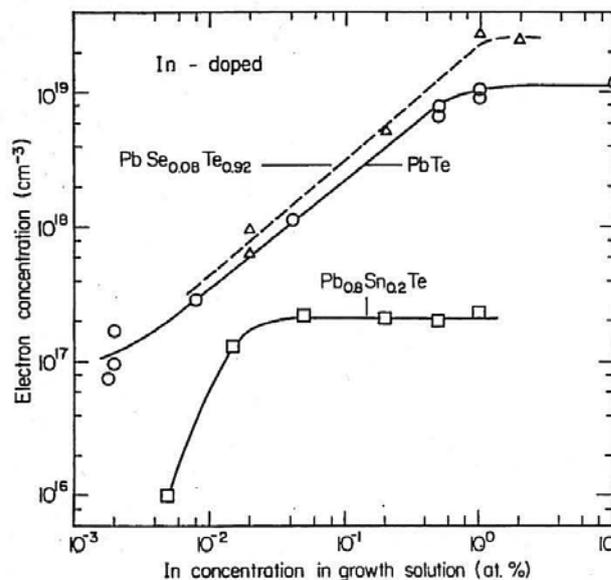


Beide Einbauweisen (Gleichung 24 und Gleichung 25) sind vorstellbar und sehr wahrscheinlich abhängig vom Metall/Chalkogen-Verhältnis.

In Abbildung 4.24, entnommen aus (Feit, Zemel, Eger, & Sternberg, 1982), sind weitere Beispiele für die Sättigung der Ladungsträgerkonzentration mit steigendem Dotierstoffniveau (Fermi-Level-Pinning) aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Sättigungskonzentration der Ladungsträger von der

Abbildung 4.24

Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der In-Dotierstoffkonzentration in unterschiedlichen PbTe-Festlösungen; entnommen aus (Feit, Zemel, Eger, & Sternberg, 1982)



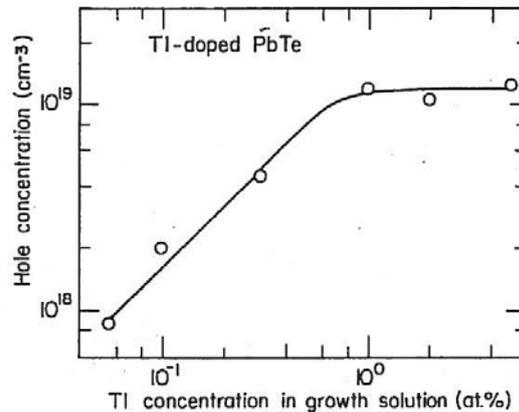
Zusammensetzung des Halbleiters und somit von dessen Bandstruktur abhängt (Abbildung 4.24). Die Ursache für die Unterschiede in den Ladungsträgerkonzentrationen von $\sim 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Gelbstein, Dashevsky, & Dariel, 2005) bzw. von $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Feit, Zemel, Eger, & Sternberg, 1982), bei denen das Fermi-Level-Pinning beobachtet wurde, ist unklar.

⁶ Ionenradius von In von der Internetseite www.wissenschaft-online.de/artikel/615496 am 24.08.2011 entnommen.

Mit dem oben genannten Modell wird auch das Fermi-Level-Pinning bei der Dotierung von PbTe mit Tl beschrieben (Zasavitsky, 2005). Es wird wiederum davon ausgegangen, dass der instabile Zustand in die stabileren zerfällt: $2 \text{ Tl}^{2+} = \text{ Tl}^{1+} + \text{ Tl}^{3+}$ und sich so unterschiedliche Störstellenniveaus bilden.

Abbildung 4.25

Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Tl-Dotierstoffkonzentration in PbTe; entnommen aus (Feit, Zemel, Eger, & Sternberg, 1982)



Die Gruppe um J. Heremans konnte mit Tl- und Na-dotiertem PbTe durch Resonanzzustände eine Steigerung des Seebeck-Koeffizienten und der thermoelektrischen Gütezahl bei 300K erzielen (siehe Abschnitt 2.2 und Abbildung 3.6). Mittlerweile konnten diese Ergebnisse unabhängig bestätigt werden (Minnich, Dresselhaus, Ren, & Chen, 2009).

Der amphotere Charakter von Ga lässt sich auch durch verschiedene Valenz-Zustände erklären. Für die Dotierung mit Gruppe III Atomen wurde von Volkov (Khokhlov D. , 2003), (Khokhlov & Volkov, 2003) ein Modell vorgeschlagen, welches auf der Spin-Bahn Kopplung und dem Überlappen der p-Orbitale der nicht benachbarten Atome beruht. Das Gruppe III Atom kann, wenn es sich auf dem Pb-Platz des Gitters befindet, in drei Atomkonfigurationen vorkommen: monovalent s^2p^1 , divalent s^1p^2 , trivalent s^0p^3 . Da die p-Elektronen an der Bildung der Bänder wesentlichen Anteil haben, ergeben sich daraus entsprechend Akzeptor-, neutrales und Donator-Verhalten. Welches Verhalten vorliegt, wird demnach durch die Lage des Fermi-Niveaus bestimmt. Wenn die Gesamtenergie der s^2p^1 und s^0p^3 Zustände sich überlagern, dann wird das Fermi-Niveau gepinnt, was den experimentellen Befunden entspricht. Ist zum anderen die Gesamtenergie des s^1p^2 Zustands mit Berücksichtigung der Gitterumgebung höher als die Fermi-Energie, so tritt negatives U-Verhalten⁷ auf. Der Wechsel der Valenzen

⁷ Ein negatives U-Verhalten (negative Hubbard Wechselwirkung (Hubbard, 1963)) bedeutet (Baraff, Kane, & Schlüter, 1980) (Alt, 1990), dass für die Anregung des zweiten Elektrons in das Leitungsband weniger Energie aufzubringen ist als für das erste. Im Allgemeinen benötigt man für die Aktivierung des ersten Elektrons eine geringere Energie als für die des zweiten (positives U Verhalten). Ursache für das

bezieht sich damit auf den Transfer von Elektronen zu und von energetisch tiefer gelegenen s-Schalen. Daher kann den Gruppe III Elementen bei der Dotierung von PbTe sowohl Donator- und Akzeptor-Charakter zugeschrieben werden, womit das amphotere Verhalten ausreichend beschrieben wird.

Das Phänomen des Fermi-Level-Pinnings wurde ansonsten nur bei der Dotierung mit Ti (n-Typ mit $n_{EF} = 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), Yb (E_F nahe des Valenzbandes) und Cr (n-Typ mit $n_{EF} = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) beobachtet (Khokhlov D. , 2003).

So wird beispielsweise für die Dotierung mit Yb ein Wechsel der neutralen Yb^{2+} in die Yb^{3+} Konfiguration angenommen, wenn das chemische Potential in das Valenzband wandert (Dugaev, Litvinov, & Łusakowski, 1999).

Für Ti-Dotierung wird ähnlich wie für Ga ein Wechsel der Valenz von Ti^{2+} und Ti^{3+} angenommen (Vinogradova, et al., 1978). Diese Resultate werden detaillierter im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

Aus den Ladungsträgerkonzentrationen des stabilisierten chemischen Potentials E_F wurde die Lage des Störstellenniveaus berechnet (Khokhlov D. , 2003). Diese Werte sind in Tabelle 4-1 aufgeführt.

Tabelle 4-1

Ladungsträgerkonzentration des Fermi-Level-Pinnings und daraus berechnete Lage des Störstellenniveaus. Werte aus (Khokhlov D. , 2003)

Dotierstoff	In	Ga	Cr	Ti
n_{EF} / cm^{-3}	$7 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 7 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{19}$	$7 \cdot 10^{19}$
$E_F - E_C / \text{meV}$	70	65-70	100	200-230

Somit liefert das Fermi-Level-Pinning wertvolle Informationen hinsichtlich der Lage der Störstellenniveaus in PbTe und hilft Rückschlüsse auf das Dotierverhalten zu gewinnen.

Abschließend wurde eine Übersicht hinsichtlich des Dotierverhaltens diverser Elemente in Abbildung 4.26 erstellt. Allerdings muss erwähnt werden, dass die Dotierung mit vielen Elementen nicht unter Berücksichtigung des Metall/Chalkogen-Verhältnisses durchgeführt wurde, so dass diese Übersicht nicht als vollständig angesehen werden kann.

negative U-Verhalten wird die Relaxation der Defektstruktur des Gitters in Abhängigkeit vom Ladungszustand des Defekts gesehen, die einen zusätzlichen Energiegewinn erzeugt.

Abbildung 4.26

Zusammenstellung des Dotierverhaltens von unterschiedlichen Elementen in PbTe aus diversen Veröffentlichungen (Landolt-Börnstein, 1983), (Strauss, 1973), (Khokhlov D. , 2003), (Ravich, Efimova, & Smirnov, 1970), (Kendall & Bredt, 1968), (Fritts, Grove, & Karrer, 1957), (W. Fritts, 1959), (Fritts R. , 1960), (Alekseeva, Vedernikov, Gurieva, Konstantinov, Prokof'eva, & Ravich, 1998).

Hauptgruppen		Periodensystem der Elemente																Hauptgruppen													
I	II																	III	IV	V	VI	VII	VIII								
1 H 1 Wasserstoff		Donator (blauer Kreis) Amphoter (grüner Kreis) Isoelektronisch (schwarzer Kreis) Akzeptor (violetter Kreis) Isovalent (grauer Kreis)																													He 2 Helium
2 Li 3 Lithium	Be 4 Beryllium	Metalle (rot) Halbmetalle (gelb) Nichtmetalle (grün) Edelgase (blau)																B 5 Bor	C 6 Kohlenstoff	N 7 Stickstoff	O 8 Sauerstoff	F 9 Fluor	Ne 10 Neon								
3 Na 11 Natrium	Mg 12 Magnesium	Nebengruppen																Al 13 Aluminium	Si 14 Silicium	P 15 Phosphor	S 16 Schwefel	Cl 17 Chlor	Ar 18 Argon								
4 K 19 Kalium	Ca 20 Calcium	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII b	VIII b	VIII b	VIII b	VIII b	VIII b	VIII b	VIII b	VIII b	VIII b	I b	II b	Ga 31 Gallium	Ge 32 Germanium	As 33 Arsen	Se 34 Selen	Br 35 Brom	Kr 36 Krypton							
5 Rb 37 Rubidium	Sr 38 Strontium	Y 39 Yttrium	Zr 40 Zirkon	Nb 41 Niob	Mo 42 Molybdän	Tc 43 Technetium	Ru 44 Ruthenium	Rh 45 Rhodium	Pd 46 Palladium	Ag 47 Silber	Cd 48 Cadmium	In 49 Indium	Sn 50 Zinn	Sb 51 Antimon	Te 52 Tellur	I 53 Jod	Xe 54 Xenon														
6 Cs 55 Cäsium	Ba 56 Barium	57 — 70	Lu 71 Lutetium	Hf 72 Hafnium	Ta 73 Tantal	W 74 Wolfram	Re 75 Rhenium	Os 76 Osmium	Ir 77 Iridium	Pt 78 Platin	Au 79 Gold	Hg 80 Quecksilber	Tl 81 Thallium	Pb 82 Blei	Bi 83 Bismut	Po 84 Polonium	[210] At 85 Astat	[222] Rn 86 Radon													
7 Fr 87 Francium	Ra 88 Radium	89 — 102	Lr 103 Lawrencium	Rf 104 Rutherfordium	Db 105 Dubnium	Sg 106 Seaborgium	Bh 107 Bohrium	Hs 108 Hassium	Mt 109 Meitnerium	Ds 110 Darmstadtium	Rg 111 Roentgenium	[223] — 112																			
Lanthanoide 57 - 70		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61 Promethium	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65 Terbium	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70																
Actinoide 89 - 102		Ac 89	Th 90	Pa 91 Protactinium	U 92	Np 93 Neptunium	Pu 94 Plutonium	Am 95 Americium	Cm 96	Bk 97 Berkelium	Cf 98 Californium	Es 99 Einsteinium	Fm 100 Fermium	Md 101 Mendelevium	No 102 Nobelium																

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Dotiereigenschaften von vielen Elementen in Bleitellurid experimentell untersucht wurden, jedoch noch nicht vollständig deren Dotierverhalten hinsichtlich des Pb/Te-Verhältnisses vorliegen. Wie gezeigt wurde, werden aufwendige Modelle für die Erklärung der Dotierung mit verschiedenen Elementen verwendet. Deshalb wird die Dotierung von Bleitellurid als ein sehr komplexer Prozess angesehen (Akimov, Dmitriev, Kholkhlov, & Ryabova, 1993). In den letzten Jahren hat sich das Modell der „Variablen Valenz“ für die Dotierung von PbTe verfestigt. Jedoch kann noch nicht von einem allgemeinen, einheitlichen und anerkannten Modell für alle Dotierstoffe gesprochen werden. Es bedarf weiterer experimenteller Verifikationen, die helfen, das Dotierverhalten unterschiedlichster Elemente in PbTe zu klären. Dies stellt momentan einen wesentlichen Teil der Forschungen auf dem Gebiet für PbTe dar.

4.7 Fremddotierung von PbTe mit Ti

Die Fremddotierung von Bleitellurid und auf deren Komplexität wurde im vorherigen Kapitel hingewiesen und zudem die Besonderheit des Fermi-Level-Pinnings bei einigen Dotierstoffen aufgezeigt. In diesem Abschnitt wird detailliert auf den Stand und die bisherigen Untersuchungen der Fremddotierung mit Ti eingegangen.

Titan (22 e⁻) hat die Elektronenkonfiguration Ti: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d². Das 3d-Orbital ist das energetisch höchste noch besetzte Orbital, wobei aber aufgrund seiner größeren Hauptquantenzahl das 4s-Orbital weiter außen liegt. Je nach chemischer Verbindung können somit zuerst die Valenzelektronen der 4s-Schale und dann die der 3d-Schale beitragen.

Aus kristallographischer Sicht spielt der Ionenradius eine wichtige Rolle für den Einbau von Fremdstoffen. Der Ionenradius des Substituenten sollte innerhalb von ±5% vom ursprünglichen Ion liegen (Morelli, Heremans, & Thrush, 2003). Bei kleineren oder grösseren Ionen ist die Löslichkeit gering. Sehr kleine Ionen werden meistens interstitiell eingebaut. Der oktaedrische kovalente Radius von Ti²⁺ wurde auf ~139 pm berechnet, wohingegen der kovalente Radius von Pb²⁺ ~147 pm beträgt (Morelli, Heremans, & Thrush, 2003). Diese Werte stimmen auch mit empirisch ermittelten Daten (Ti ~137 pm, Pb ~ 145 pm) weitestgehend überein. Damit liegt der oktaedrische kovalente Radius von Ti direkt an der oben genannten Grenze von -5%. Dies kann zusammen mit der hohen Elektronegativität von Ti (nach Pauling: Ti: 1,54; Pb: 1,8; Te: 2,1 (Haynes, 2012)), der größeren Bindungsenergie (Dissoziationsenergie) von Ti-Te ($D_{0,298K}(\text{Ti-Te}) = 289 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$, $D_{0,298K}(\text{Pb-Te}) = 249.8 \pm 10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) eine Verspannung / Deformierung des Kristallgitters verursachen (W. M. Haynes, 2011) (Lide, 2007)). In

Abbildung 4.27

Einbau eines Ti-Atoms in das Kristallgitter von PbTe

Links oben: Kochsalzgitter von PbTe (Winter, 2009)

Links unten: (001)-Ebene von PbTe

Rechts: (110)-Ebene von PbTe

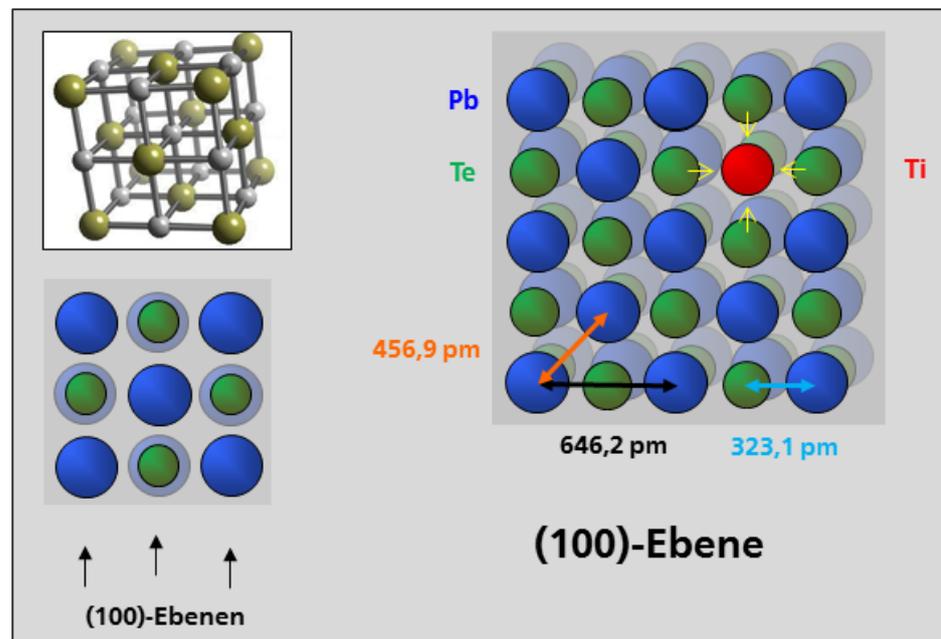


Abbildung 4.27 ist schematisch die mögliche Auswirkung des Einbaus von Ti (rot) auf einen Pb-Platz im Kristallgitter von PbTe (Pb: blau; Te: grün) dargestellt. Das Ti-Ion (rot) substituiert das Pb-Ion, wodurch die umliegenden Te-Ionen von ihren „Gitterpositionen“ entsprechend der gelben Pfeile

ausgelenkt werden. Solche Verspannungen im Kristall können das kristalline Wachstum und die elektrischen Eigenschaften beeinflussen.

Für den Einbau eines Titan-Atoms in das PbTe Kristallgitter wird angenommen, dass das Ti-Atom einen Gitterplatz bzw. Zwischengitterplatz einnehmen kann. Aus Gründen der Elektronegativität (nach Pauling: Ti: 1,54; Pb: 1,8; Te: 2,1 (Haynes, 2012)) ist anzunehmen, dass Titan vorzugsweise das Pb-Ion substituiert. Je nach Oxidationsstufe des Titans (2+, 3+, 4+ (Haynes, 2012)) werden entsprechend viele Elektronen (0, 1, 2) ins Leitungsband abgegeben. Demnach wirkt die Substitution von Pb mit Ti entweder isovalent (neutral) oder als Donator.

Die Schlussfolgerung, dass Titan auf den Pb-Platz eingebaut wird und als Donator fungiert, wurde bereits in der Literatur erwähnt. Erstmals wurde von Koval'chik und Maslakovets (Koval'chik & Maslakovets, 1956) eine Titan-Dotierung von PbTe erwähnt. Bei dieser Veröffentlichung wird lediglich geschrieben, dass es sich bei Titan um einen Donator handelt. Über theoretische oder experimentelle Untersuchungen an sich, wird nichts mitgeteilt.

Die Dotierung von Bleitellurid mit Titan wurde ebenfalls von der Gruppe um Fritts (Fritts R. , 1960) (Fritts, Grove, & Karrer, 1957) und am Ioffe-Institut von der Gruppe um L. V. Prokof'eva an Massivmaterialien untersucht (Sizov, Teterkin, Prokof'eva, & Gurieva, 1980), (Vinogradova, et al., 1978). Bei diesen Arbeiten wurde ebenfalls festgestellt, dass Ti als Donator in PbTe fungiert.

Fritts hat Titan in Mengen von 0,0001 wt% bis 0,1 wt% (siehe Abbildung 4.21) hinzugefügt und damit ein zu anderen Donatorstoffen ähnliches Dotierverhalten hinsichtlich des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt. Weitere Angaben zur Synthese und Analyse der Proben werden nicht gegeben. So ist beispielsweise das Blei/Tellur-Verhältnis der untersuchten Kristalle unklar. Es werden zudem keine Einzelheiten hinsichtlich der Ladungsträgerkonzentration gegeben, die einen Hinweis auf besondere Effekte wie das Fermi-Level-Pinning liefern würden.

Die einzigen bekannten, detailreicheren Untersuchungen wurden von der Gruppe um Prokof'eva durchgeführt (Vinogradova, et al., 1978) (Sizov, Teterkin, Prokof'eva, & Gurieva, 1980). Für diese Arbeiten wurde Titan-dotiertes PbTe mit zwei verschiedenen Syntheserouten als Massivmaterial hergestellt. Zum einen wurde das Bridgman Verfahren genutzt und zum anderen ein metallurgischer Ansatz (mechanisches Legieren mit anschließendem Sintern). Die pulvermetallurgischen Proben wurden mit nominellen Ti-Konzentrationen von 0,1at% und 0,3at% (Einwaage) hergestellt. Über röntgenographische Analysen konnten keine Ti-Ausscheidungen gefunden werden. Es wird daher angenommen, dass alle

Titan-Atome in das Wirtsgitter auf Pb-Gitterplätze eingebaut wurden. Allerdings ist es fragwürdig, ob durch röntgenographische Analysen Ausscheidungen bei den sehr geringen Ti-Konzentrationen detektiert werden können.

Zu den Proben, die mit dem Bridgman-Verfahren mit synthetisiert wurden, wird berichtet, dass die Ladungsträgerkonzentration entlang des Schmelzkörpers ansteigt. Dies wird auf einen entsprechenden Anstieg in der Ti-Dotierstoffkonzentration zurückgeführt. Beim Bridgman-Verfahren kann es vorkommen, dass sich der Dotierstoff nicht homogen in den Wirtskristall einbaut und es somit zu einer Anreicherung des Dotierstoffes in der Schmelze kommt. Auf Grund von Gleichgewichtsreaktionen nimmt mit steigender Konzentration in der Schmelze auch der Anteil der in den Kristall eingebauten Atome zu. Dieser unregelmäßige Einbau des Titans in PbTe kann als ein Hinweis auf die oben beschriebenen kristallographischen Aspekte (unterschiedliche Ionenradien von Ti und Pb) angesehen werden.

Nichtsdestotrotz wurde aus dem parallelen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration und dem aus den pulvermetallurgischen Proben abgeschätzten Ti-Gehalt N_{Ti} geschlossen, dass im Bereich von $N_{Ti} = 0,73-7,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ jedes Ti-Atom ein Elektron ins Leitungsband abgibt. Es wird daher angenommen, dass Ti auf dem Gitterplatz von Pb^{2+} eingebaut wird und daraus gefolgert, dass der Valenzzustand des Ti-Ions Ti^{3+} ist. Titan kann mit einer Elektronenkonfiguration $[Ar] 3d^2 4s^2$ prinzipiell als Ti^{2+} , Ti^{3+} und Ti^{4+} ionisieren und in das Kristallgitter eingebaut werden. In der Veröffentlichung von Vinogradova et al. wurde angegeben, dass hier Ti^{3+} der stabilste Zustand in sei.

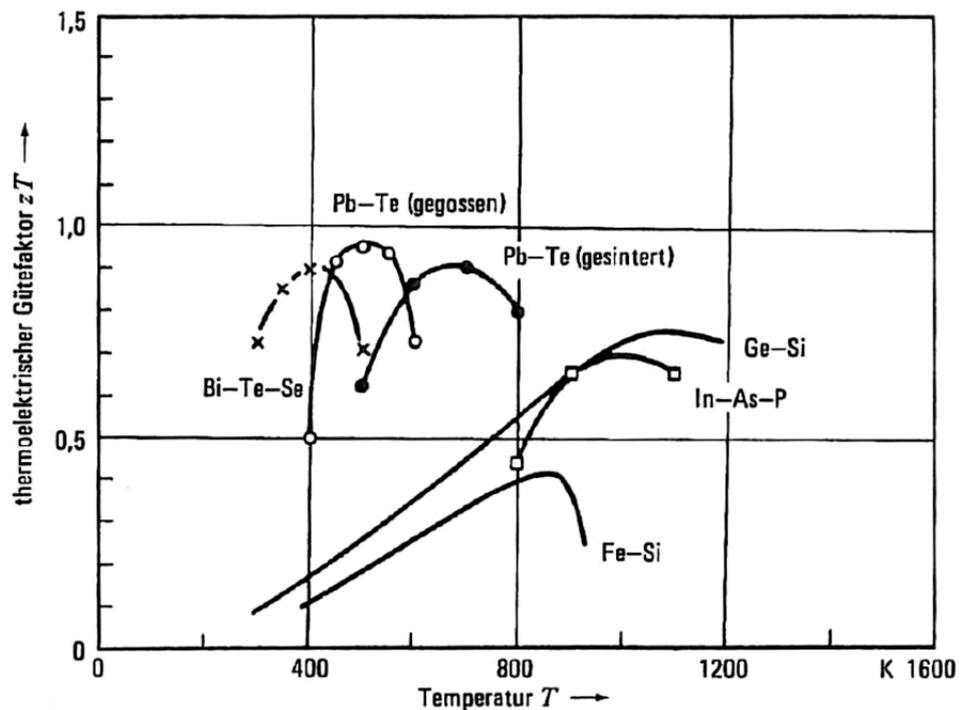
Unabhängig vom Valenzzustand des Titan wurde durch Codotierung mit Iod in der Arbeit von Vinogradova gezeigt, dass das Fermi-Niveau durch Ti-Dotierung bei einer Ladungsträgerkonzentration von $n = 7,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei 4,2 K stabilisiert wird. Es wird davon ausgegangen, dass dafür die Ursache ein Störstellenband ist, welches durch teilweise gefüllte d-Zustände des Ti-Atoms hervorgerufen wird und ca. 0,20-0,23 eV oberhalb der Leitungsbandkante liegt.

Basis dieser Untersuchungen und Interpretationen ist der in dünne Scheiben gesägte, inhomogene Bridgman-Schmelzkörper. Die Titan-Konzentration der einzelnen Scheiben wurde über einen Vergleich der elektrischen Eigenschaften mit denen der pulvermetallurgischen Proben berechnet. Leider werden keine Informationen über beide Syntheseverfahren gegeben, so dass die Homogenität der pulvermetallurgischen Proben und damit auch diese Abschätzungen als nicht geklärt angesehen werden müssen. Es ist bekannt (z.B. Birkholz, Thermoelektrische Stromerzeuger, 1967), dass die Eigenschaften von pulvermetallurgisch (gesinterten) und aus der Schmelze

(gegossenen) hergestellten Proben nicht gleich sind (Abbildung 4.28). Bei stark polykristallinen Proben, wie bei der pulvermetallurgischen Herstellungsrouten üblich, können die Korngrenzen einen erheblichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften haben. Möglich ist, dass sich bei dieser Herstellung Ausscheidungen entlang der Korngrenzen ablagern, die auf Grund der Auflösungs-grenze mit den röntgenographischen Methoden nicht nachweisbar sind. Daher können Unterschiede zwischen der nominellen und der im Kristall eingebauten Dotierstoffmenge bestehen. Durch die inhomogene Ladungsträgerkonzentration der mittels des Bridgman-Verfahrens hergestellten Probe wird verstärkt, dass nicht alle Titan-Atome in

Abbildung 4.28

Vergleich verschiedener Gütezahlen. Interessant ist, dass sich die thermoelektrischen Eigenschaften von gegossenem und gesintertem PbTe deutlich unterscheiden, was auf unterschiedliche Ladungsträgerkonzentrationen zurückgeführt wurde. Bild entnommen aus (Birkholz, 1967)



das Kristallgitter von PbTe eingebaut werden. Daher wird der Rückschluss auf den Ti^{3+} -Valenzzustand des Ti-Ions ebenfalls in Frage gestellt.

Neben der Homogenität der Proben und der Dotierstoffkonzentration ist bei dieser Arbeit nicht geklärt, ob es sich bei den Untersuchungen um Pb- oder Tellur-reiche Proben handelte, was einen wesentlichen Einfluss auf das Dotierverhalten haben kann.

Im Gegensatz zu den vielen Untersuchungen der Dotiereigenschaften unterschiedlichster Elemente und des Fermi-Level-Pinnings von In, Tl oder Ga (siehe Abschnitt 4.6) ist dies die einzige ausführliche Arbeit zur Ti-Dotierung von PbTe. Daher bedarf es weiterer Untersuchungen, um die Dotiereigenschaften von PbTe mit Ti und deren Einbau aufzuklären. Als wesentlich für eine solche Überprüfung wird die Homogenität als

Hauptmerkmal angesehen. Da der Existenzbereich und die damit verbundene Eigendotierung von Bleitellurid sehr hoch ist (siehe Abschnitt 4.5), muss zudem der Einbau von Titan in metall- und chalcogenreiche Kristalle für ein umfassendes Verständnis berücksichtigt werden.

5 Molekularstrahlepitaxie von PbTe

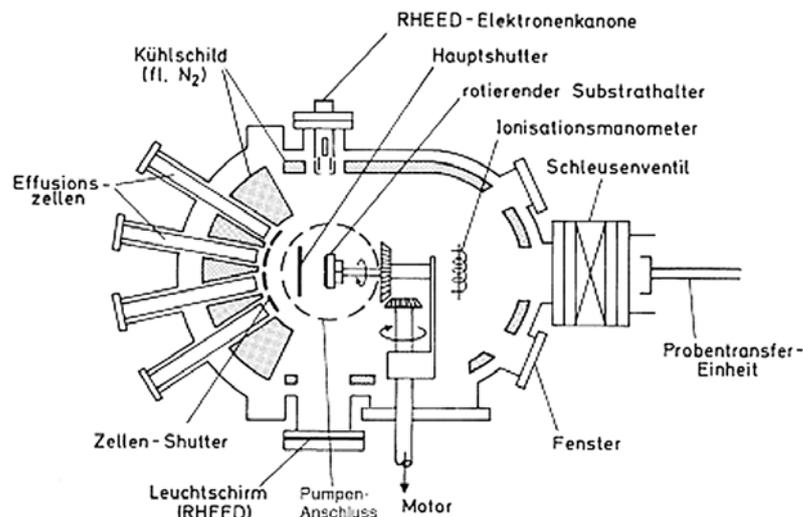
Die Untersuchungen zum Einbau von Titan in PbTe erfolgen in dieser Arbeit auf Grund der Notwendigkeit von qualitativ hochwertigen, homogenen und möglichst einkristallinen Proben an Epitaxieschichten, die mit der Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurden. Dabei wird gezielt auf die Herstellung im nicht thermodynamischen Gleichgewicht gesetzt, um Probleme hinsichtlich Inhomogenitäten wie bei der Herstellung mittels des Bridgman-Verfahrens (thermodynamisches Gleichgewicht) (Sizov, Teterkin, Prokof'eva, & Gurieva, 1980) zu umgehen. Epitaxie kommt aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt „obendrauf anordnen“ (von griechisch: *epi* = obendrauf; *taxis* = Anordnung). Zur Herstellung von Epitaxieschichten gibt es unterschiedliche Verfahren, wie zum Beispiel die 'Vapor Phase Epitaxy' (VPE), 'Metal-Organic Chemical Vapour Deposition' (MOCVD), oder die 'Liquid Phase Epitaxy' (LPE). Ein 1970 entwickeltes Verfahren, um gut kontrolliert dünne Schichten von sehr hoher kristalliner Qualität herzustellen, ist die Molekularstrahlepitaxie (MBE = 'Molecular Beam Epitaxy') (Ibach & Lüth, 2002), (Hermann & Sitter, 2004). Eine Übersicht über die Molekularstrahlepitaxie von Bleitellurid wird von Günther Springholz in dem Buch „Lead Chalcogenides“, 3. Kapitel (Khokhlov D. , 2003) gegeben.

5.1 Molekularstrahlepitaxie

Die sehr gute Kristallqualität erreicht man bei der Molekularstrahlepitaxie in einer Ultrahochvakuum (UHV) - Kammer durch folgendes Funktionsprinzip:

Abbildung 5.1

Schematischer Aufbau einer MBE-Anlage entnommen aus (Ibach & Lüth, 2002)



Atome bzw. Moleküle verschiedener Elemente werden aus Effusionsquellen (sog. Knudsen-Zellen) thermisch verdampft und erzeugen durch die Quellengeometrie einen Teilchenstrahl (Abbildung 5.1 entnommen aus (Ibach & Lüth, 2002)). Durch einen Heizstrom, der die Temperatur der Effusionszelle regelt, lässt sich der Teilchenfluss kontrollieren. Die Effusionszellen sind derart angeordnet, dass die Öffnung und somit der Teilchenstrahl auf das Zentrum des Substrathalters gerichtet sind. Das Substrat befindet sich in einem gewissen Abstand, um eine weitestgehend homogene Beschichtung der runden Substratfläche von 10cm Durchmesser zu ermöglichen. Dies hängt im Wesentlichen von den Abstrahlcharakteristiken der Quellen und von der Substratgröße ab. In der MBE-Anlage EPI 930 am Fraunhofer IPM beträgt der Abstand ca. 40 cm. Es wird somit mindestens eine mittlere freie Weglänge l_{mfp} benötigt, die sich mit der kinetischen Gastheorie gemäß

Gleichung 26

$$l_{mfp} \equiv v \cdot dt = \frac{k_B T}{4\pi r_{Mol}^2 P}$$

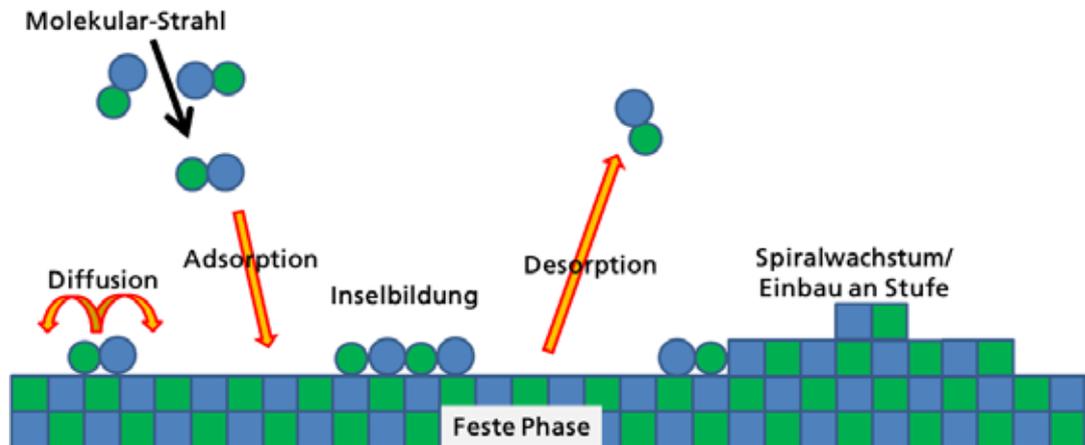
berechnen lässt (Hermann & Sitter, 2004). Bei Raumtemperatur $T = 300 \text{ K}$ benötigt man für eine Weglänge von 40 cm und einem Moleküldurchmesser $d_{Mol} \sim 6 \text{ \AA}$ einen Hintergrunddruck von $p = 10^{-5} \text{ hPa} \approx 10^{-5} \text{ Torr}$. Da das Wachstum der Epitaxieschichten in einer UHV-Kammer ($p < 10^{-9} \text{ Torr}$) durchgeführt wird, sind die benötigten mittleren freien Weglängen bei weitem übertroffen. Für die Notwendigkeit eines UHV gibt es noch einen anderen Grund. Dieser liegt in der Reinheit der Schichten. Durch eine zu hohe Fremddotierung der Schichten könnten die gesuchten Materialeigenschaften überlagert werden. Aus demselben Grund muss auch das Quellenmaterial eine sehr hohe Reinheit von $\sim 99,999 \%$ aufweisen. Das in dieser Arbeit verwendete Quellenmaterial PbTe wurde von der Fa. Laser Components und der BASF AG bezogen.

Damit nun eine möglichst homogene, einkristalline Schicht aufwächst, können einige Herstellungsparameter variiert werden: Zum einen sollte sich das Substrat drehen (typisch sind 10 - 30 Umdrehungen pro Minute), damit sich die unter verschiedenen Winkeln auftreffenden Moleküle gleichmäßig auf dem Substrat verteilen. Außerdem wird das Substrat geheizt, damit die Moleküle an der Substratoberfläche genügend diffundieren können, um sich zu einer einkristallinen Schicht anordnen zu können.

Auf der Epitaxieoberfläche finden drei verschiedene Prozesse statt (siehe Abbildung 5.2): Die Teilchen physisorbieren (z.B. durch van der Waals-Wechselwirkung), migrieren (Diffusion) oder chemisorbieren (Einbau) bzw. desorbieren (Abdampfen).

Abbildung 5.2

MBE-Oberflächenprozesse
Die auftreffenden Atome adsorbieren und werden durch Inselbildung oder an Stufen eingebaut bzw. desorbieren an der Epitaxieoberfläche. Typisch für PbTe ist das spiralförmige Wachstum beim MBE-Prozess.



Im Idealfall führt die Diffusion der Teilchen an der Oberfläche zu einem zweidimensionalen Kristallwachstum, das durch die Anzahl der meisten Bindungspartner energetisch am günstigsten ist.

Das Franck – van-der-Merve Wachstum charakterisiert sich durch ein zweidimensionales Anordnen der Atome in einer Monolage. Erst wenn die Monolage komplett gewachsen ist, ordnen sich die Atome darauf in einer neuen Monolage an. Dieses Wachstum findet bei hohen Oberflächenbeweglichkeiten statt. Bei niedrigeren Beweglichkeiten der Atome auf der Oberfläche kommt es hingegen zum so genannten Vollmer – Weber Wachstum, bei dem dreidimensionale Keime entstehen, die zu einem dreidimensionalen Inselwachstum führen können.

Das Stranski-Krastanov Wachstum ist eine Mischung dieser beiden Modelle und findet häufig bei der Heteroepitaxie statt. Dabei kommt es oftmals wegen den unterschiedlichen Kristalleigenschaften der beiden Materialien zu Verspannungen. Zunächst wird der herzustellenden Schicht die Kristallstruktur der darunter liegenden Schicht aufgezwungen. Es kann dann nach einigen Monolagen energetisch günstiger sein, vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Wachstum überzugehen. Diese Methode wird gezielt zum Herstellen von Selbst-Organisierenden-Quantenpunkten eingesetzt.

5.2 Epitaktisches Wachstum der Blei-Chalkogenide

Bei einer Homoepitaxie auf PbTe-Einkristalle würden die besten Kristalleigenschaften erzielbar sein, jedoch ist dann die Bestimmung der elektronischen Transporteigenschaften der epitaktischen Schicht nur schwer möglich. Deshalb wurden in dieser Arbeit die PbTe-Schichten auf frisch gespaltenen BaF₂-Einkristallen in [111]-Richtung abgeschieden. Um ein

ideales heteroepitaktisches Wachstum zu erzielen, sollte die Substratoberfläche zum einen atomar eben sein und die Gitterkonstante des Substrates mit der Gitterkonstanten der zu wachsenden Schicht übereinstimmen. Durch kleine Gitterfehlanspassungen entstehen nur gering verspannte Schichten. Außerdem sollten die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und der darauf abgeschiedenen Schicht möglichst gut übereinstimmen, da üblicherweise das Wachstum bei Substrattemperaturen oberhalb von Raumtemperatur stattfindet, um den ankommenden Molekülen genügend Energie zur Diffusion auf den geeigneten Gitterplatz zur Verfügung zu stellen. Mit dem Abkühlen der Schicht nach dem Wachstumsprozess ändert sich entsprechend des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Gitterkonstanten von Substrat und Epitaxieschicht. Es ist aus Tabelle 5.1 und Tabelle 4.1 ersichtlich, dass die Wärmeausdehnungskoeffizienten von BaF₂ und den verwendeten Blei-Chalkogeniden fast identisch sind. Die Gitterkonstante von BaF₂ und die Gitterkonstante von PbTe stimmen mit einer Gitterfehlanspassung kleiner als 5% überein.

Tabelle 5.1

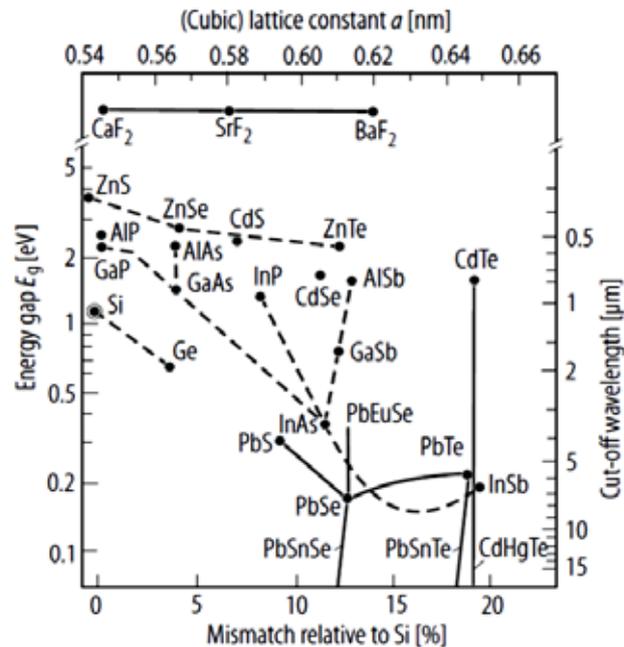
Eigenschaften von BaF₂ (Landolt-Börnstein, 1983).

	BaF₂ (T [K])
Gitterkonstante kubisch a ₀ [Å]	6,200 (300)
Bandlücke E _g [eV]	0,095 (300)
Wärmeausdehnungskoeffizient [K ⁻¹]	18 · 10 ⁻⁶ (273)
Dichte [g cm ⁻³]	4,890
Schmelzpunkt [°C]	1368
Thermische Leitfähigkeit [W m ⁻¹ K ⁻¹]	11,72 (286)

In Abbildung 5.3 ist eine so genannte Epitaxie-Landkarte einiger Blei-Chalkogenid-Verbindungen im Vergleich mit anderen Halbleitern und den Isolatoren CaF₂, SrF₂ und BaF₂ abgebildet. Durch einen Vergleich der kubischen Gitterkonstanten und der angepassten thermischer Ausdehnung ist zu erkennen, dass BaF₂ sich sehr gut als elektrisch-isolierendes heteroepitaktisches Substrat eignet.

Abbildung 5.3

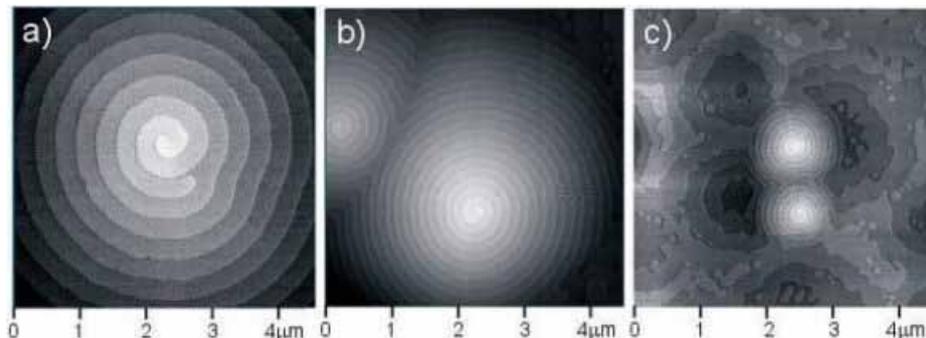
Epitaxie-Landkarte (Bandlücke, Gitterkonstante, Cut-off Wellenlänge und Relative Abweichung der Gitterkonstanten zu Si verschiedener Halbleiter entnommen aus (Landolt-Börnstein, 1983). Anmerkung: Die durchgezogenen Linien zwischen den Bleichalkogeniden soll auf eine lückenlose Mischbarkeit hinweisen.



Das Wachstum der Blei-Chalkogenide auf (111) BaF₂-Substrat ist auf Grund der Gitterfehlpassungen eine Kombination aus Vollmer-Weber und Stranski-Krastanov Wachstum. Dies führt zu einem Spiral-Wachstum, welches ausführlich von K. Wiesauer mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht wurde (Wiesauer, 2000). Beispielhaft sind AFM-Aufnahmen solcher Wachstumsspiralen des epitaktischen Wachstums von PbTe in Abbildung 5.4 dargestellt.

Abbildung 5.4

AFM-Aufnahme des Spiral-Wachstums von PbTe (111) auf BaF₂ entnommen aus (Wiesauer, 2000)



Der BaF₂ Einkristall wird als 2,5 cm langer und 1 cm x 1 cm breiter Block gekauft und erst direkt vor dem Wachstum entlang der (111)-Gitterebene in <1 mm dicke Substrate unter einer Flow-Box gespalten. Teilweise entstehen Spaltstufen in Richtung anderer Vorzugsebenen, doch sind mit dieser Methode bisher die besten Ergebnisse in Hinblick auf Struktur und Kristallqualität erzielt worden. Während dieser Arbeit wurde das Spalten der BaF₂ Kristalle so optimiert, dass sehr wenig Spaltstufen vorkommen. Dies wurde dadurch erreicht, dass das Spaltmesser (Teppichmesser) anstatt wie bisher auf die Seitenfläche des Kristallblockes sondern an die Kante aufgelegt wurde. Dadurch wird ein Punktkontakt anstelle eines Linienkontaktes erzielt.

Durch einen Impuls mit dem Hammer auf das Messer spaltet sich der Kristall entlang der gewünschten Spaltenebene. Wichtig ist zudem, dass das Messer in der Mitte des zu spaltenden Kristalls aufgesetzt wird. Ansonsten kommt es wiederum zu vielen Spaltstufen. Die Ursache dafür ist noch ungeklärt. Es wird vermutet, dass dies mit den erzeugten Deformationswellen zusammenhängt. Zudem ist festzustellen, dass mit abnehmender Kristalllänge das Spalten weniger Kraft bedarf. So kann die letzte Spaltung auch durch bloßen Druck mit der Hand auf das Spaltmesser erzielt werden.

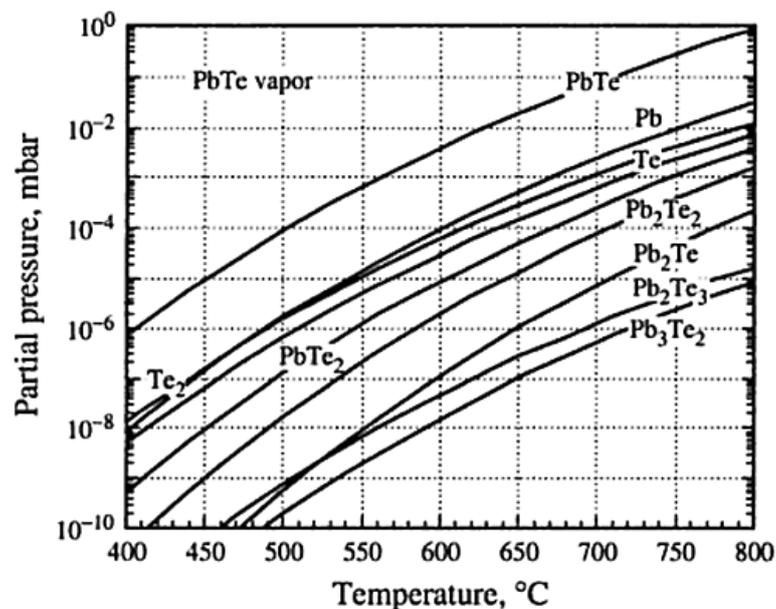
Das frisch gespaltene Substrat wird mittels eines Tropfens flüssigem Indium-Gallium-Eutektikum ($\text{In}_{14}\text{Ga}_{86}$ mit Schmelzpunkt bei $\sim 15^\circ\text{C}$) über Adhäsionskräfte auf dem Substrathalter aus reinem Molybdän (Mo) fixiert. Diese beiden Materialien (Mo und InGa) weisen einen sehr niedrigen Dampfdruck in dem Temperaturbereich bis 400°C Substrattemperatur auf, weshalb sie die Schichten nicht verunreinigen.

Die MBE-Anlage am Fraunhofer IPM ist mit einer PbTe-Verbindungsquelle ausgestattet. Es wird ein 85 cm^3 Tiegel aus pyrolytischem Bornitrit (PBN) verwendet. Bisher wurden keine Verunreinigungen dadurch beobachtet. Lediglich wurde bei einer Neubefüllung, nach dem das PbTe-Quellenmaterial komplett verdampft war, eine schwarze schwammartige Watte im Tiegel gefunden. Diese bestand aus reinem Kohlenstoff. Es wird vermutet, dass dies auf Rückstände aus der Gewinnung von reinem Pb zurückzuführen ist.

Die Partialdampfdrücke verschiedener Verbindungen des Systems Pb-Te sind in Abbildung 5.5 abgebildet. Es ist zu sehen, dass PbTe kongruent verdampft,

Abbildung 5.5

Partialdampfdrücke
verschiedener
Verbindungen des
Systems Pb-Te
entnommen aus
(Khokhlov D. , 2003)



was den oben erwähnten Einsatz einer PbTe Verbindungsquelle ermöglicht. Bei den üblichen nominellen Wachstumstemperaturen von 370°C

desorbieren die Chalkogen-Atome stärker als die Blei-Atome. Daher findet das Wachstum unter einer Te-Stabilisierung im Verhältnis von 10:1 statt. In der MBE-Anlage ist dafür eine Knudsen-Zelle mit Tellur eingebaut.

Für das Sublimieren von Tellur und das Verdampfen von Germanium werden ebenfalls PBN-Tiegel mit 85 cm³ eingesetzt. Tellur-Brocken mit einer Reinheit von 99.995 % und Germanium (2 mm Stücke) mit einer Reinheit von 99.999 % wurden bei Chempur bzw. Alfa Aesar eingekauft. Titan (3mm Pellets, Reinheit 99.999 %) wurde von Puratronic bezogen. Titan wurde mit einer Hochtemperaturzelle der Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH mit einem 10 cm³ Tantal-Tiegel verdampft.

Durch eine in den Strahlengang einfahrbare Hochvakuum-Messröhre, ein sogenannter Strahlfluss-Monitor (Beam-Flux Monitor BFM), kann der oben erwähnte Teilchenfluss bestimmt werden. Dadurch können auch bei sich leicht ändernden Flüssen durch Nachregeln der Effusionszellentemperatur sehr reproduzierbare, homogene und qualitativ hochwertige epitaktische Schichten hergestellt werden. Die Messgröße wird häufig mit BEP (Beam Equivalent Pressure) bezeichnet. Damit lässt sich die Konstanz der Wachstumsraten unabhängig von der nominellen Quelltemperatur kontrollieren. Typische Wachstumsraten liegen bei ca. 1 - 1,5 µm pro Stunde.

Die hier beschriebenen Prozessparameter werden standardmäßig für das Wachstum von hochreinen PbTe-Schichten verwendet, die den Ausgangspunkt für die Darstellung der Proben mittels Molekularstrahlepitaxie in dieser Arbeit bilden.

6 Untersuchungen an PbTe

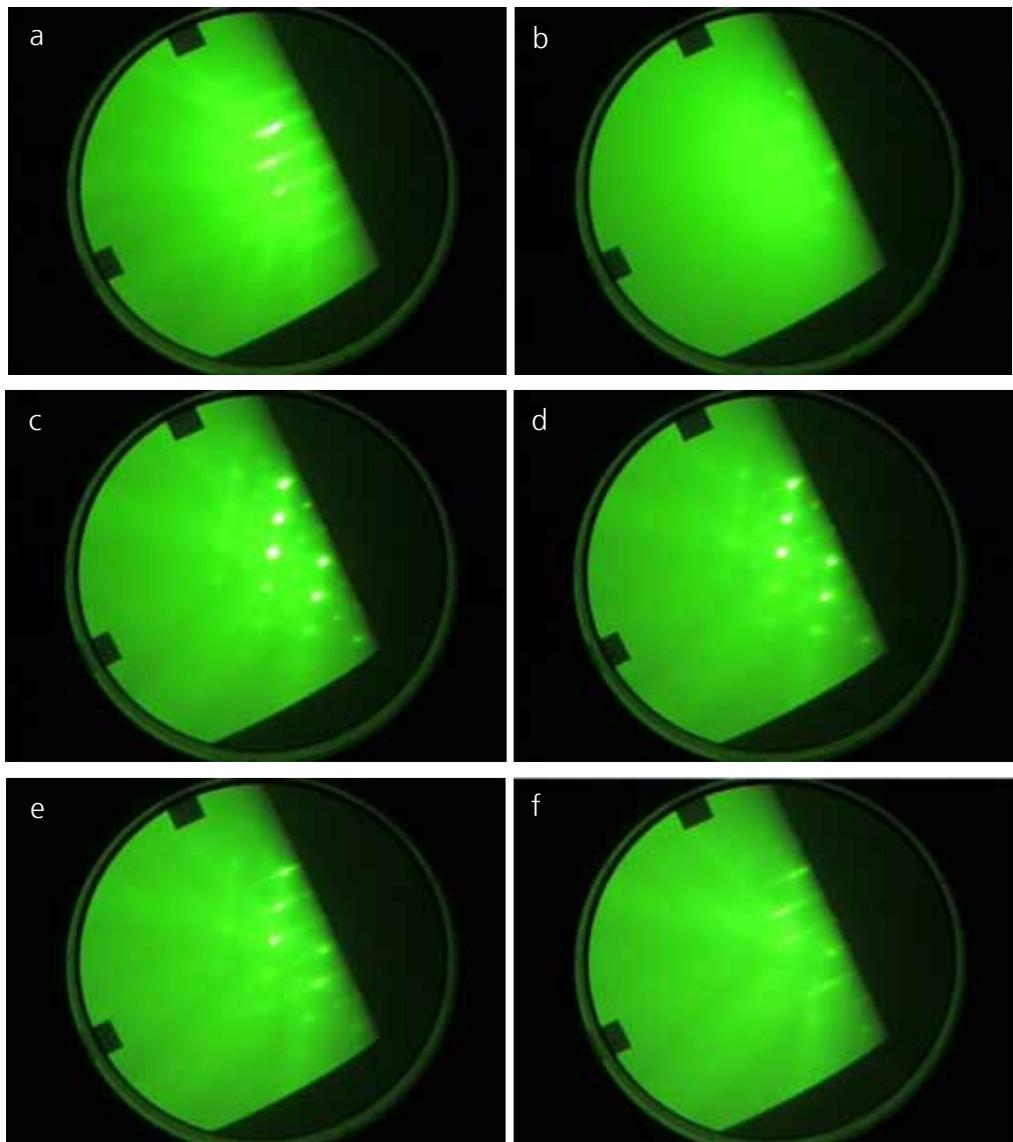
6.1 Herstellung von undotierten PbTe-Schichten

Die Abscheidung von epitaktischen PbTe Schichten wird bereits seit längerem am Fraunhofer IPM betrieben. Das epitaktische Wachstum mit den üblichen Parametern für undotiertes PbTe (Dampfdruck PbTe: $p(\text{PbTe}) = 7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr, Dampfdruck Te: $p(\text{Te}) = 7,5 \cdot 10^{-8}$ Torr, Substrattemperatur $T(\text{Sub}) = 370$ °C) auf BaF_2 (111) wurde in dieser Arbeit mittels in-situ RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) untersucht (Abbildung 6.1). Mittels dieser in-situ

Abbildung 6.1

In-situ RHEED Untersuchung des Wachstums von PbTe auf BaF_2 (15 keV, $[0\bar{1}1]$ Azimut). Nach wenigen Sekunden werden deutliche Reflexe für einkristallines PbTe-Wachstum beobachtet. Mit zunehmender PbTe Schichtdicke nimmt die Reflexbreite und damit die Schichtverspannung ab. Nach 1,5 min wird polykristallines Wachstum beobachtet. Dies wird auf den Einfluss des Elektronenstrahls zurückgeführt.

- a) BaF_2
- b) nach Öffnen des PbTe Shutters (Start)
- c) 20 s nach dem Start
- d) 40 s nach dem Start
- e) 60 s nach dem Start
- f) 120 s nach dem Start

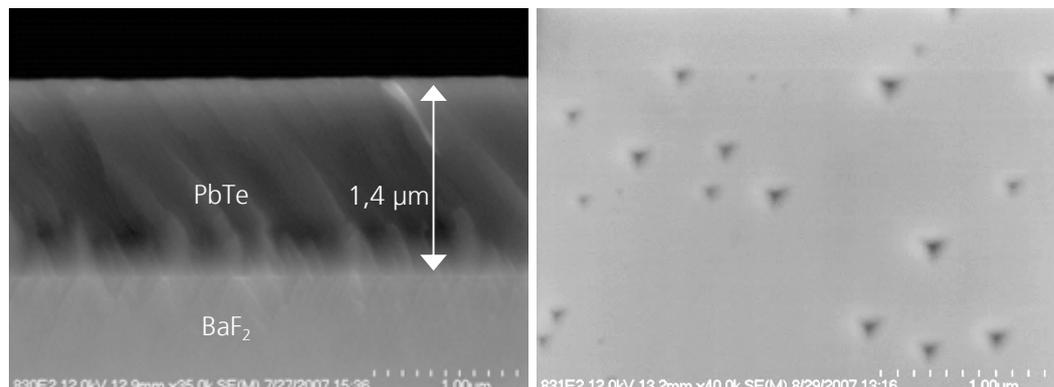


RHEED Untersuchung lässt sich das kristalline Wachstum durch Beugung eines Elektronenstrahls unter einem kleinen Winkel an den lokalisierten Elektronen der Atomhülle an der Schichtoberfläche während des MBE-Prozesses analysieren (Braun, 1999). Das Beugungsbild der reflektierten Elektronen auf dem Fluoreszenzschirm wurde mit einer handelsüblichen Videokamera aufgenommen. Im Gegensatz zu dem üblichen Wachstum wurde auf eine Rotation des Substrates verzichtet, damit immer unter dem gleichen Winkel das Beugungsbild aufgenommen wird. In Abbildung 6.1 sind Aufnahmen des Beugungsbildes (15 keV, $[0\bar{1}1]$ Azimut) des BaF_2 (111) Substrates vor dem Wachstum (a); direkt nach der Öffnung der Shutter (b); nach 20 Sekunden (~ 6 nm PbTe) (c); nach 40 Sekunden (~ 12 nm PbTe) (d); nach 60 Sekunden (~ 18 nm PbTe) (e); und nach 120 Sekunden (~ 36 nm PbTe) (f) gezeigt. Nach wenigen Sekunden treten punktförmige Reflexe auf, die auf ein Inselwachstum schließen lassen. Mit zunehmender Wachstumszeit geht das 3D-Inselwachstum (Punktreflexe) in ein 2D-Wachstum (Reflexfacetten) über. Bei einer Schichtdicke von ~ 36 nm sind nur noch Reflexfacetten zu erkennen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss des Substrates auf die ersten wenigen Nanometer PbTe beschränkt ist. Auch die deutlich erkennbaren Kikuchi-Linien, die durch Mehrfachreflexion der Elektronen auftreten, weisen bereits bei diesen dünnen Schichten auf eine hohe Kristallqualität hin.

Auf Basis dieser Untersuchung wurde eine Zieldicke von ~ 2 μm als geeignet angesehen, um die Einflüsse des Substrates als vernachlässigbar betrachten zu können. Die Schichtdicken wurden in dieser Arbeit an Bruchkanten mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit einem angenommenen Messfehler von ± 5 % bestimmt. In Abbildung 6.2 wird exemplarisch eine Aufnahme einer Bruchkante zur Schichtdickenbestimmung und die Oberflächentopographie (Abbildung 6.2b) einer mit Standardparametern gewachsenen PbTe-Schicht gezeigt. Die Bruchkante einer PbTe-Schicht (Abbildung 6.2a) ist glatt, wobei

Abbildung 6.2

REM-Bild einer Bruchkante und der Oberfläche einer einkristallinen PbTe-Schicht auf einem BaF_2 -Einkristall.

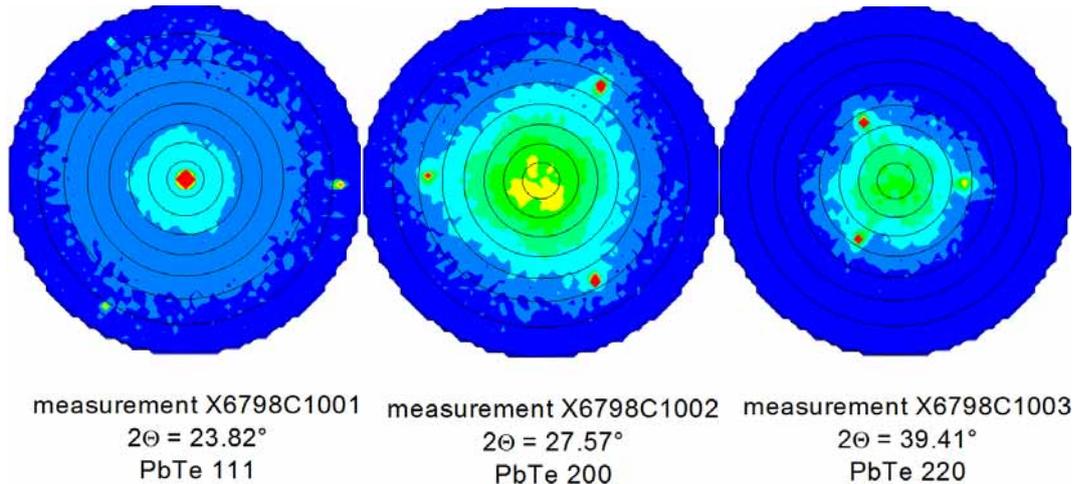


einzelne Spaltstufen entlang der Kristallebenen sichtbar werden. Die Oberfläche (Abbildung 6.2a) ist sehr glatt und weist vereinzelt dreieckige Poren auf, die als Grenzen benachbarter Spiralen des Spiralwachstums von PbTe gedeutet werden können.

Die Textur der Schicht wurde exemplarisch mittels Röntgenbeugung nach dem Wachstum am Fraunhofer IAF überprüft. Die ermittelten Polfiguren in verschiedenen Kristallorientierungen sind in Abbildung 6.3 aufgeführt. Die

Abbildung 6.3

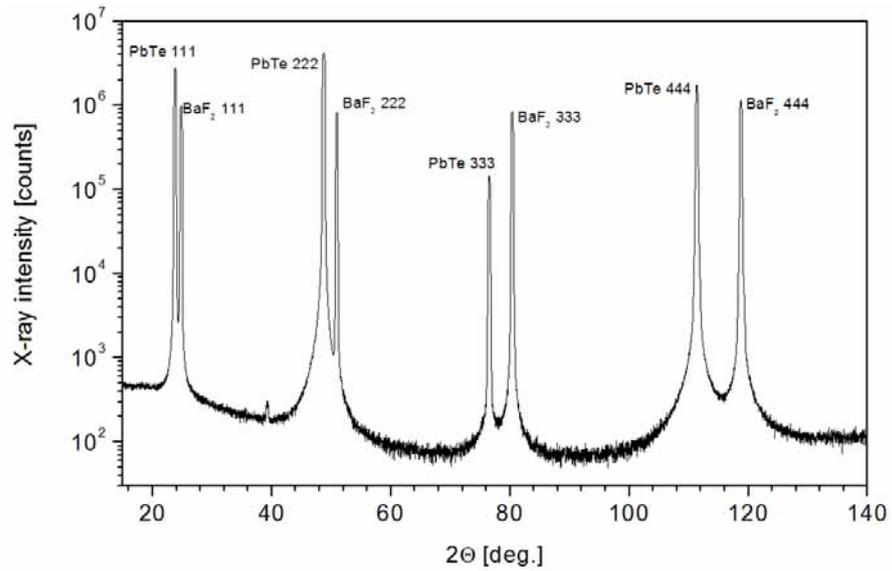
Röntgen-Polfigur
Untersuchungen
 $\text{CuK}\alpha_1$ / $0^\circ < \chi < 80^\circ$



verschiedenen Farben stellen dabei die Intensität der an den Hüllenelektronen gebeugten Röntgenstrahlung ($\text{CuK}\alpha_1$), wobei blau für eine geringe Intensität Rot für eine sehr hohe Intensität steht. Aus den schmalen Reflexen (rote Punkte) ist zu erkennen, dass die Schichten sehr gut in 111-Richtung orientiert sind und zu dem außer PbTe keine Fremdphasen zu erkennen sind. Eine detailliertere Kristallphasenanalyse erfolgte in Bragg-Brentano Geometrie ($\chi=0$) durch die Aufnahme eines $\Theta/2\Theta$ -Diffraktogramms. Dabei wurden Einfallswinkel und Detektionswinkel gleichzeitig geändert, so dass die Bragg-Bedingung bezüglich der Probenoberfläche erfüllt ist. In Abbildung 6.4 ist das $\Theta/2\Theta$ -Diffraktogramm einer epitaktischen PbTe-Schicht auf $(111) \text{BaF}_2$ dargestellt. Es sind klar die Reflexe von PbTe und BaF_2 zu erkennen. Das

Abbildung 6.4

$\Theta/2\Theta$ Scan einer epitaktisch gewachsenen PbTe-Schicht mit einer Schichtdicke von $2\mu\text{m}$

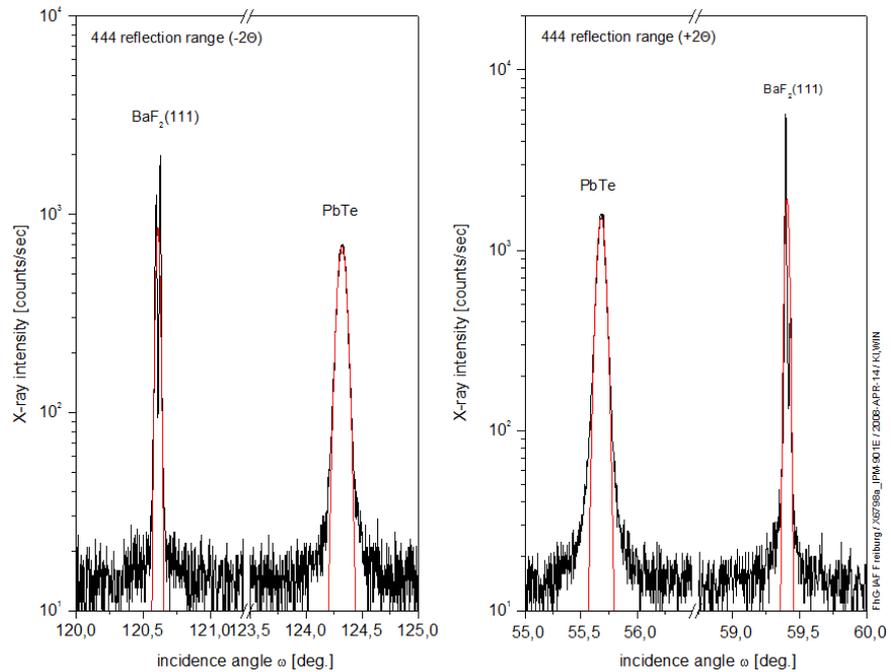


Artefakt bei $2\Theta = 39^\circ$ konnte keinem Material zugeordnet werden und ist vermutlich einer Störung des Substrates durch das Spalten zuzuschreiben⁸. Auch der in dem ω -Diffraktogramm (Abbildung 6.5) zu erkennende Doppelreflex von BaF₂ (111) lässt auf eine Störung des Substrates durch das

Abbildung 6.5

ω -Diffraktogramm (schwarz) an einer epitaktischen PbTe-Schicht auf einkristallinem BaF₂ (111). Rot ist der für die Auswertung verwendete Fit eingezeichnet.

Diff #1; CuK α 1
Monochromator:
4xGe220



Spalten schließen.

⁸ Private Kommunikation mit Dr. L. Kirste, der die Aufnahmen durchgeführt hat. Solche Artefakte wurden auch bei früheren Schichten wie z.B. PbSe beobachtet und wurden ebenfalls einer Störung des Substrates durch den Spaltvorgang zugeschrieben.

Um den Gitterebenenabstand zu bestimmen, wurde ein ω -Diffraktogramm (Rocking Curve) aufgenommen. Aus dem Winkel der in Abbildung 6.5 dargestellten 444-Reflexe in positivem und negativem 2Θ -Winkel von BaF_2 und PbTe ergeben sich die Gitterebenenabstände d_{hkl} nach dem Bragg-Gesetz

Gleichung 27

$$o\lambda_x = 2d_{hkl} \sin(\Theta)$$

Dabei ist o die Ordnung der Interferenz, λ_x die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung und Θ der Winkel zwischen der einfallenden bzw. der gebeugten Strahlung und der Gitterebene. Die Gitterebenenabstände in 111 Richtung ergeben sich zu $d_{111}(\text{BaF}_2) = 357.98 \pm 0.05$ pm und $d_{111}(\text{PbTe}) = 373.07 \pm 0,05$ pm. Aus

Gleichung 28

$$a_0^2 = (h^2 + k^2 + l^2) d_{hkl}^2$$

folgt die Gitterkonstante in 111-Richtung der Materialien von $a_{0,111}(\text{BaF}_2) = 620,04 \pm 0,09$ pm und $a_{0,111}(\text{PbTe}) = 646,18 \pm 0,09$ pm, die mit den Materialparametern aus der Literatur (siehe Tabelle 5.1 und 4.1) sehr gut übereinstimmen.

Zudem kann aus der Rocking-Kurve auf die kristalline Qualität geschlossen werden. Aus der Halbwertsbreite der mittels einer Gauß-Kurve gefitteten Reflexe (rote Kurven in Abbildung 6.5) können Rückschlüsse auf die sich addierenden Einflüssen von natürlicher Linienbreite, Kristallitgröße, Versetzungen, Krümmung der Probenoberfläche und instrumentellen Effekten geschlossen werden. Die Reflexbreite des BaF_2 gibt einen Anhaltspunkt über den Einfluss der beiden letztgenannten Effekte, die als vernachlässigbar (zumindest im Vergleich mit dotierten PbTe -Schichten) bewertet werden können.

Neben den kristallographischen Eigenschaften sind die physikalischen Eigenschaften wie Bandlücke entscheidend für eine Bewertung der hergestellten epitaktischen Schicht. Fouriertransformations-Infrarot (FT-IR)-Spektroskopie kann genutzt werden, um die Bandlücke zu bestimmen. Photonen mit einer kleineren Energie als die Bandlücke können vom Halbleitermaterial nicht absorbiert werden, da die Energie nicht ausreicht, um ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband zu heben. Photonen, die eine größere Energie als die Bandlücke besitzen, werden durch diesen Effekt absorbiert. Anhand eines Transmissionsspektrums kann somit die Bandlücke dargestellt werden. Die Aufnahme eines Transmissionsspektrums ist möglich, da das BaF_2 -Substrat in dem Wellenlängenbereich von ca. 0,15 bis 15 μm

transparent ist. Das Transmissionsspektrum eines BaF₂ Substrates (blau) und das einer 2 µm dicken PbTe auf einem BaF₂Substrat (schwarz) sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Durch Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen Schicht-Substrat bzw. Schicht-Vakuum treten Interferenzmaxima (Fabry-Perot-Interferenzen) auf. Deren Abstand $\Delta\nu$ enthält Informationen über Schichtdicke d und Brechungsindex n_r gemäß

Gleichung 29

$$n_r = \frac{1}{2 \cdot d \cdot \Delta\nu}$$

Die Transmission T_{IR} ist durch nach

Gleichung 30

$$T_{IR} \propto I/I_0 \propto \exp(a_{IR} \cdot d)$$

proportional zu $\exp(a_{IR})$ und somit lässt sich aus

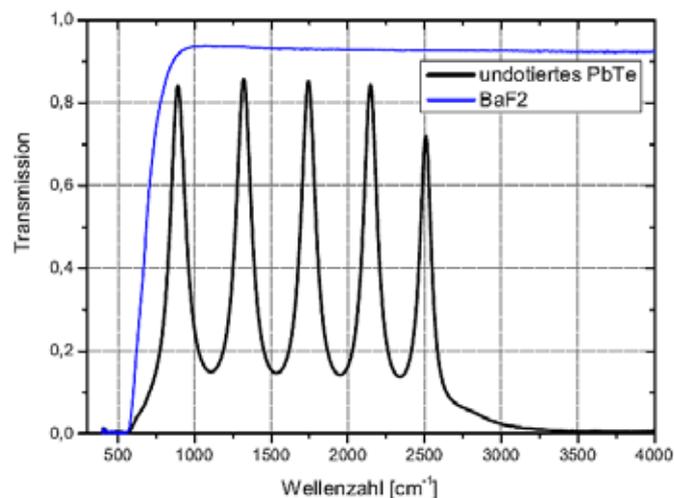
Gleichung 31

$$[\ln(T_{IR})]^2 \propto \frac{\hbar\omega - E_G}{k_B T}$$

die Bandlücke bzw. die Absorptionskante abschätzen (Beyer, 2001). Mit Gleichung 31 wurde eine Bandlücke von ca. 0,31 eV mit guter Übereinstimmung zu Literaturdaten (siehe Abschnitt 4.2) erhalten. Für diese Methode lässt sich aus dem Anstieg zum ersten Maximum und der Lage des ersten Minimums ein Fehler von ca. 0,01 eV abschätzen.

Abbildung 6.6

Transmissionsspektrum einer 2µm dicken PbTe-Schicht auf BaF₂ (schwarz) und das eines unbeschichteten BaF₂ Substrates (blau)



Durch diese röntgenographischen und optischen Untersuchungen konnte bewiesen werden, dass die als Ausgangspunkt hergestellten epitaktischen PbTe Schichten physikalisch den Literaturdaten von PbTe entsprechen, eine hohe kristalline Qualität aufweisen und sich somit für Dotierungsuntersuchungen eignen.

Wichtig für die Untersuchungen ist außerdem eine hohe Reproduzierbarkeit der zu untersuchenden Eigenschaften der nicht fremddotierten (im Folgenden als undotiert bezeichnet) PbTe Schichten. Da sich eine Dotierung definitionsgemäß als eine Veränderung der Ladungsträgerkonzentration auswirkt, muss die Ladungsträgerkonzentration reproduzierbar klein sein. Zu deren Bestimmung werden Hall-Effekt Messungen nach der Van-der-Pauw Methode durchgeführt (van der Pauw, 1958). Dazu wurden die quadratischen Proben an den Ecken über angepresste Goldstifte kontaktiert. Diese Kontaktierungsmethode ist in guter Übereinstimmung mit über Indium angelöteten Kontakten im Messunsicherheitsbereich von ~7%. Die Ladungsträgerkonzentration n wurde unter der Annahme

Gleichung 32

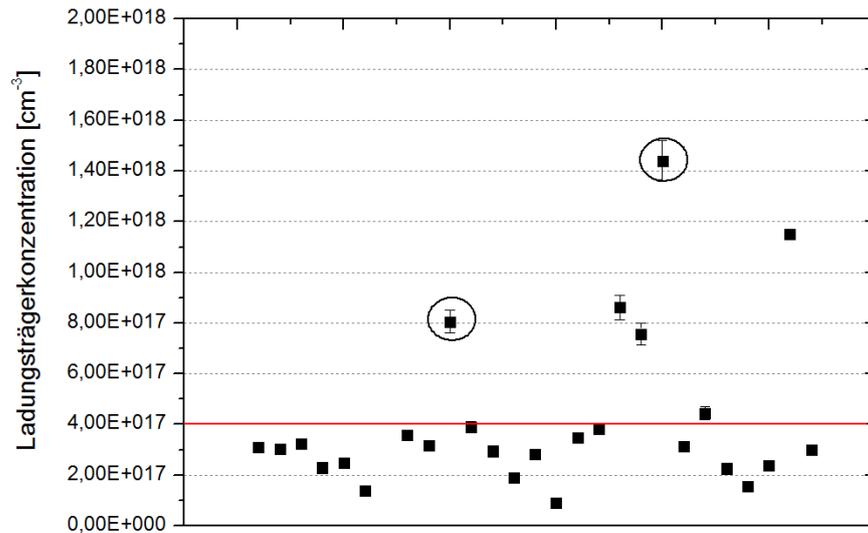
$$n = (e \cdot R_H)^{-1}$$

aus der Hall-Konstante R_H berechnet.

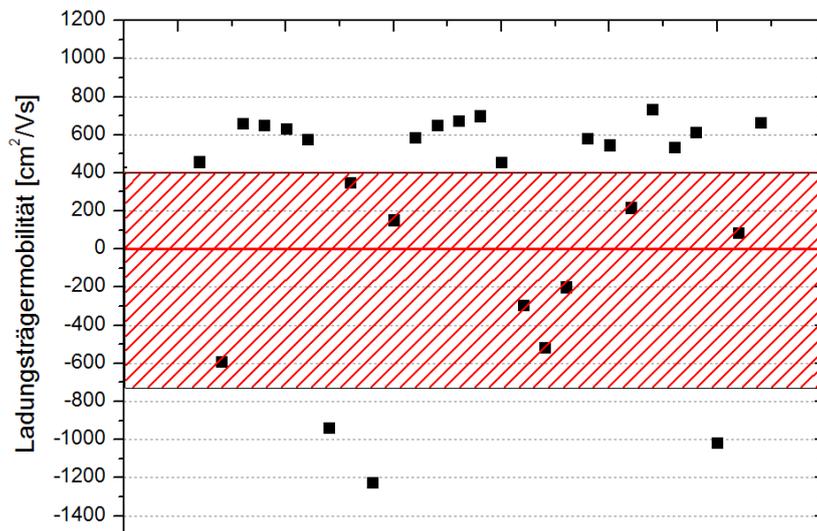
In Abbildung 6.7 sind die an undotiertem PbTe gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten, die während dieser Arbeit als Referenzschichten hergestellt wurden, aufgetragen. Größtenteils wurde bei den undotierten PbTe-Schichten p-Leitung bei Hall-Effekt Messungen und Seebeck-Effekt Messungen beobachtet. Dies ist auf das chalkogenreiche Quellenmaterial und die Tellurstabilisierung zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.2). Zudem wurde an den meisten undotierten PbTe-Schichten eine Ladungsträgerkonzentration kleiner als $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gemessen. Dies entspricht den aus der Literatur bekannten kleinen intrinsischen Ladungsträgerkonzentrationen (vergleiche Abschnitt 4.5). Höhere Ladungsträgerkonzentrationen sind zum einen für sehr dünne Schichten mit Dicken von 100-200 nm (eingekreiste Punkte in Abbildung 6.5a) aufgetreten und zum anderen, kurz bevor das PbTe Quellenmaterial in der Effusionszelle aufgebraucht war. Dies ist einhergehend mit einem stark abnehmende PbTe-Strahlfluss, wodurch vermutlich sowohl Elektronen wie auch Defektelektronen in ähnlicher Konzentration vorkommen und dadurch bei der Hall-Effekt Messung zu große Ladungsträgerkonzentrationen erhalten werden, da die Näherung $n \gg p$ beziehungsweise $p \gg n$ nicht erfüllt ist. Dies zeigt sich auch bei den teilweise gering gemessenen Beweglichkeiten (rot schraffierter Bereich in Abbildung 6.7b).

Abbildung 6.7

a) Ladungsträgerkonzentrationen aus Hall-Effekt Messungen der undotierten (nicht fremddotierten) PbTe Kontrollschichten. Typischerweise liegt die Ladungsträgerkonzentration im Bereich kleiner als $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und ist damit gut für Dotieruntersuchungen geeignet. Eingekreiste Punkte sind sehr dünne Schichten bei denen der Einfluss des Substrates ersichtlich wird.



b) Ladungsträgerbeweglichkeit aus Hall-Effekt Messungen der undotierten PbTe Kontrollschichten. (Zur Verdeutlichung des Leitungstyps wurde für n-Leitung ein negatives Vorzeichen der Beweglichkeit gewählt.) Diese liegen für p-PbTe im typischen Bereich von $\sim 600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. oberhalb von $-800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für eigendotierte n-PbTe Schichten. Im rot schraffierten Bereich liegt Mischleitung vor.



Der abnehmende Strahlfluss ist somit ein gutes Signal, dass die PbTe-Effusionszelle nachgefüllt werden muss bzw. dass die entsprechende Schicht nicht zur weiteren Analyse geeignet ist. Bei den dünnen Schichten ist die hohe Ladungsträgerkonzentration auf den Einfluss des Substrates zurückzuführen.

Mit der gleichbleibend niedrigen Ladungsträgerkonzentration ist die Voraussetzung für Dotierungsuntersuchungen gegeben.

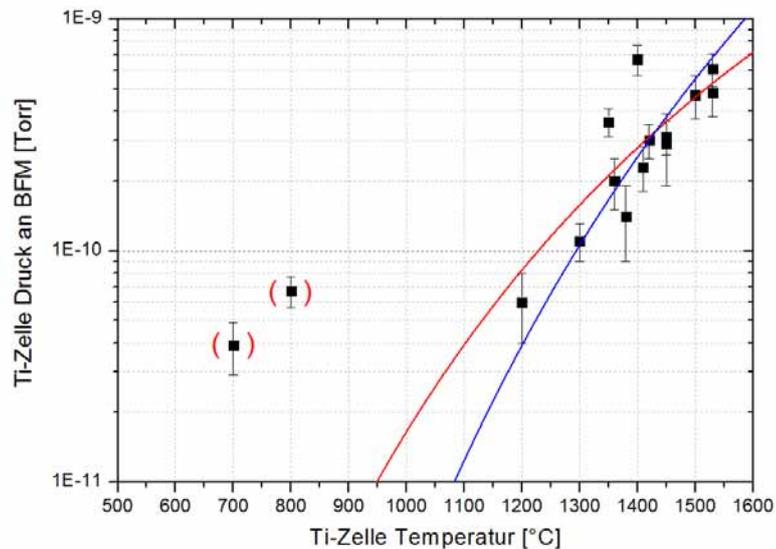
6.2 PbTe Fremddotierung mit Ti

Für die Fremddotierung von Bleitellurid mit Titan wurde eine Hochtemperatureffusionszelle mit Tantal-Tiegel beschafft und in die Anlage integriert. Nach dem Ausheizen der Zelle bei verschiedenen Temperaturen bis 1600 °C wurde die Dampfdruckkurve in Abhängigkeit der Ti-Effusionszellentemperatur aufgenommen (Abbildung 6.8). Die Dampfdrücke liegen im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr bis $1 \cdot 10^{-9}$ Torr. Diese liegen damit in der gleichen Größenordnung wie der Hintergrunddruck von ca. $1-3 \cdot 10^{-10}$ Torr. Daher stammen auch die Abweichungen von den nach verschiedenen Modellen angepassten Kurven (Abbildung 6.8). Die Messunsicherheiten entsprechen den Schwankungen des Druckes während der Messung und stellen lediglich eine Untergrenze für die Messunsicherheit dar. Die Werte bei 700 °C und 800 °C resultieren aus den Schwankungen des Hintergrunddruckes beim Öffnen und Schließen des Ti-Shutters und sind eher ein Temperaturartefakt als ein verwertbarer Messwert. Dies wird auch durch die Modellrechnungen deutlich. Die nach der Hertz-Knudsen Gleichung bzw. nach der an die Effusion mittels MBE und Materialparameter ausgelegten Gleichung zu erwartende Abhängigkeit sind in Abbildung 6.8 durch die

Abbildung 6.8

Dampfdruckkurve der Ti-Effusionszelle, der mit dem Strahlflussmonitor (BFM) bei einem Hintergrunddruck von ca. $1-3 \cdot 10^{-10}$ Torr gemessen wurde. Die Messunsicherheiten entsprechen den Schwankungen des Hintergrunddruckes und stellen eine Untergrenze für die Messunsicherheit dar.

Die Dampfdruckkurve wurde mit dem Hertz-Knudsen- (rot) und einem an die MBE (blau) angepassten Modell gefittet.



Modell	Hertz Knudsen			Modell	MBE		
Gleichung	$y = A \cdot \exp(-B/(273+x)) / \sqrt{273+x}$			Gleichung	$y = A \cdot \exp(9.992-23852/(273+x)) / \sqrt{273+x}$		
Chi-Quadr Reduziert	9,72746			Chi-Quadr Reduziert	10,93931		
Kor. R-Quadr	0,50806			Kor. R-Quadr	0,44678		
		Wert	Standardfehler			Wert	Standardfehler
Druck	A	1,39886E-4	4,16466E-4	Druck	A	7,39502E-7	1,06568E-7
	B	15753,4523	5121,24254			--	--

angepassten Kurven (rot bzw. blau) aufgezeigt (Maissel & Glang, 1983) (Khokhlov D. , 2003). Beide Kurven geben den gemessenen Verlauf mit einigen Abweichung bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C mit einigen Ausnahmen gut wieder. Aufgrund der nicht möglichen, besseren

Messgenauigkeit durch äußere Einflüsse (wie Schwankungen des Hintergrunddruckes), wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, den Ti-Dampfdruck als Maß für den Ti-Gehalt bei weiteren Untersuchungen zu verwenden. Als geeigneter wird dafür die stabile Ti-Zellentemperatur als Bezugswert angesehen.⁹

6.2.1 MBE-Wachstum von n(Ti)-PbTe mit Standardparametern

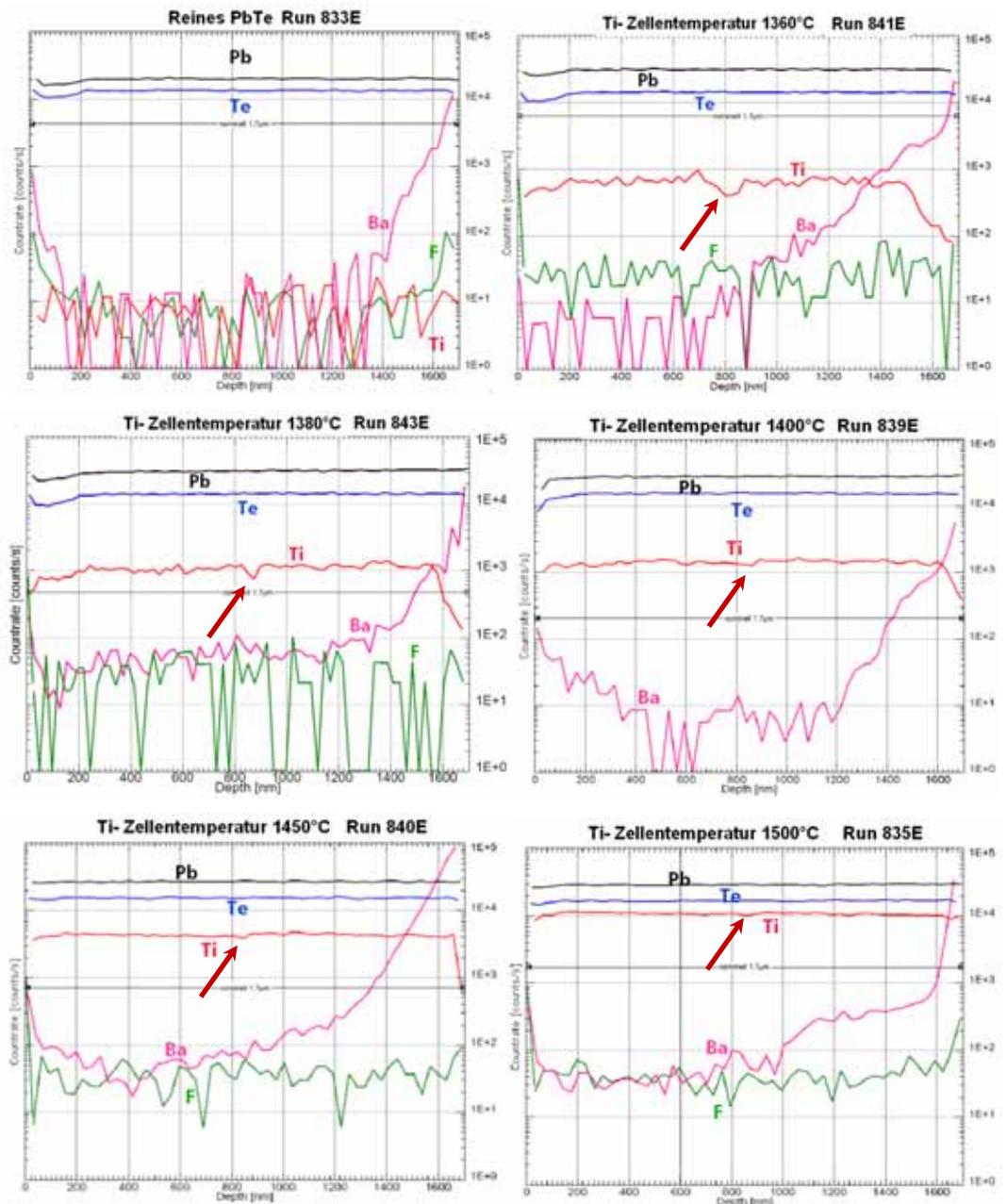
Die Standard-Wachstumsparametern für PbTe (Abschnitt 6.1) wurden als Startpunkt für Wachstums- und Dotierungsversuche mit verschiedenen Ti-Zellentemperaturen von 1300 °C bis 1500 °C verwendet.

Zur Überprüfung des Ti-Anteils und der Titan-Verteilung über die Probentiefe wurden Tiefenprofile mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry) aufgenommen. SIMS dient zur chemischen Analyse von Oberflächen und Materialien (Elshabini-Riad & Barlow, 1997). Durch Absputtern atomarer Schichten mit Cs-Ionen kann zudem das Tiefenprofil ermittelt werden. Tiefenabhängige SIMS-Analysen (Abbildung 6.9) zeigten eine mittig liegende Schicht mit reduziertem Ti-Gehalt (rote Pfeile). Diese Reduzierung des Ti-Gehaltes wurde auf einen Verlust von Ti bzw. einer TiTe_x -Verbindung durch Desorption während der Kontrolle der Flussraten zurückgeführt. Diese Kontrollen finden nach der halben Wachstumszeit statt, um eine gleichbleibende Flussrate und somit Schichtzusammensetzung zu gewährleisten. Dazu wird der Hauptshutter der MBE (Abbildung 5.1) geschlossen, wodurch keine Moleküle aus den Effusionszellen die Schichtoberfläche erreichen können. Allerdings wird die Substrattemperatur nicht verändert, wodurch die Desorptionsrate (Abbildung 5.2) gleich bleibt. Da der Ti-Dampfdruck bei einer Substrattemperatur von 370 °C vernachlässigbar ist (Abbildung 6.8), muss der Ti-Verlust durch die Evaporation anderer Moleküle wie zum Beispiel TiTe_x -Verbindungen erfolgen. TiTe_2 hat nach Suzuki und Wahlbeck (Suzuki & Wahlbeck, 1966) den höchsten Dampfdruck der TiTe_x -Verbindungen. Er ist ungefähr ähnlich hoch

⁹ Neben der gemessenen Ti-Zellentemperatur können auch die gleichbleibenden Strom- und Spannungswerte als ein Indiz für konstante Bedingungen gewertet werden.

Abbildung 6.9

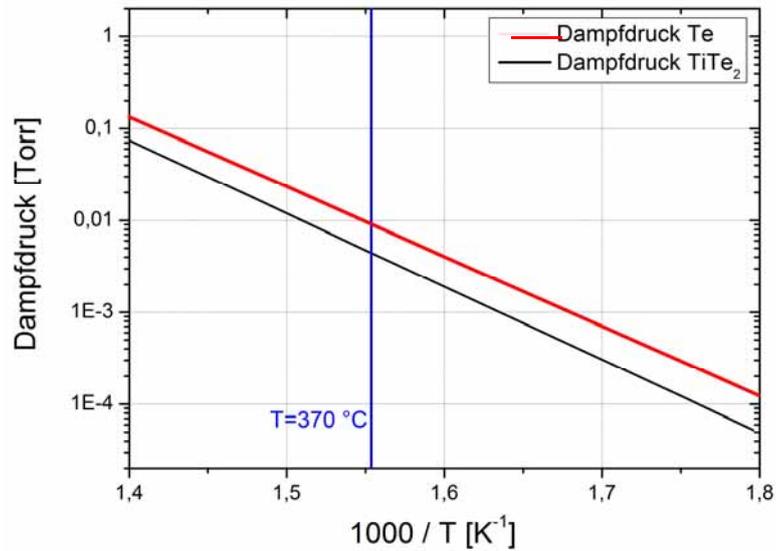
SIMS-Tiefenprofilanalysen der mit Standardbedingungen hergestellten Schichten. Die roten Pfeile weisen auf eine Schicht mit reduziertem Ti-Gehalt hin. Diese Schicht befindet sich in der Mitte der Schichten und konnte auf einen Verlust von Ti während der Kontrolle der Flussrate zurückgeführt werden, die nach der Hälfte der Wachstumszeit durchgeführt wurde.



wie der von Tellur (Abbildung 6.10) und beträgt nach Literaturdaten (Suzuki & Wahlbeck, 1966) ca. 0,004 Torr bei einer Temperatur von 370 °C, die der Substrattemperatur entspricht.

Abbildung 6.10

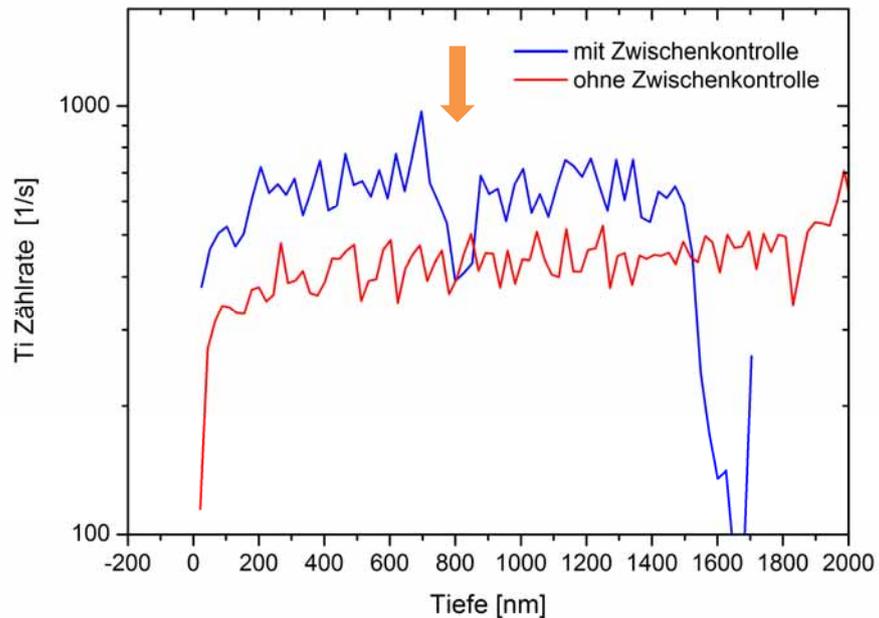
Dampfdrücke von TiTe_2 aus (Suzuki & Wahlbeck, 1966) und Te aus (Eberl, 2004)



Die Kontrolle der Flüsse kann zwischen 5 und 15 Minuten dauern. Dies erklärt die unterschiedlichen Ti-Verluste. Um diese Verluste zu vermeiden, wurde eine kontinuierliche Erhöhung der Effusionszellentemperatur bei PbTe von 4 K pro Stunde und für Te von 1 K pro Stunde eingestellt, so dass die Flüsse über den Wachstumszeitraum stabil sind. In den mit diesen Einstellungen gewachsenen Ti-dotierten PbTe Schichten konnten keine Schwankungen der Ti-Gehalte in den Schichten mehr mittels SIMS nachgewiesen werden (rote Kurve in Abbildung 6.11).

Abbildung 6.11

Typische SIMS-Tiefenanalysen des Ti-Gehaltes in den PbTe Schichten. Dargestellt sind SIMS-Tiefenprofile zweier Schichten mit und ohne Zwischenkontrolle. Es ist zu erkennen, dass ohne Zwischenkontrolle der Ti-Gehalt konstanter ist und vor allem in der Schichtmitte kein Ti-Konzentrationsabfall auftritt. Der Pfeil markiert die Mitte des Tiefenprofils der Schicht mit Zwischenkontrolle, bei der ein Abfall der Ti-Zählrate beobachtet wurde.

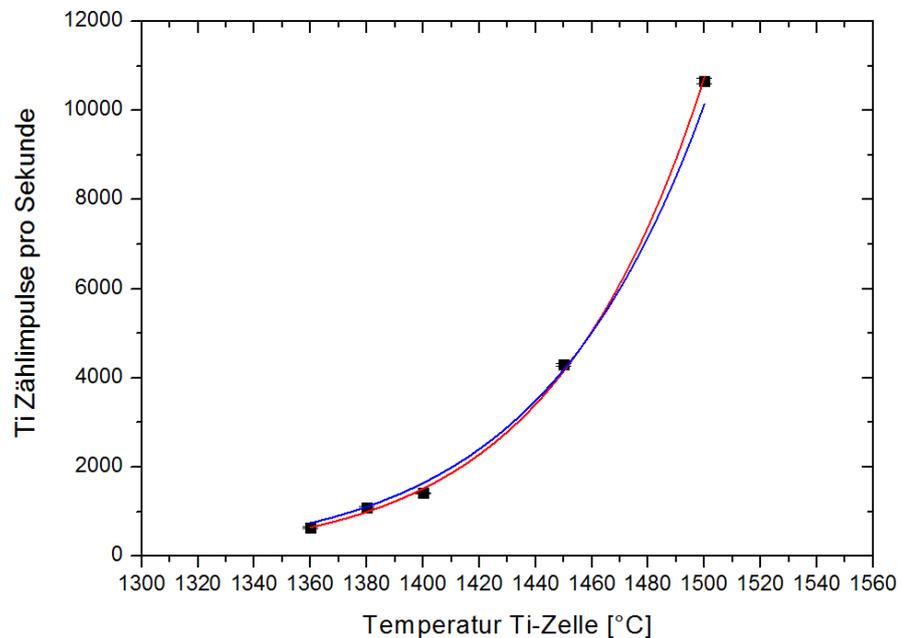


Der mittlere Titan-Gehalt in Schichten mit Unterschiedlichen Ti-Beigaben (sprich unterschiedlichen Ti-Effusionszellentemperaturen) wurde mittels

Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) analysiert und in Abbildung 6.12 gegen die Ti-Effusionszellentemperatur aufgetragen.

Abbildung 6.12

Nachweis des eingebauten Titans in die PbTe Schichten in Abhängigkeit der Ti-Zellentemperatur mittels SIMS-Analyse. Der Anstieg des Ti-Gehaltes mit Ti-Zellentemperatur konnte mit den in Abbildung 6.8 verwendeten Modellen für den Dampfdruck (rote und blaue Kurve) gut nachgebildet werden.



Die Zunahme der Ti-Zählrate bzw. des Ti-Gehaltes in der Schicht mit zunehmender Ti-Zellentemperatur kann gut durch die oben genannten Modelle für die Effusionsraten nachgebildet werden. Daraus folgt, dass erwartungsgemäß mit steigender Ti-Zellentemperatur mehr Titan in die Schichten eingebaut wird. Auf eine genaue Einbaurrate kann allerdings nicht geschlossen werden, da keine Referenz vorhanden ist.

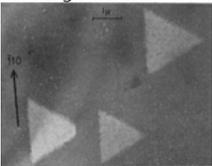
Ein deutlicher Einfluss des Ti-Gehaltes auf das Wachstum wurde bei Oberflächenuntersuchungen mittels REM festgestellt (Abbildung 6.13).

Abbildung 6.13

REM-Aufnahmen der Oberfläche der mit Ti dotierten PbTe Schichten mit einer Ti-Zellentemperatur von
a) 1300 °C
b) 1360 °C
c) 1400 °C
d) 1410 °C
e) 1450 °C
f) 1500 °C

Deutlich ist die Zunahme an strukturellen Veränderungen mit steigender Ti-Zellentemperatur zu beobachten.

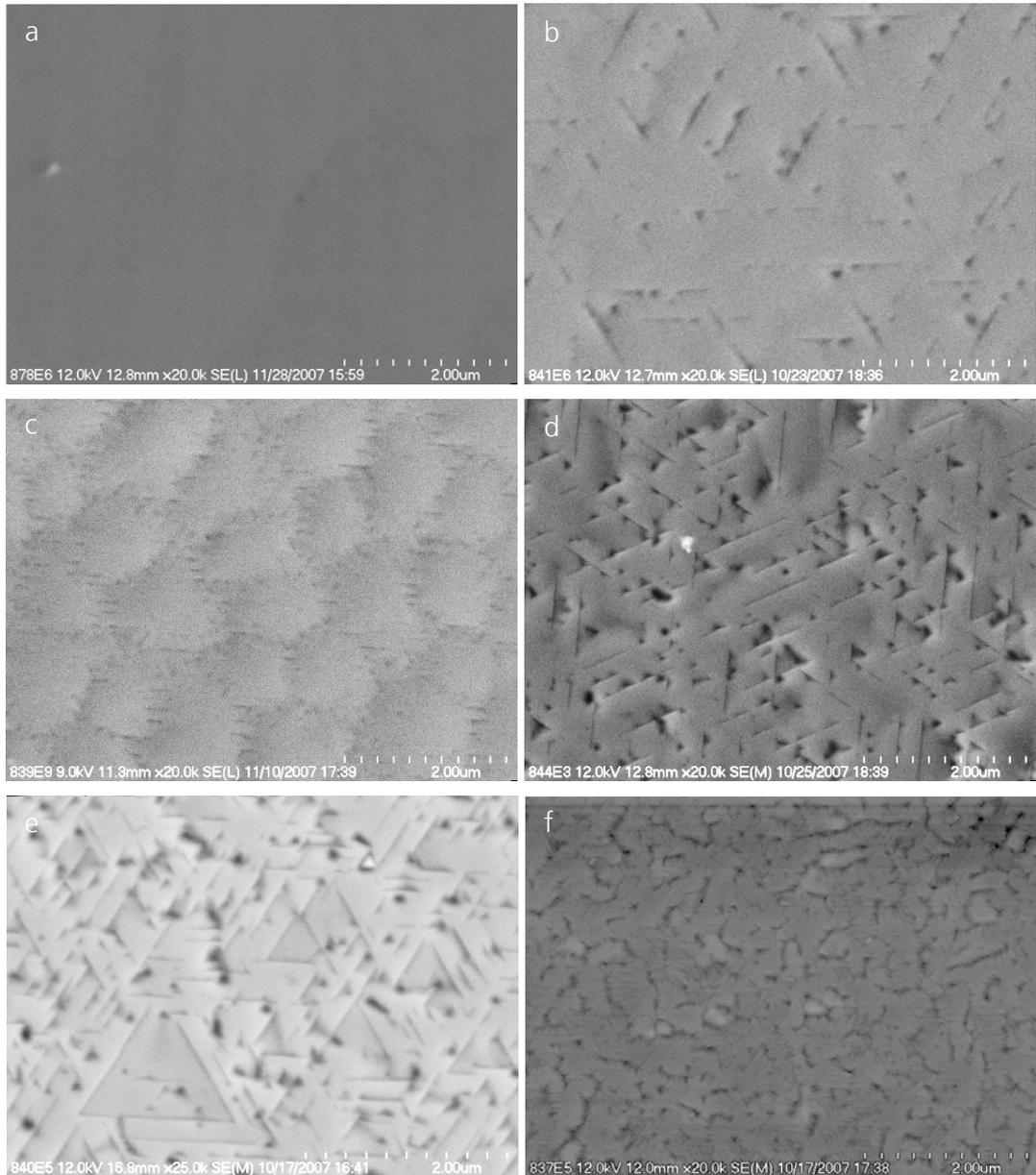
Ähnliche Strukturen wie in e) wurden bei der Epitaxie von Si auf einkristallines Si (111) beobachtet und auf Störstellen aus SiO₂ zurückgeführt.



(Booker & Unvala, 1965)



(Joyce, Bradley, & Booker, 1967)



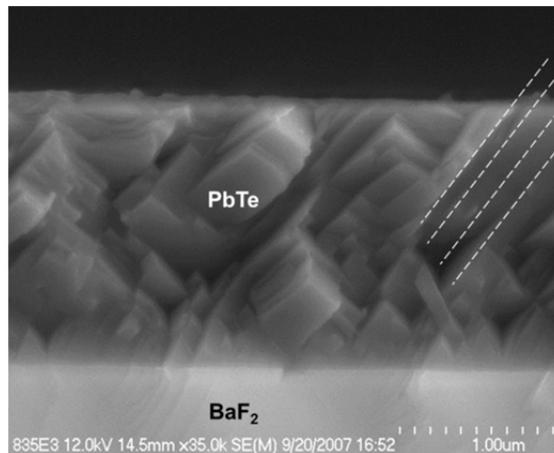
Ähnliche strukturelle Veränderungen der Oberfläche wurden bei der Epitaxie von Si auf einkristallines Si (111) beobachtet (Booker & Unvala, 1965), (Joyce, Bradley, & Booker, 1967). Diese Veränderungen wurden auf Störstellen aus SiO₂ zurückgeführt.

Diese strukturellen Veränderungen bilden sich entlang der Kristallebenen schräg in das Kristallinnere fort, wie aus der REM-Aufnahme einer Bruchkante in Abbildung 6.14 zu erkennen ist. Es ist ein deutlicher Unterschied der Bruchkanten zwischen undotiertem (Abbildung 6.2) und dotiertem PbTe festzustellen. Der Bruch des mit Ti-dotierten PbTe setzt sich nicht wie sonst

üblich entlang einer Kristallrichtung fort, sondern es werden deutlich kubische Kristallite durch Versetzungen im 90° Winkel erkennbar.

Abbildung 6.14

REM Aufnahme einer Bruckkante von einer Ti dotierten PbTe-Schicht mit Ti-Zellentemperatur von 1500 °C zum Vergleich mit der Oberfläche in Abbildung 6.13f. Die gestrichelten Linien markieren die (100) Kristallebene.

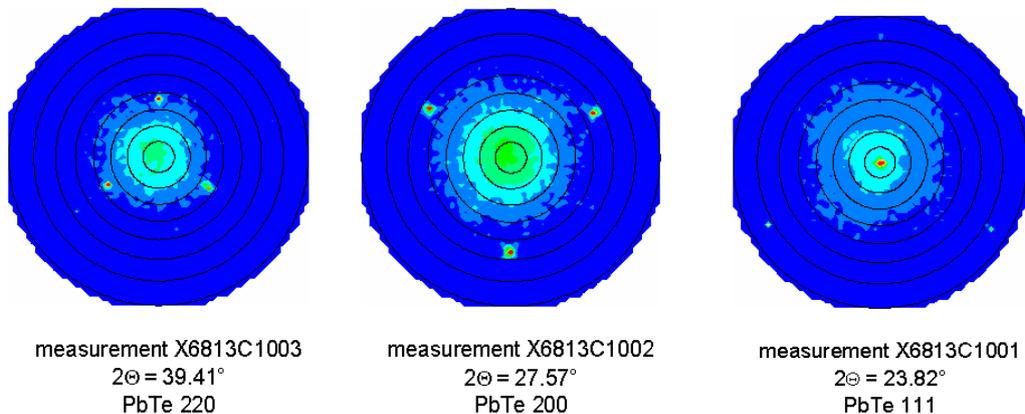


Um die Ausrichtung und die Qualität der hergestellten Schichten zu untersuchen, wurden Röntgen-Diffraktogramme aufgenommen. Durch Polfigurmessungen wurde gezeigt, dass die Schichten in [111]-Richtung orientiert unabhängig von der verwendeten Ti-Konzentration bzw. Zellentemperatur aufwachsen (siehe Abbildung 6.15). Es ist keine Änderung zu undotiertem PbTe festzustellen.

Abbildung 6.15

Polfiguren einer Probe mit der höchsten Ti-Evaporations-temperatur.

Wachstumsparameter:
 $p(\text{PbTe}): 7,5\text{E-}7$ Torr
 $p(\text{Te}): 7,5\text{E-}8$ Torr
 $T(\text{Ti}): 1520$ °C
 $T(\text{Substrat}): 370$ °C

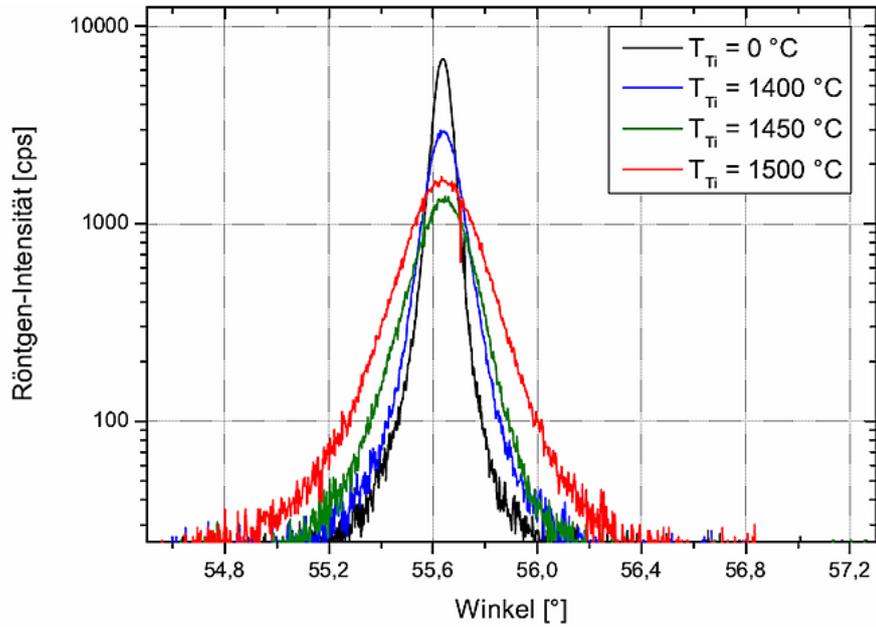


Mit einer Zunahme der Ti-Zellentemperatur nimmt allerdings die Reflexbreite in röntgenographischen Untersuchungen zu (Abbildung 6.16). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der REM-Untersuchungen, bei denen eine Zunahme der strukturellen Veränderungen beobachtet wurde. Eine Veränderung der Gitterkonstante konnte mit den verwendeten Messbedingungen nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 6.16

Verbreiterung der Röntgenreflexbreite mit zunehmendem Ti-Gehalt als Indiz für die Zunahme an Versetzungen.

Wachstumsparameter:
p(PbTe): 7,5E-7 Torr
p(Te): 7,5E-8 Torr
T(Substrat): 370 °C



An diesen Schichten wurden Hall-Effekt-Messungen durchgeführt, um den Einfluss der Ti-Zugabe zu analysieren. Bei einer Ti-Zellentemperatur von 1250 °C ist die Ladungsträgerkonzentration (Abbildung 6.17) gleich der von undotierten Schichten (Abbildung 6.7). Auch die Beweglichkeit dieser Schicht

Abbildung 6.17

Ladungsträgerkonzentration der mit Standardparametern gewachsenen Ti-dotierten PbTe Schichten

Wachstumsparameter:
p(PbTe): 7,5E-7 Torr
p(Te): 7,5E-8 Torr
T(Substrat): 370 °C

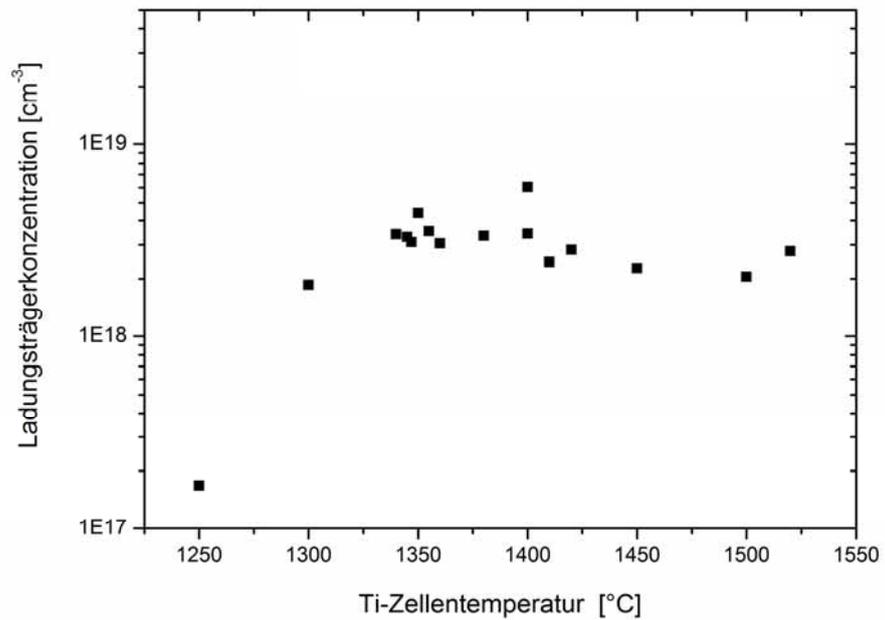
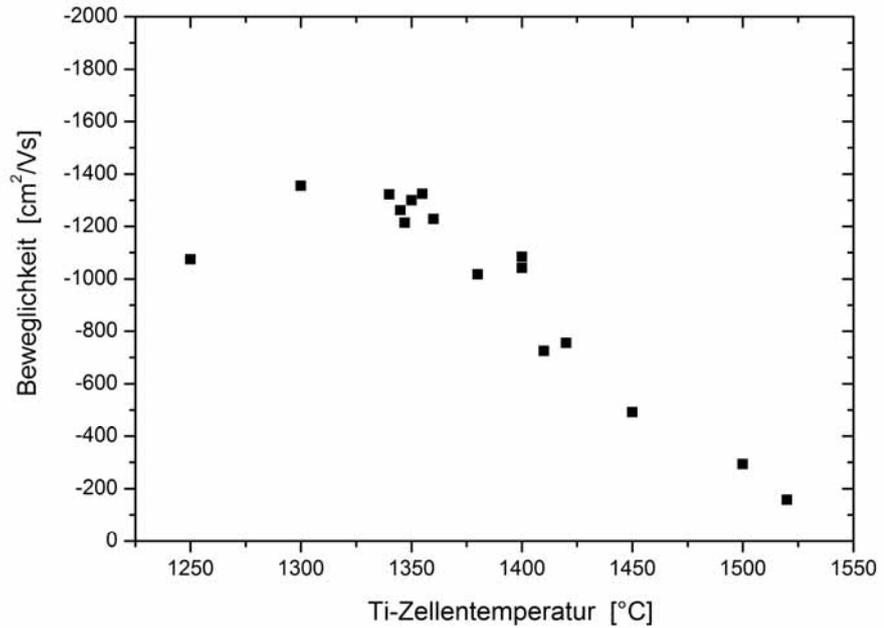


Abbildung 6.18

Ladungsträgerbeweglichkeit der mit Standardparametern gewachsenen Ti-dotierten PbTe Schichten

Wachstumsparameter:
p(PbTe): 7,5E-7 Torr
p(Te): 7,5E-8 Torr
T(Substrat): 370 °C



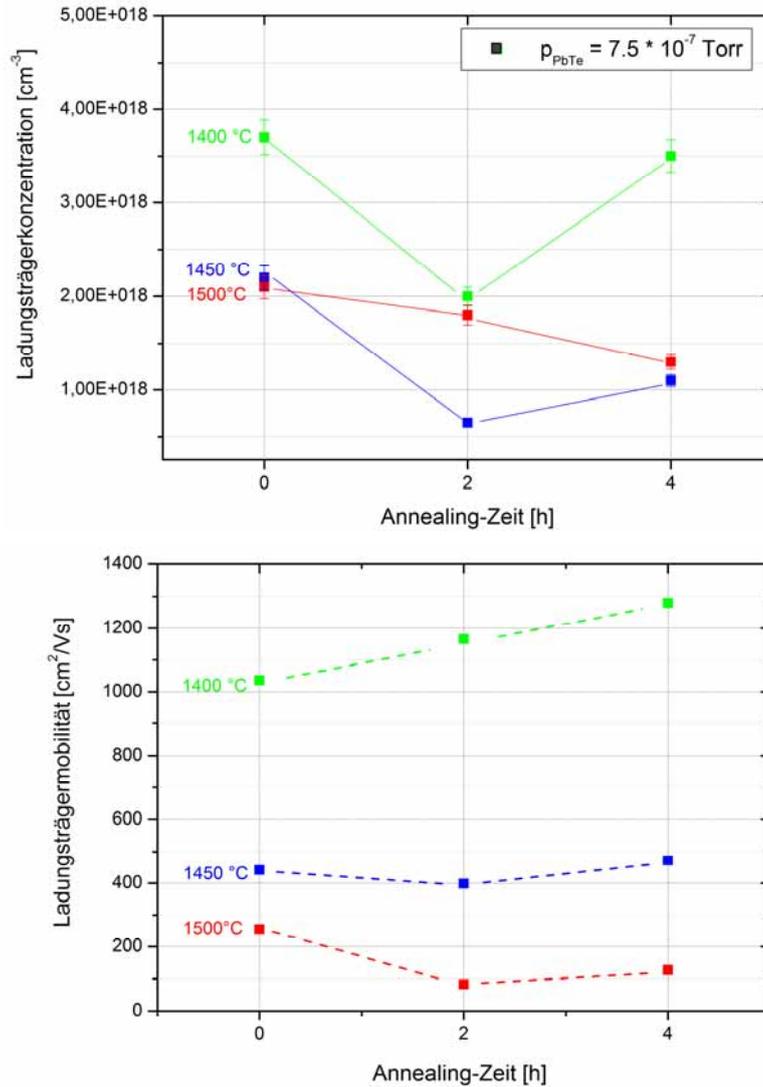
(Abbildung 6.18) ist ähnlich derer von undotierten PbTe-Schichten (Abbildung 6.7). Es ist davon auszugehen, dass bei dieser Ti-Zellentemperatur die Schichteigenschaften weder durch Ti-Dotierung noch durch die Wärmestrahlung der Zelle beeinflusst werden. Bei Ti-Zellentemperaturen größer als 1250 °C ist ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration auf $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zu beobachten, wobei ab einer Zellentemperatur von 1350 °C kein weiterer Anstieg erfolgt. Die Beweglichkeit nimmt bei höheren Zellentemperaturen fast linear ab. Diese Abnahme der Beweglichkeit ist mit der Zunahme an strukturellen Veränderungen und der schlechter werdender Kristallinität begründbar.

Allerdings lässt das beobachtete Verhalten einer gleichbleibenden Ladungsträgerkonzentration bei steigendem Dotandenkonzentration ein Festsetzen des Fermi-Niveaus (Fermi-Level-Pinning) vermuten. Andererseits wirft die gleichbleibende Ladungsträgerkonzentration die Frage auf, ob der Einbau der Ti-Atome durch Variation der MBE-Wachstumsparameter oder durch zusätzliche Wärmebehandlung beeinflusst werden kann.

In Abbildung 4.20 sind die Ladungsträgerkonzentration und –beweglichkeit der für zwei und vier Stunden bei 300 °C unter Stickstoffatmosphäre

Abbildung 6.19

Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit der bei 300 °C unter N₂-Atmosphäre ausgelagerten Ti-dotierten Schichten



ausgelagerten Schichten aufgeführt¹⁰. Es ist zu erkennen, dass sich weder die Ladungsträgerkonzentration noch die Beweglichkeit der Ladungsträger erhöhen. Es ist bei einer Auslagerung der Proben unter den gewählten Bedingungen keine Veränderung beobachtbar.

Um den Einfluss der MBE-Wachstumsparameter auf den Ti-Einbau zu analysieren, wurden die Substrattemperatur sowie die Flussraten von PbTe und Tellur variiert.

¹⁰ Um ein Abdampfen von TiTe_x-Verbindungen zu vermeiden, wurden keine höheren Auslagerungstemperaturen verwendet.

6.2.2 MBE-Wachstum von n(Ti)-PbTe mit variierten Parametern

In den Untersuchungen von der Gruppe um Booker (Booker & Unvala, 1965), (Joyce, Bradley, & Booker, 1967), die ähnliche strukturelle Veränderungen der Oberfläche in Si-Schichten wie in dieser Arbeit beobachteten, wurden festgestellt, dass durch eine Erhöhung der Wachstumsraten die Versetzungen verschwinden. Dies wird damit begründet, dass die Störstellen weniger Zeit haben, sich entsprechend anzuordnen. In einem ersten Schritt wurde die Flussrate von PbTe von $7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr auf $1,0 \cdot 10^{-6}$ Torr erhöht. Diese Maßnahmen resultieren in einem Anstieg der Wachstumsrate von $0,88 \mu\text{m/h}$ auf $1,25 \mu\text{m/h}$. Die Eigenschaften von undotierten Schichten, die mit diesen Parametern gewachsen wurden, sind unverändert. Es wurde ein positiver Seebeck-Koeffizient von $399 \mu\text{V/K}$ sowie eine gute Beweglichkeit von $613 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und eine Ladungsträgerkonzentration von $1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gemessen. Zudem wurde in einem nächsten Schritt die Substrattemperatur auf nominelle $350 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert, wodurch eine mögliche Evaporation von TiTe_x -Verbindungen reduziert werden soll.¹¹

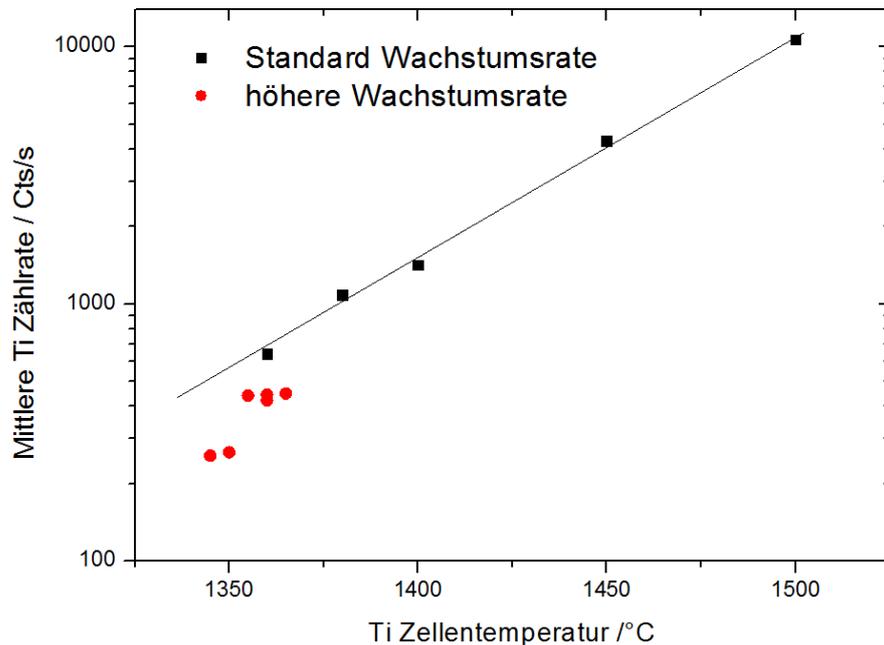
Die erhöhte Wachstumsrate hat zur Folge, dass sich die Ti-Konzentration bezüglich der Ti-Zellentemperatur leicht reduziert (Abbildung 6.20).

Abbildung 6.20

Vergleich des Ti-Gehaltes von Schichten mit normaler (schwarz) und erhöhter (rot) Wachstumsraten anhand von mittleren Zählraten aus SIMS-Untersuchungen

Normale Wachstumsparameter (schwarz):
 $p(\text{PbTe}): 7,5\text{E-}7 \text{ Torr}$
 $p(\text{Te}): 7,5\text{E-}8 \text{ Torr}$
 $T(\text{Substrat}): 370 \text{ }^\circ\text{C}$

erhöhte Wachstumsrate (rot):
 $p(\text{PbTe}): 1\text{E-}6 \text{ Torr}$
 $p(\text{Te}): 1\text{E-}7 \text{ Torr}$



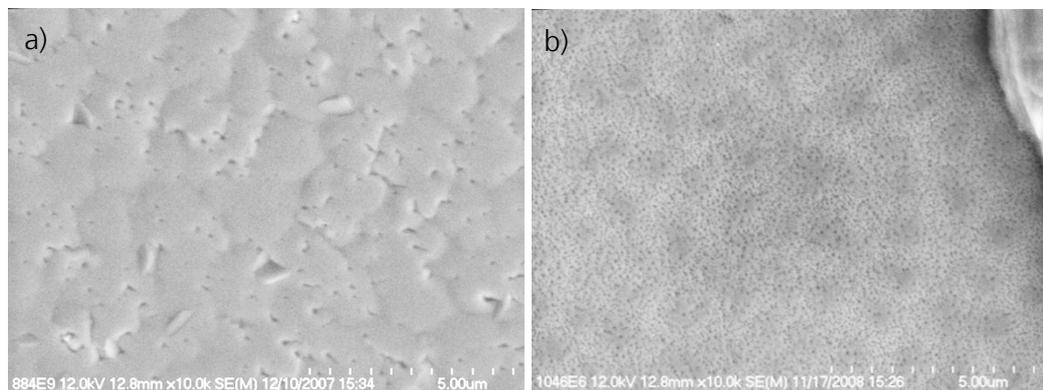
¹¹ PbTe hat ein großes MBE-Wachstumsfenster, indem epitaktische, einkristalline Schichten entstehen. Erst ab einer Substrattemperatur von ca. $250 \text{ }^\circ\text{C}$ wird ein stabförmiges Wachstum beobachtet. Allerdings reduziert sich ab ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ die Beweglichkeit der Ladungsträger.

Die Ti-dotierten Schichten zeigen mit den höheren Wachstumsraten eine andere Oberflächentopographie. Es sind keine dreieckigen Strukturen auf der Oberfläche mehr erkennbar. Es ist aber eine schollenartige Oberflächenstruktur zu beobachten, die bei niedrigen Ti-Zellentemperaturen (Abbildung 6.21a) punktförmige Vertiefungen (Poren), sowie schräg stehende, glatte Flächen aufweisen. Die Schollen sind charakteristische Erscheinungen beim Spiralwachstum (Alchalabi, 2001). Die schräg stehenden, glatten Flächen können als $\{100\}$ -Kristallebenen interpretiert werden. Bei höheren Ti-Zellentemperaturen (Abbildung 6.21b) sind die Schollen als hell umrahmte Flecken in den REM-Aufnahmen zu erkennen. Die Poren sind komplett über der Probe verteilt. Dies lässt darauf schließen, dass durch die

Abbildung 6.21

REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von Ti-PbTe Schichten, die mit erhöhten Wachstumsraten hergestellt wurden.

a) T(Ti): 1345 °C
b) T(Ti): 1390 °C



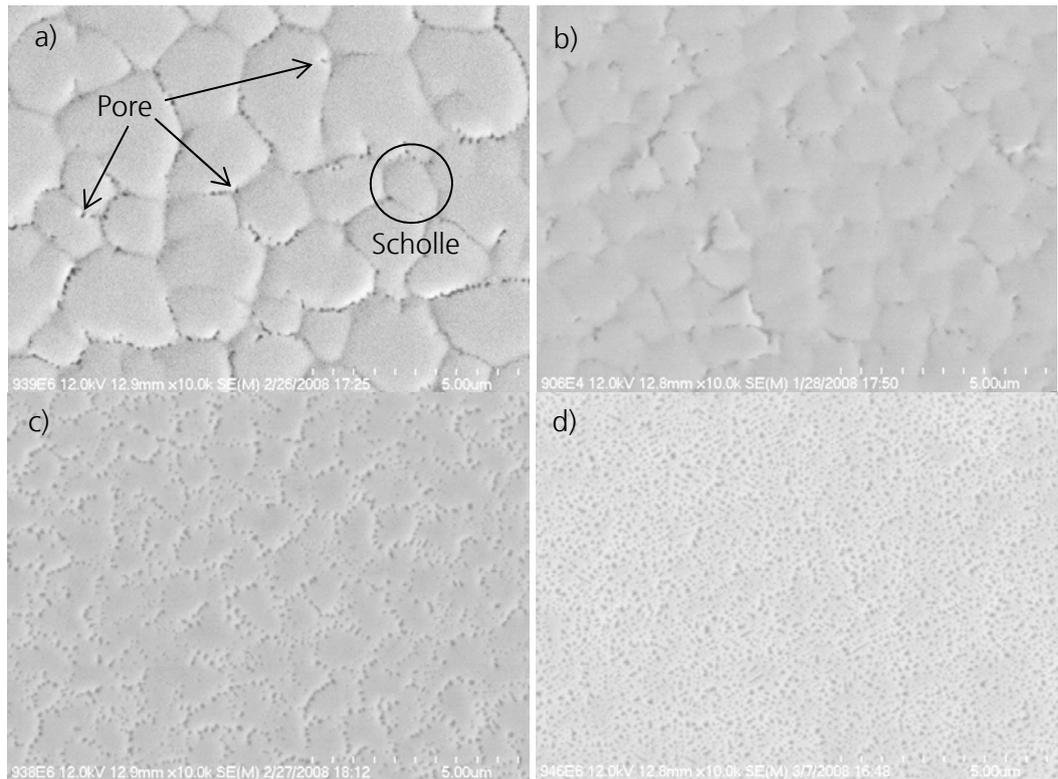
erhöhte Wachstumsrate den Störungen weniger Zeit bleibt, sich in Linienform entlang der Gleitebenen zu Dreiecken anzuordnen.

Bei einer zusätzlich auf 350 °C reduzierten Substrattemperatur ist eine deutlichere schollenartige Oberflächenmorphologie (Abbildung 6.22) zu erkennen. Vorzugsweise treten bei diesen Bedingungen am Rand dieser Wachstumsspiralen die porenartige Versetzungen auf. Bei sehr hohen Ti-Zellentemperaturen treten wiederum Poren auch innerhalb der Schollen auf (Abbildung 6.22d).

Abbildung 6.22

REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von Ti-PbTe Schichten, die mit erhöhten Wachstumsraten und reduzierter Substrattemperatur von 350 °C hergestellt wurden. Die schollenartige Oberflächenstruktur, die für Spiralwachstum charakteristisch ist, löst sich mit zunehmender Ti-Zellentemperatur auf, und es entstehen zunehmend mehr Poren.

- a) T(Ti): 1325 °C
- b) T(Ti): 1365 °C
- c) T(Ti): 1370 °C
- d) T(Ti): 1420 °C



Die Auswirkung auf Konzentration und Beweglichkeit der freien Ladungsträger ist in Abbildung 6.23 und Abbildung 6.24 gezeigt. Eine Steigerung der Flussrate (rote Punkte) führt in Verbindung mit einer erniedrigten Wachstumstemperatur (grüne Dreiecke) zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zu den mit den Standardparametern gewachsenen Schichten (schwarze Quadrate). Es ist jedoch auch bei diesen Wachstumsparametern zu beobachten, dass die Ladungsträgerkonzentration mit steigender Ti-Zellentemperatur von 1350 °C bis 1420 °C bei einer Ladungsträgerkonzentration von $7-8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ stagniert. Diese Stagnation erfolgt bei einer fast doppelt so großen Konzentration, wie die von mit Standardparametern gewachsenen Schichten. Interessant ist, dass die Hall-Beweglichkeit der Ladungsträger den gleichen charakteristischen Verlauf zeigt, dessen Werte jedoch leicht erhöht sind. Dies ist ein möglicher Hinweis auf eine verbesserte Kristallinität, die auch aus der beobachteten Oberflächenmorphologie zu erahnen ist. Damit kann geschlossen werden, dass durch diese Variation der Wachstumsparameter eine Optimierung der Kristalleigenschaften erzielt wurde.

Abbildung 6.23

Auswirkungen veränderter Wachstumsbedingungen auf die Ladungsträgerkonzentration.

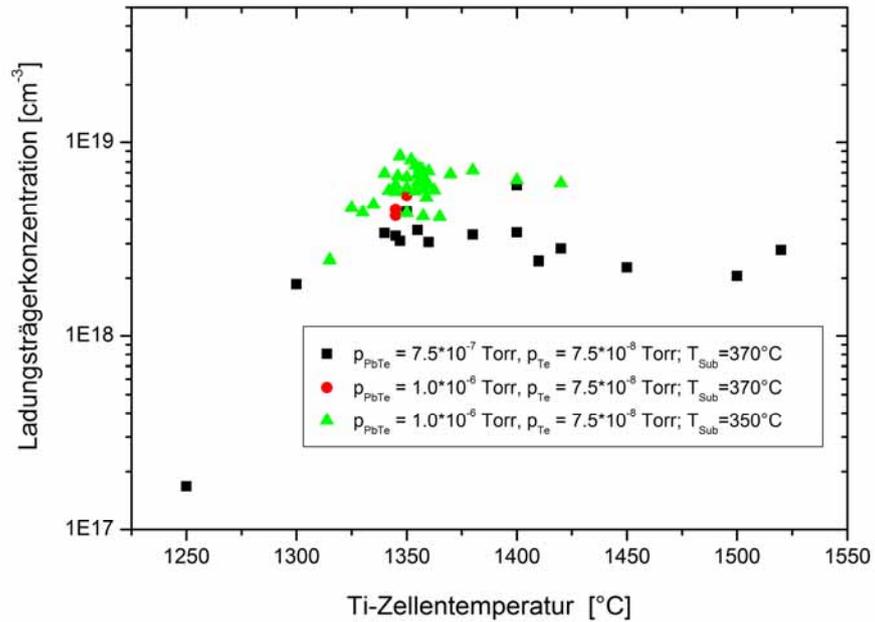
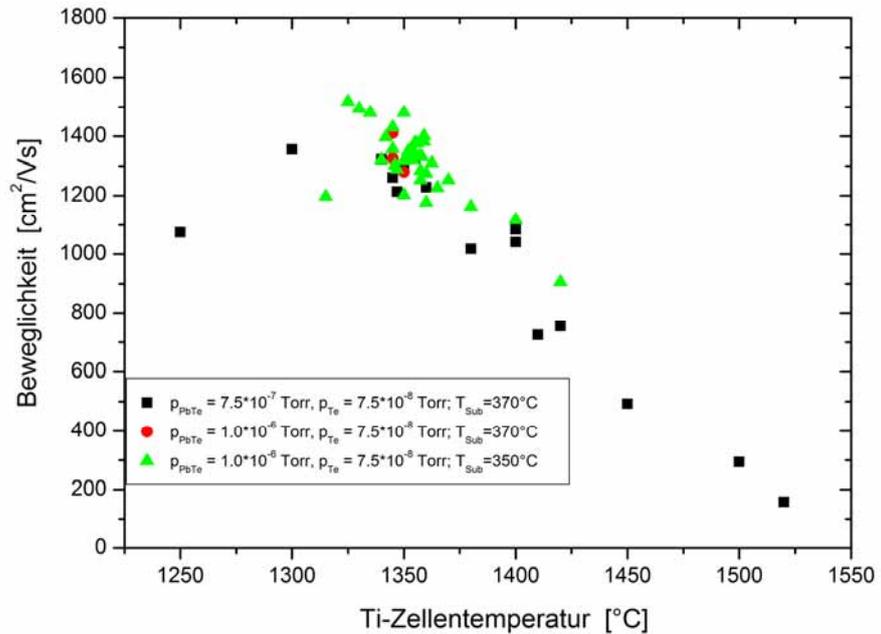


Abbildung 6.24

Auswirkungen veränderter Wachstumsbedingungen auf die Hall-Beweglichkeit der Ladungsträger.

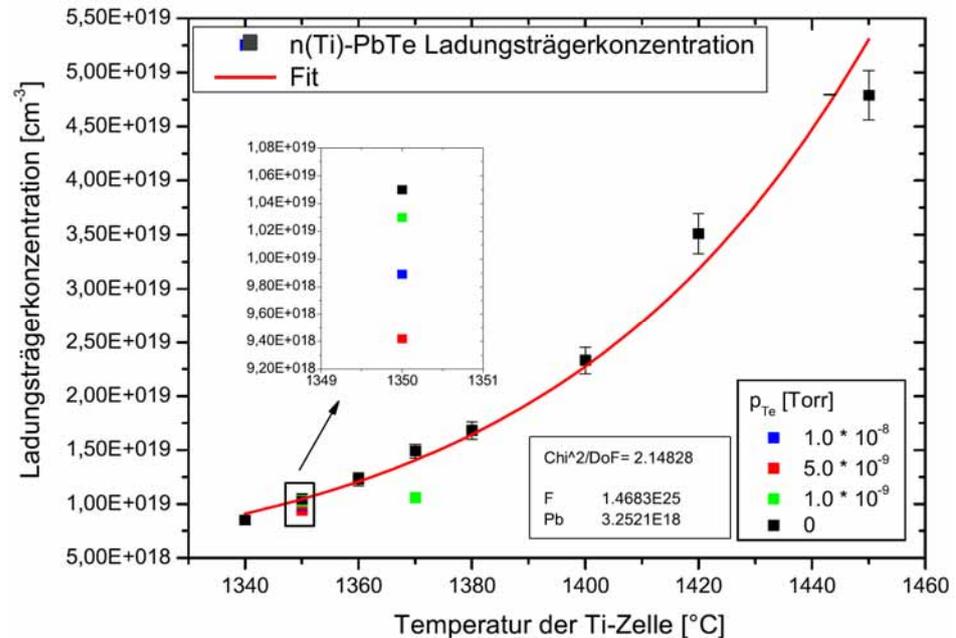


Als ein weiterer zu variierender Parameter steht noch die Flussrate von Tellur zur Verfügung. Daher wurden für eine Ti-Zellentemperatur von 1350°C , reduzierter Substrattemperatur und erhöhter Wachstumsrate PbTe-Schichten mit verschiedenen Te-Flussraten hergestellt. Die Auswirkung auf die Ladungsträgerkonzentration ist in Abbildung 6.25 ersichtlich. Es ist zu erkennen (siehe vergrößerter Bereich in Abbildung 6.25), dass unterschiedliche Te-Flussraten einen deutlichen Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration haben. Bei einer Te-Flussrate von $7,5 \cdot 10^{-8}$ Torr (Abbildung 6.23) wurde eine Ladungsträgerkonzentration von $\sim 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erzielt. Mit verringerten Flussraten von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr und $5 \cdot 10^{-9}$ Torr wird eine

Ladungsträgerkonzentration von $9,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $9,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erreicht, wobei die höhere Flussrate von $1 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$ auch die höhere Ladungsträgerkonzentration erbringt. Dies ist gegen den Trend, da bei einer

Abbildung 6.25

Auswirkungen verringertes Te-Flußraten $p(\text{Te})$ auf die Ladungsträgerkonzentration.



weiteren Reduzierung zu $1 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$ bzw. kein Te-Fluss die Ladungsträgerkonzentration sich weiter erhöht und nicht stabilisiert. Bei den Schichten ohne Te-Stabilisierung wird eine Steigerung der Ladungsträgerkonzentration entsprechend der Erhöhung der Ti-Zellentemperatur beobachtet. Dies entspricht den Erwartungen an einen gewöhnlichen Dotierstoff wie z.B. Wismut Bi (König J. , 2005), dass durch eine Dotierstoffkonzentrationserhöhung auch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration erfolgt.

Im Vergleich mit den Ladungsträgerkonzentrationen der Schichten, die mit den bisherigen Wachstumsparametern hergestellt wurden, wird ohne Te-Stabilisierung die höchste Ladungsträgerkonzentration erreicht (Abbildung 6.26). Hinsichtlich der Ladungsträgerbeweglichkeit dieser Schichten wird jedoch eine drastische Reduzierung auf fast 50 % beobachtet (Abbildung 6.27).

Abbildung 6.26

Vergleich veränderter Wachstumsbedingungen auf die Ladungsträgerkonzentration.

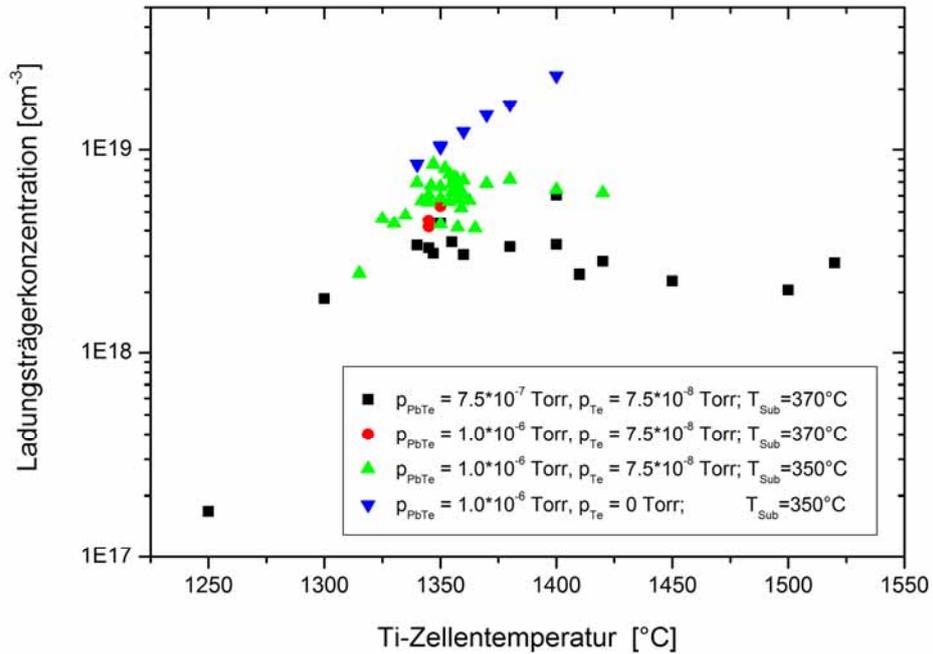
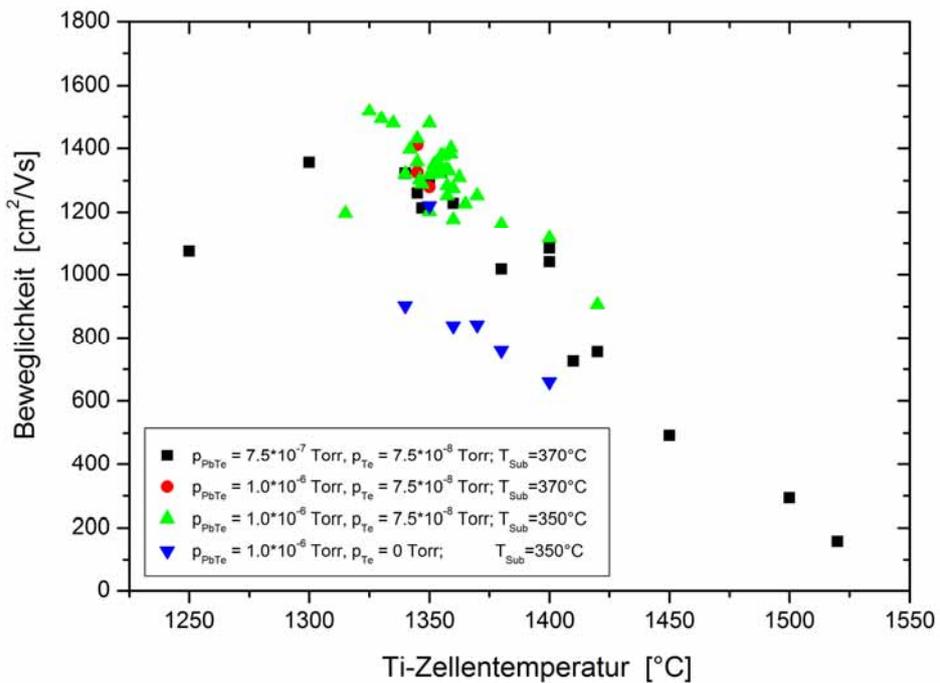


Abbildung 6.27

Vergleich veränderter Wachstumsbedingungen auf die Hall-Beweglichkeit der Ladungsträger.

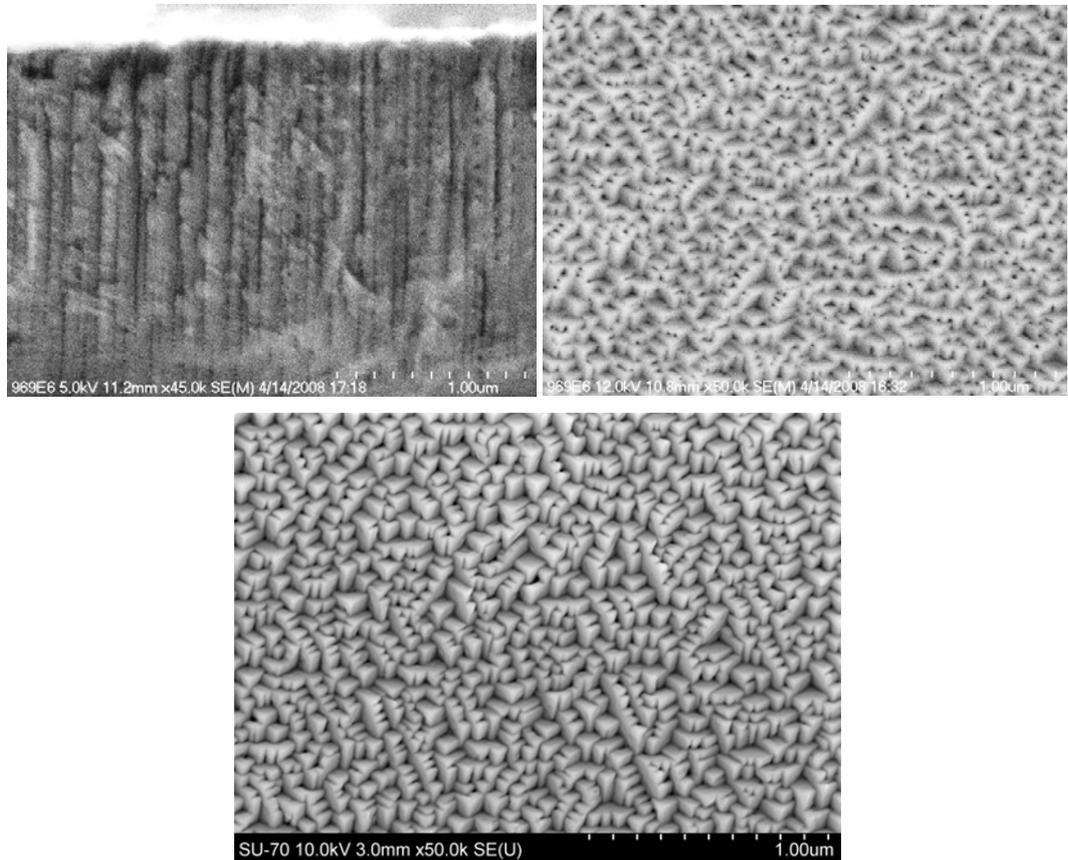


An den Schichten mit den niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten wurden bei REM-Untersuchungen der Bruchkante ein stabförmiges Wachstum beobachtet (siehe exemplarisch Abbildung 6.28). Auf der Oberfläche sind dicht gepackte, gleichförmig orientierte, pyramidale Strukturen mit dreieckiger Grundfläche zu erkennen. Es ist zu vermuten, dass diese dreieckigen Pyramiden den Ecken der kubischen Kristallstruktur von PbTe entsprechen und somit die schrägen Flächen den $\{100\}$ -Kristallebenen zugeordnet werden können. Die Schichten sind zudem gleich in 111-

Richtung orientiert, jedoch kann man nicht eindeutig von einem einkristallinen Wachstum sprechen. Daher werden diese Schichten im Folgenden als polykristallin bezeichnet. Alle diese polykristallinen Schichten wurden ohne Tellur-Stabilisierung hergestellt.

Abbildung 6.28

REM-Aufnahmen einer Bruchkante (links) und Oberfläche (rechts) einer Probe mit Stab-Wachstum.
Unten: REM-Aufnahme der Oberfläche mit einem neuen REM mit besserem Auflösungsvermögen

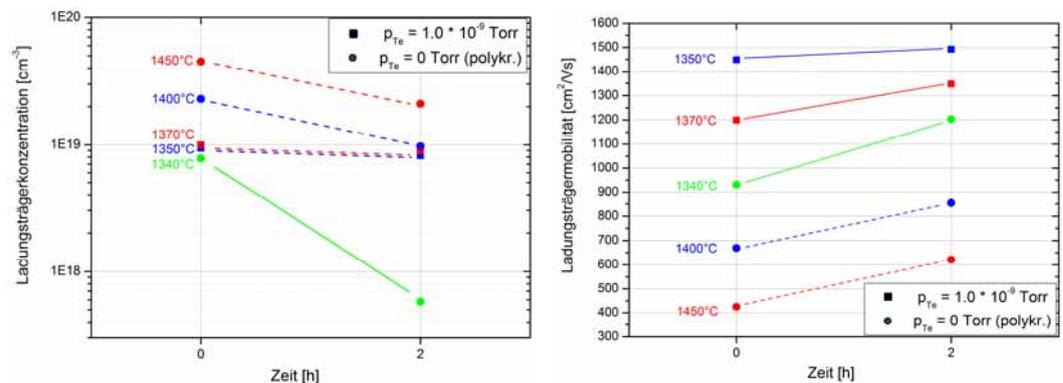


Wachstumsparameter:
p(PbTe): $1 \cdot 10^{-6}$ Torr
p(Te): 0 Torr
T(Ti): 1370 °C
T(Substrat): 350 °C

Da intrinsische Defekte bei einer Temperaturbehandlung teilweise ausheilen, wurden ausgewählte Proben bei 300 °C unter N₂-Atmosphäre für zwei Stunden ausgelagert. In Abbildung 6.29 ist zu erkennen, dass sich die

Abbildung 6.29

Konzentration der Ladungsträger und deren Beweglichkeit vor und nach einer zweistündigen Temperaturbehandlung
Wachstumsparameter:
p(PbTe): $1 \cdot 10^{-6}$ Torr
T(Substrat): 350 °C
T(Ti): siehe Temperaturangaben



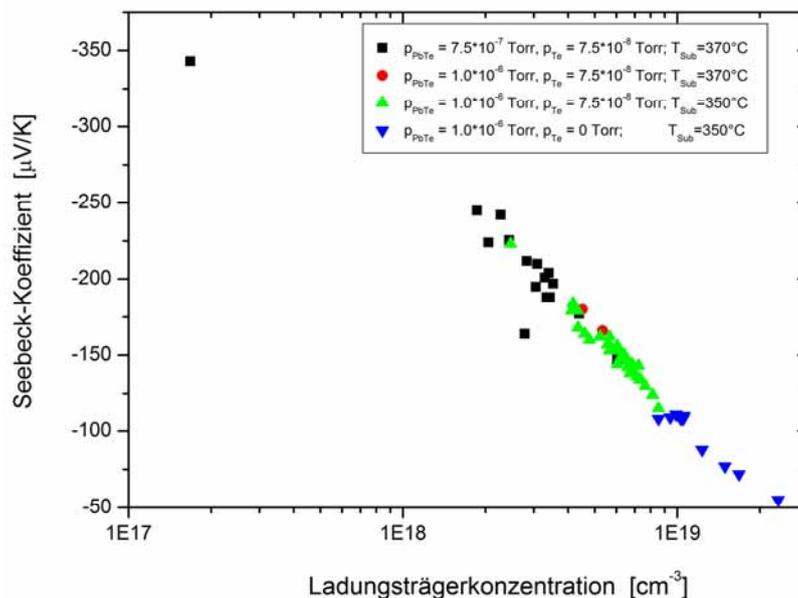
Ladungsträgerkonzentration der Proben mit Te-Stabilisationsfluss (Quadrate) dadurch etwas reduziert. Bei den Proben ohne Te-Fluss (Punkte) mit hohen Ti-Zellentemperaturen wurde dagegen eine Abnahme um ca. 50 % beobachtet. Bemerkenswert ist die Probe, die mit einer Ti-Zellentemperatur von 1340 °C (grün) und ohne Te-Fluss gewachsen wurde. Bei dieser Probe nimmt die Ladungsträgerkonzentration von $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ab. Betrachtet man die Ladungsträgerbeweglichkeit, so ist zu erkennen, dass diese für die Proben ohne Te-Stabilisierung etwas stärker als die der Proben mit Te-Stabilisierung steigt.

Dieses Verhalten kann als ein Indiz dafür herangezogen werden, dass bei einem Wachstum ohne Te-Stabilisationsfluss der Anstieg in der Ladungsträgerkonzentration in dem Stabwachstum begründet ist, wobei wiederum berücksichtigt werden muss, dass sich bei der Temperaturbehandlung auch andere Vorgänge abspielen können, wie zum Beispiel die Bildung von TiTe_x -Verbindungen.

Unabhängig von der Ursache der Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bleibt die Beziehung zwischen Ladungsträgerkonzentration und Seebeck-Koeffizient unverändert (Abbildung 6.30).

Abbildung 6.30

Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration wird von den Wachstumsparametern nicht beeinflusst.



6.2.3 MBE-Wachstum mit optimierten Bedingungen

Die Schichten, die mit Te-Flussraten von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr und $5 \cdot 10^{-9}$ Torr mit einer Ti-Zellentemperatur von 1350 °C gewachsen wurden, zeigten noch kein

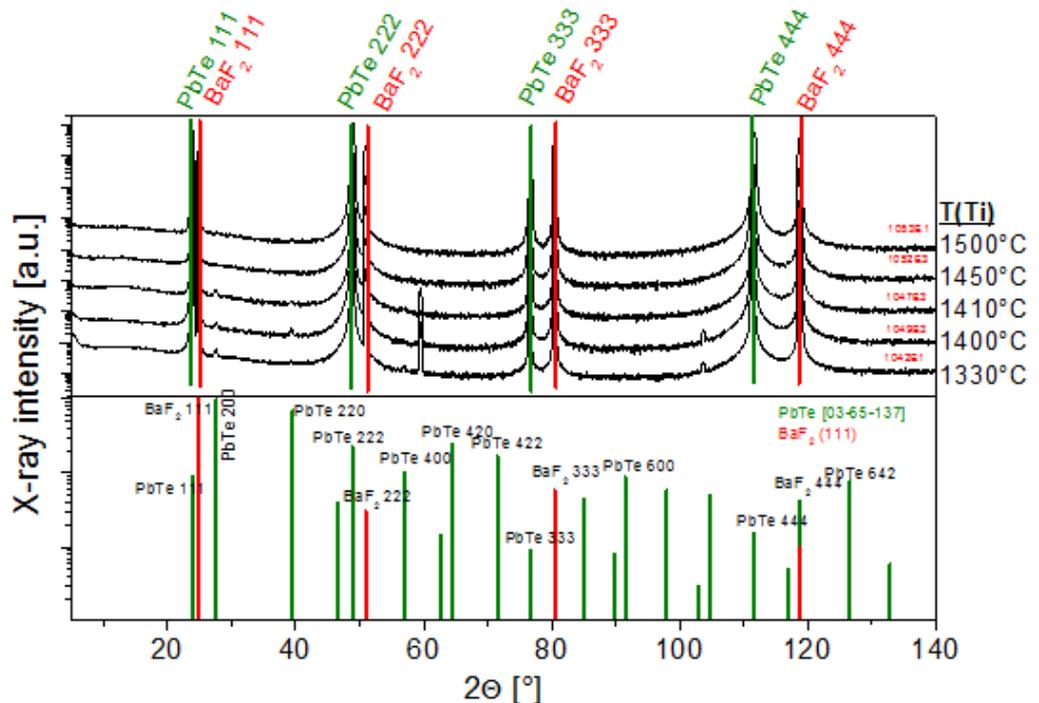
stabförmiges Wachstum. Mit diesen Parametern wurden weitere Schichten hergestellt und deren Veränderung mit der Ti-Zellentemperatur untersucht.

Die kristalline Struktur der Schichten wurde mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Wie in Abbildung 6.31 zu sehen ist, sind alle Schichten epitaktisch in 111-Richtung orientiert gewachsen. Lediglich bei den Schichten mit niedriger Ti-Effusionszellentemperatur $T(\text{Ti})$ wurden nicht zuordenbare Reflexe bei $2\theta \sim 59^\circ$ und $2\theta \sim 105^\circ$ identifiziert. Diese werden sehr wahrscheinlich durch das Spalten des BaF_2 Substrates verursacht und sind als Artefakte zu vernachlässigen.¹² Die Schichten mit hohen Ti-Anteilen (Ti-Zellentemperatur $>1400^\circ\text{C}$) weisen nur die in 111 Richtung orientierten Reflexe verschiedener Ordnung auf.

Abbildung 6.31

θ - 2θ -Röntgen-diffraktogramm in Bragg-Brentano Geometrie von verschieden Ti-dotierten PbTe Schichten auf (111) BaF_2 .

Wachstumsparameter:
 $p(\text{PbTe})$: $1\text{E}-6$ Torr
 $p(\text{Te})$: $5\text{E}-9$ Torr
 $T(\text{Substrat})$: 350°C



In Abbildung 6.32 und Abbildung 6.33 sind REM Aufnahmen der Oberflächenmorphologie abgebildet. In einer Zeile sind Schichten mit gleicher Ti-Zellentemperatur, auf der linken Seite sind Schichten mit einer Te-Flussrate von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr und rechts mit einer Flussrate von $5 \cdot 10^{-9}$ Torr zu sehen. Es ist

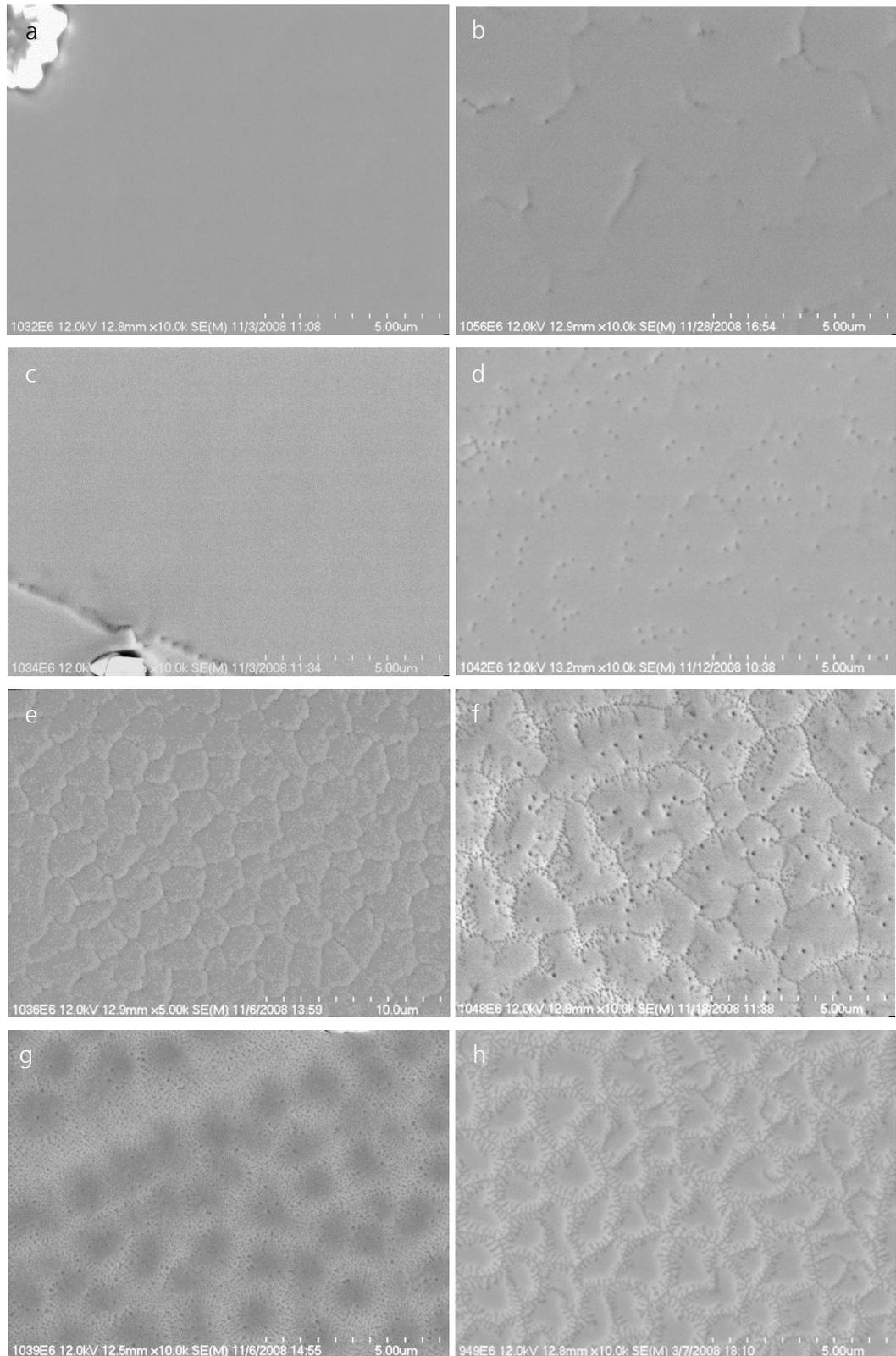
¹² Private Kommunikation mit Dr. L. Kirste (Fraunhofer IAF, Freiburg), der die Untersuchungen durchgeführt hat.

Abbildung 6.32

Vergleich der Oberflächenmorphologie von mit Ti dotierten PbTe Schichten mit steigender Ti-Zellentemperatur von a, b) 1300 °C c, d) 1330 °C e, f) 1340 °C g, h) 1350 °C

und einer Te Flussrate von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr (linke Spalte a,c,e,g) bzw. von $5 \cdot 10^{-9}$ Torr (rechte Spalte b, d, f, g)

weitere Wachstumsparameter:
p(PbTe): $1E-6$ Torr
T(Substrat): 350 °C



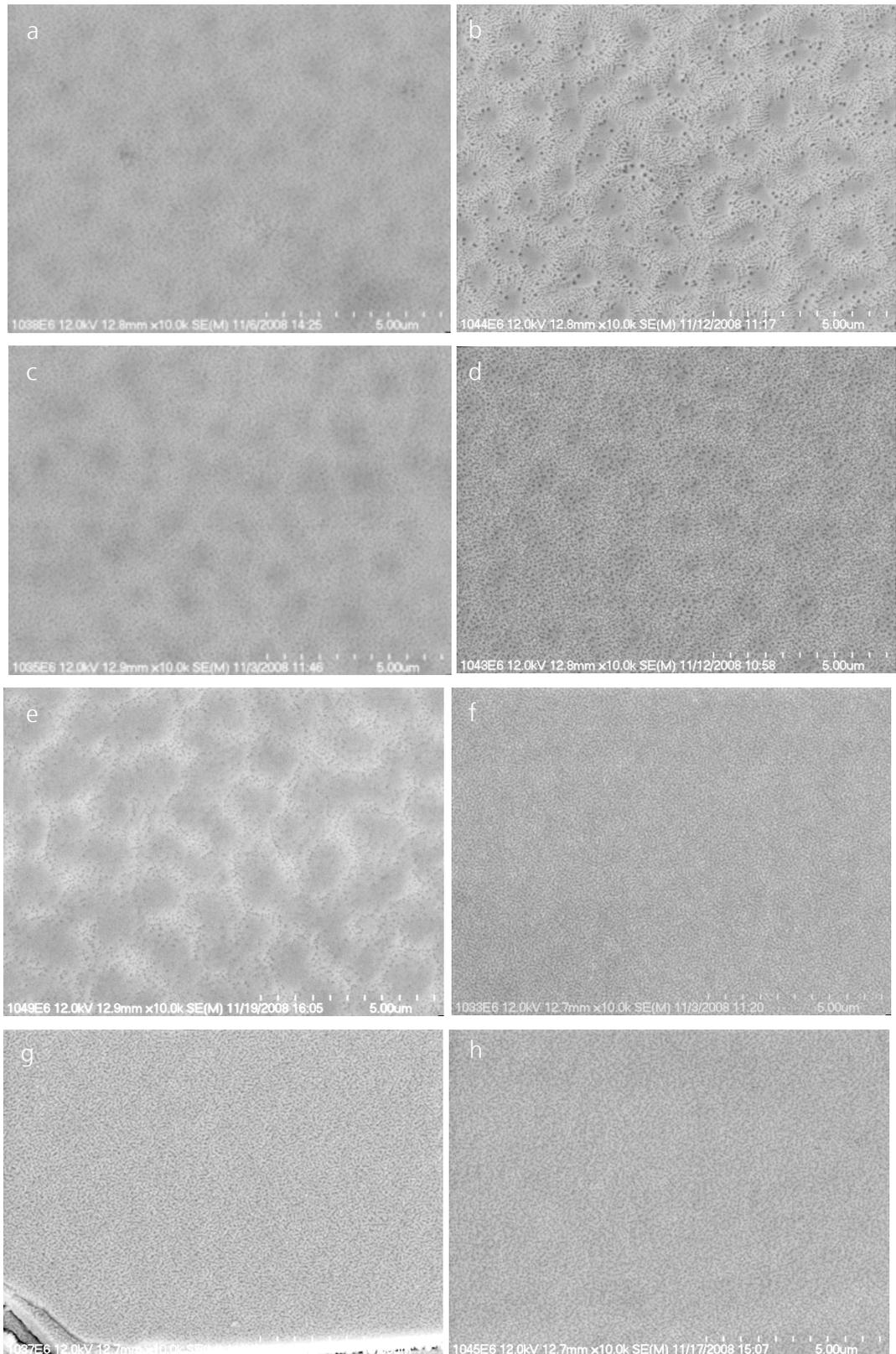
allgemein mit zunehmender Ti-Zellentemperatur eine Zunahme von Oberflächenstrukturen zu erkennen: Auf eine fast perfekt glatte Oberfläche

Abbildung 6.33

Vergleich der Oberflächenmorphologie von Ti dotierten PbTe Schichten mit einer Ti-Zellentemperatur von a, b) 1360 °C c, d) 1380 °C e, f) 1400 °C g, h) 1420 °C

und einer Te Flussrate von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr (linke Spalte: a, c, e, g) bzw. von $5 \cdot 10^{-9}$ Torr (rechte Spalte: b, d, f, g)

weitere Wachstumsparameter:
p(PbTe): $1 \text{E-}6$ Torr
T(Substrat): 350 °C



(Abbildung 6.32 a, b, c, d) folgt eine schollenartigen Struktur (Abbildung 6.32 e, f, g, h). Diese geht in eine fleckige Struktur mit einer Vielzahl an Poren über (Abbildung 6.33 a, b, c, d). Bei einer Ti-Zellentemperatur von 1420°C ist die komplette Oberfläche mit Poren bedeckt (Abbildung 6.33 f, g, h). Die Unterschiede im Te-Fluss werden durch eine bei tieferen Ti-Zellentemperaturen sichtbare Porenstruktur bemerkbar. Bei höheren Ti-Zellentemperaturen sind keine wesentlichen Unterschiede ersichtlich.

Wie bereits in den vorigen Unterkapiteln aufgezeigt, korreliert die Oberflächenmorphologie mit den Eigenschaften der Ladungsträger. Somit ist anzunehmen, dass die beobachtete Oberflächenmorphologie bereits während des Schichtwachstums gleichermaßen vorliegt und die komplette Schicht und deren Eigenschaften dadurch geprägt sind.

Bei der Ladungsträgerkonzentration (Abbildung 6.34) ist zu erkennen, dass bei kleinen Ti-Zellentemperaturen unterhalb von 1350 °C Abweichungen auftreten. Dabei zeigen die Proben, die mit einem Te-Fluss von $5 \cdot 10^{-9}$ Torr hergestellt wurden, eine merklich erhöhte Ladungsträgerkonzentration gegenüber den mit den Standard-Wachstumsparametern hergestellten Schichten. Ab einer Ti-Zellentemperaturen von 1350 °C ist ähnlich wie bei der Oberflächenbeschaffenheit nur noch ein minimaler Unterschied in der Ladungsträgerkonzentration festzustellen. Die bisher für „einkristalline“ Schichten beobachtete Stagnation bei einer Ti-Zellentemperatur von 1350 °C ist auch bei diesen Wachstumsparametern festzustellen und kann damit als gesichert und charakteristisch für die Dotierung mit Titan angesehen werden. Bei der Beweglichkeit der Ladungsträger (Abbildung 6.35) werden für die

Abbildung 6.34

Einfluss der Wachstumsbedingungen auf die Ladungsträgerkonzentration. Bis auf die „polykristallinen“ Proben (blau) wird eine Stagnation der Ladungsträgerkonzentration ab einer Ti-Zellentemperatur von 1350 °C beobachtet, die als charakteristisch für die Dotierung mit Ti erscheint.

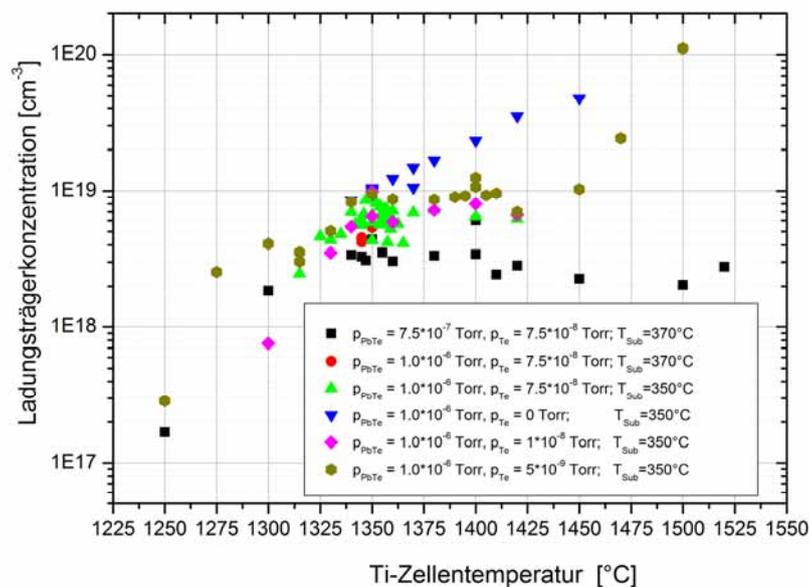
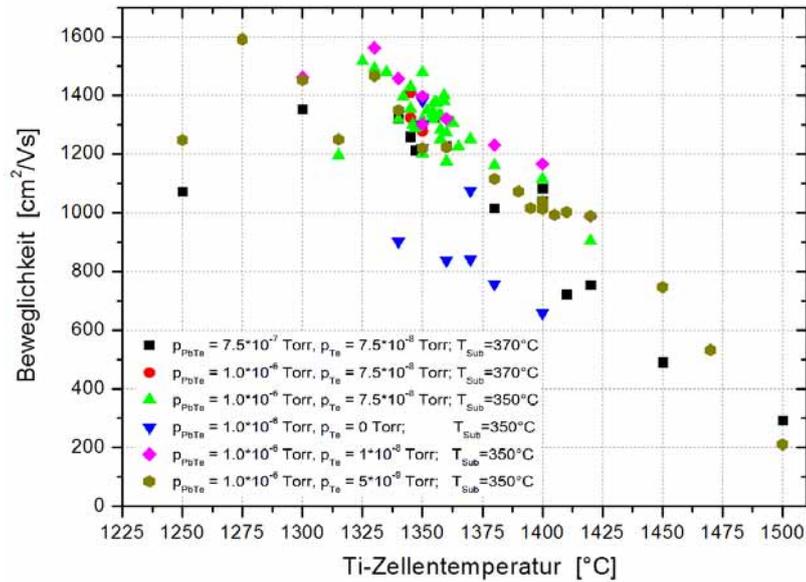


Abbildung 6.35

Einfluss der Wachstumsbedingungen auf die Beweglichkeit der Ladungsträger. Auch hier wird ein charakteristischer Verlauf erkennbar.

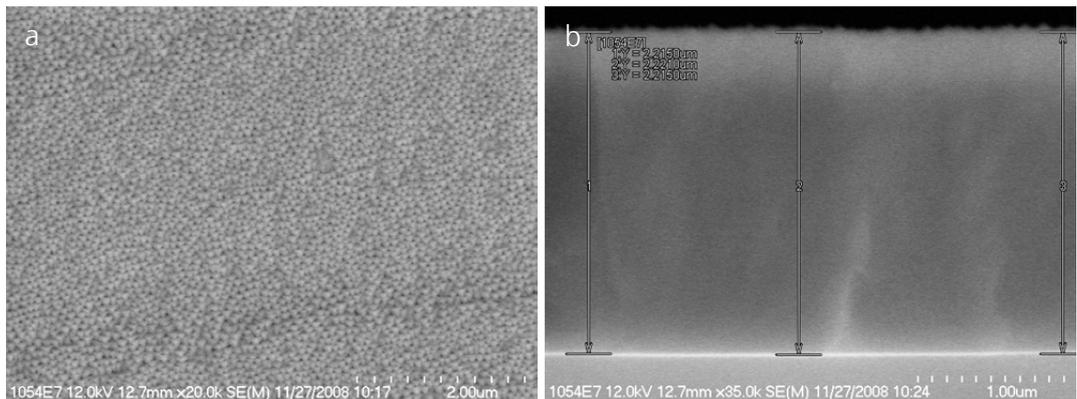


Wachstumsparameter mit einem Te-Fluss von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr die höchsten Beweglichkeiten erzielt. Mit zunehmender Ti-Zellentemperatur fällt die Beweglichkeit der Ladungsträger charakteristisch ab. Dies ist in Einklang mit der beobachteten Zunahme an Poren auf der Oberfläche.

Interessant ist die beobachtete Zunahme der Ladungsträgerkonzentration bei Ti-Zellentemperaturen bei 1470 °C und 1500 °C (Abbildung 6.34). Dies kann wiederum die Ursache in intrinsischen (polykristallin) oder extrinsischen (Ti-Dotierung) Defekten haben. Betrachtet man die Oberfläche dieser Schichten (Abbildung 6.36 a), so ist eine pyramidale Struktur zu erkennen, wie sie bei den „polykristallinen“ Schichten auftrat (Abbildung 6.28). Jedoch sind bei der Analyse von Bruchkanten dieser Schichten (Abbildung 6.36 b) keine Indizien

Abbildung 6.36

REM-Aufnahmen der Oberfläche (a) und Bruchkante (b) der mit Ti dotierten PbTe Schichten mit einer Ti-Zellentemperatur von 1470 °C



für ein Stabwachstum festzustellen. Auch bei den Beweglichkeiten der Ladungsträger dieser Schichten ist keine sprunghafte Abnahme ersichtlich

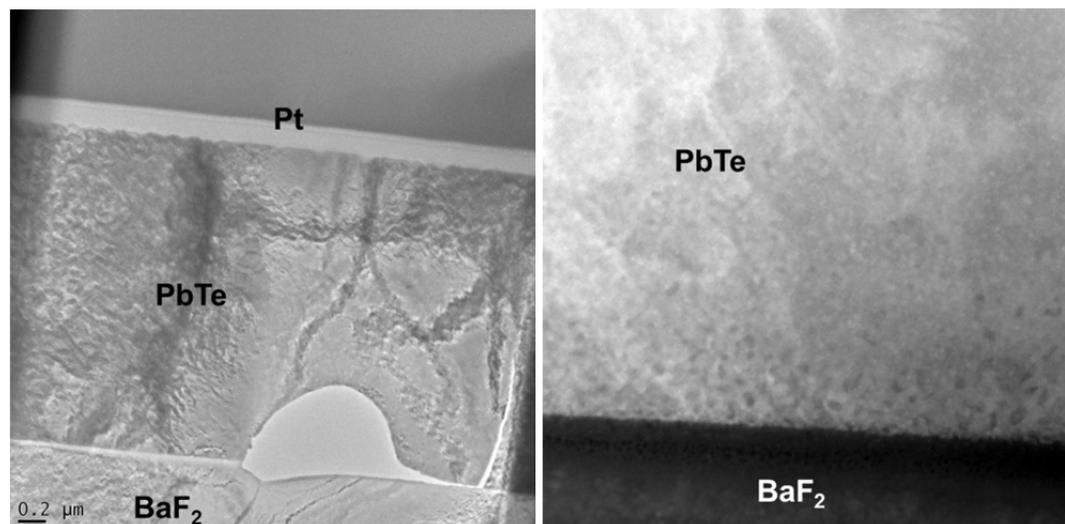
(Abbildung 6.35), wie es bei den polykristallinen Schichten der Fall war. Somit weisen einige Indizien darauf hin, dass der Anstieg durch extrinsische Defekte (Ti-Dotierung) verursacht wird, jedoch kann dieser Befund nicht als abschließend gesichert betrachtet werden.

Die beobachtete Stagnation im Anstieg der Ladungsträgerkonzentration bei steigender Ti-Zellentemperatur und somit steigender Ti-Dotierstoffkonzentration könnte zum Beispiel auch durch nanoskalige Ausscheidungen von Ti oder Ti-basierten Verbindungen wie TiTe_2 innerhalb der Schicht verursacht werden. Daher wurden ausgewählte Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie (Thomas & Goringe, 1979) analysiert. Dazu wurde ein Tecnai F30 STwin Mikroskop (300 kV, FEG Kathode, CS = 1.2 mm) verwendet. Die Proben wurden zuvor mittels Ionnendünnung (Focused Ion Beam – FIB) mit einem FEI Helios Nanolab System präpariert.

Eine Übersichtsaufnahme (Hellfeld) einer Probe, die mit einer Ti-Zellentemperatur von $T(\text{Ti})=1410\text{ °C}$ hergestellt wurde, ist links in Abbildung 6.37 zu sehen. Rechts daneben ist eine HAADF-Aufnahme (High Angle Annular Dark Field) mit Z-Kontrast abgebildet.

Abbildung 6.37

Übersichtsaufnahme Hellfeld (links) und HAADF – Z-Kontrast (rechts) der mit FIB präparierten n(Ti)-PbTe Probe, die mit einer Ti-Zellentemperatur von $T(\text{Ti})=1410\text{ °C}$ und optimierten Parametern hergestellt wurde. Eine Pt-Schicht wurde zur besseren Präparation auf die PbTe-Schicht aufgebracht.



Elementanalysen mittels EDX (Electron diffraction X-ray)-Untersuchungen ergaben eine homogene PbTe Verteilung. Es konnte kein Titan und somit auch keine Ti-Ausscheidungen nachgewiesen werden.

Hochauflösende HRTEM (High Resolution TEM)-Aufnahmen (Abbildung 6.38) bestätigen, dass es sich um einkristalline Probe handelt. Dies kann ebenfalls den Elektronenbeugungsbildern (Abbildung 6.39) entnommen werden.

Abbildung 6.38

HRTEM-Aufnahme der mit FIB präparierten n(Ti)-PbTe Probe, die mit einer Ti-Zellentemperatur von $T(\text{Ti})=1410\text{ °C}$ und optimierten Parametern hergestellt wurde.

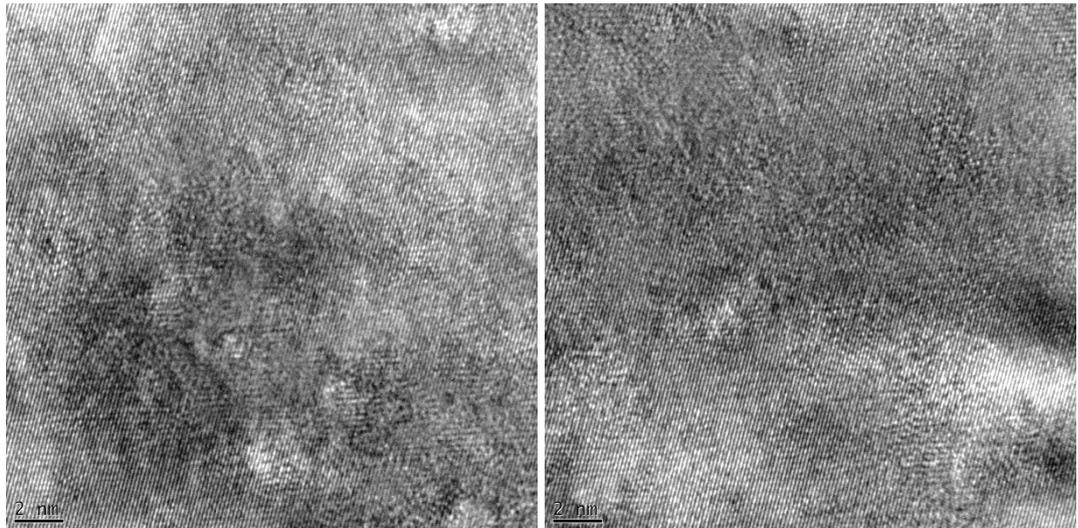
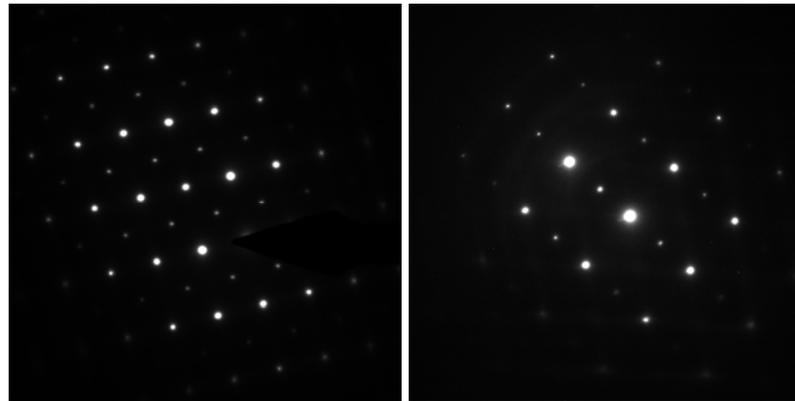


Abbildung 6.39

Das Elektronenbeugungsbild (ED) in $[110]$ (links) und $[211]$ Richtung (rechts) zeigt eine weitgehend einkristalline n(Ti)-PbTe Probe, die mit einer Ti-Zellentemperatur von $T(\text{Ti})=1410\text{ °C}$ und optimierten Parametern hergestellt wurde.



Ebenfalls deutet das Beugungsbild einer Probe, die mit der höchsten Ti-Zellentemperatur von $T(\text{Ti})=1500\text{ °C}$ und optimierten Parametern hergestellt wurde, weitestgehend auf eine einkristalline Schicht hin. Die diffuse Streuung wird im Wesentlichen auf Präparationseffekte (Abbildung 6.41) zurückgeführt¹³. Eine EDX-Analyse zeigte eine homogene PbTe Verteilung ohne Ti-Ausscheidungen. Somit kann eine strukturelle Veränderung als Ursache für die Stagnation der Ladungsträgerkonzentration ausgeschlossen werden.

¹³ Diffuse Streuung wurde an $(\text{PbTe})_{10}(\text{AgSbTe}_2)$ von Prof. S. Schlecht und auch an hochreinem PbTe nach Aussage von Prof. L. Kienle gefunden. Die Ursache dafür wird derzeit weiter untersucht.

Abbildung 6.40

Das Elektronenbeugungsbild in [211] Richtung zeigt eine weitgehend einkristalline n(Ti)-PbTe Probe, die mit der höchsten Ti-Zellentemperatur von $T(\text{Ti})=1500\text{ °C}$ und optimierten Parametern hergestellt wurde.

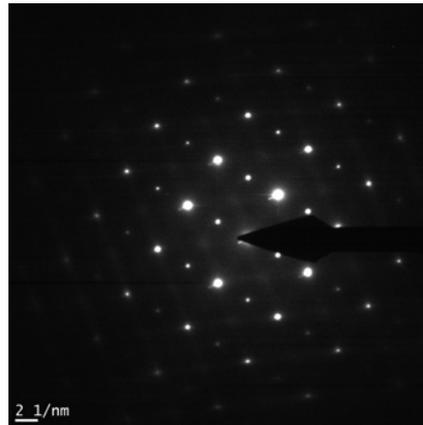
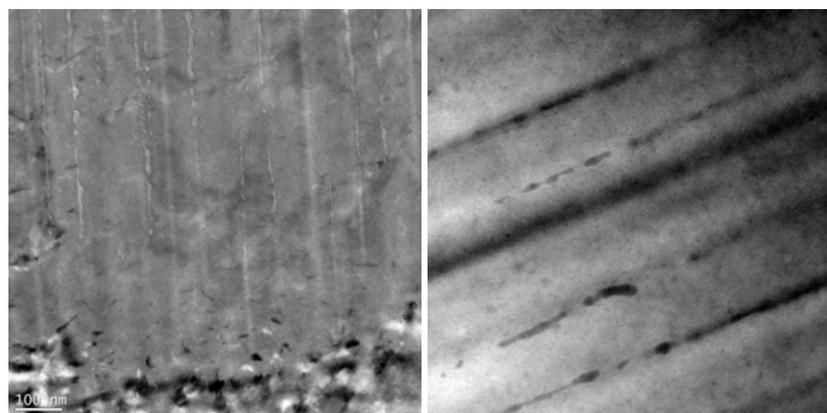


Abbildung 6.41

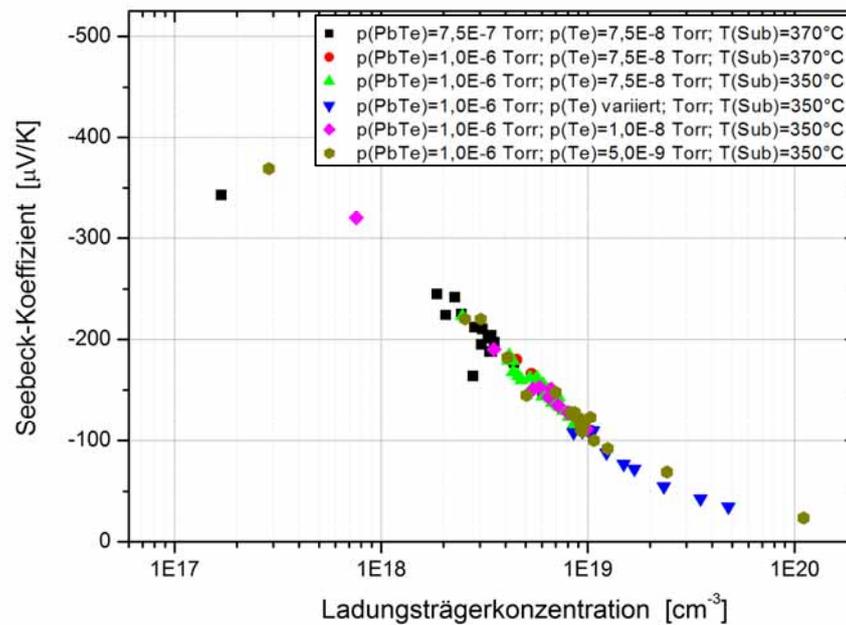
Hellfeldaufnahme (links) und HAADF (rechts) einer n(Ti)-PbTe Probe, die mit der höchsten Ti-Zellentemperatur von $T(\text{Ti})=1500\text{ °C}$ und optimierten Parametern hergestellt wurde. Es sind Strukturen zu erkennen, die auf Präparationseffekte zurückzuführen sind.



In Abbildung 6.42 sind die Seebeck-Koeffizienten gegen die

Abbildung 6.42

Schottky-Pisarenko Diagramm von PbTe: Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration aller hergestellter Ti-dotierten PbTe-Schichten bei 300 K.

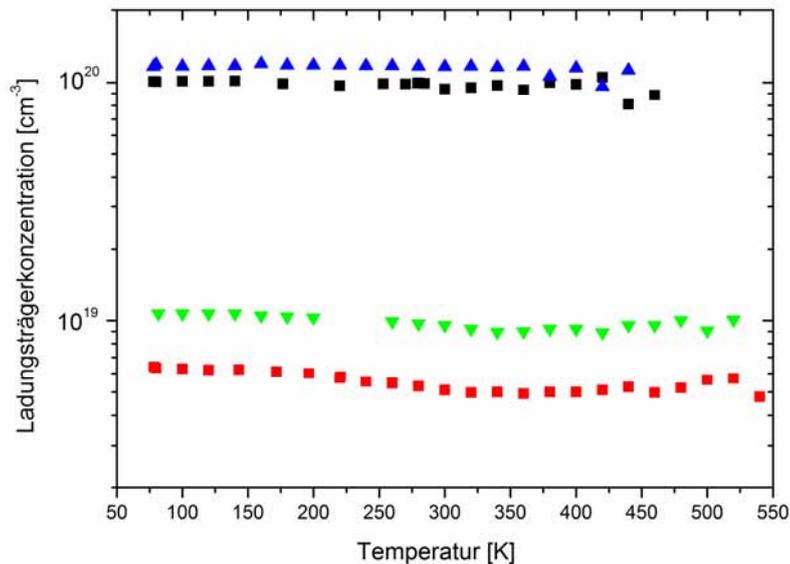


Ladungsträgerkonzentration in dem sogenannten Schottky-Pisarenko-Diagramm aufgetragen. Der Verlauf entspricht dem bekannten Verhalten, dass mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration (Dotierstoffkonzentration) der Seebeck-Koeffizient abnimmt.

An ausgewählten Proben wurde an der Ohio State University in der Gruppe von Prof. J. Heremans die Ladungsträgerkonzentration temperaturabhängig mittels Hall-Effekt-Messungen charakterisiert (Abbildung 6.43). In dem untersuchten Temperaturbereich von 77-550 K bleibt die

Abbildung 6.43

Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von ausgewählten Ti-dotierten PbTe Schichten.



Ladungsträgerkonzentration konstant. Dies ist ein eindeutiges Indiz für Störstellenleitung und bestätigt die Dotierwirkung bei der Zugabe von Titan in PbTe.

Die aus den temperaturabhängigen Hall-Effekt-Messungen ebenfalls ermittelten Hall-Koeffizienten und Beweglichkeiten der Ladungsträger belegen das Donatorverhalten der Ti-Dotierung in PbTe. Es wurde das charakteristische temperaturabhängige Verhalten der Beweglichkeit der Ladungsträger in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration beobachtet (Kapitel 4.4).

Ebenfalls wurden die elektrischen Leitfähigkeiten für Vergleichszwecke mehrerer Proben mit dem Fraunhofer IPM-SRX Messplatz bis zu höheren Temperaturen bestimmt. Es ist gut ersichtlich in Abbildung 6.45, dass die ermittelten Werte (Ohio State University Messungen im Temperaturbereich 70 - 450 K; Fraunhofer IPM SRX-Messplatz Messungen im Temperaturbereich 300 - 550 K) in dem sich überlappendem Temperaturbereich gut übereinstimmen.

Abbildung 6.44

Temperaturabhängigkeit des Betrags der Ladungsträgerbeweglichkeit in im Vergleich mit einem $T^{-5/2}$ Verlauf (gestrichelte Linie).

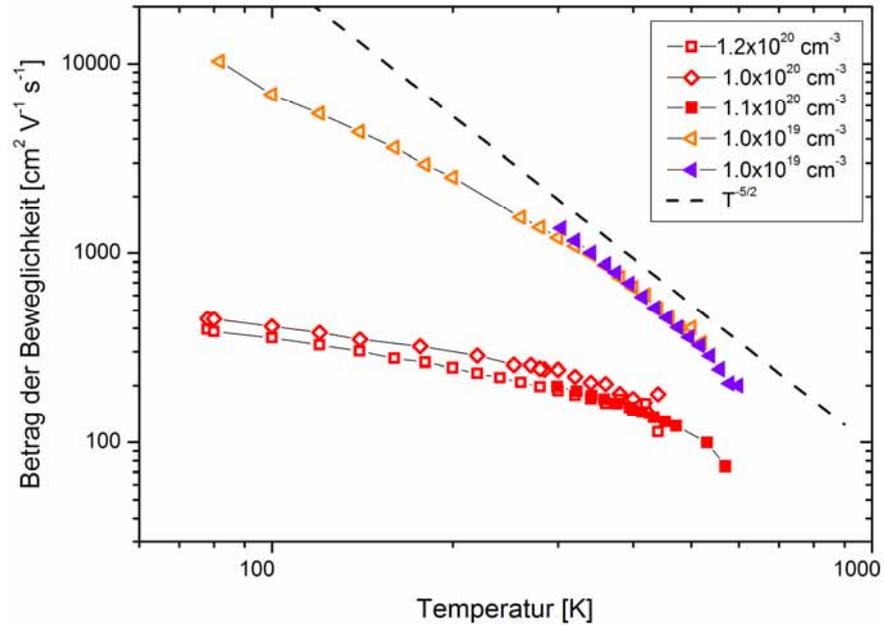
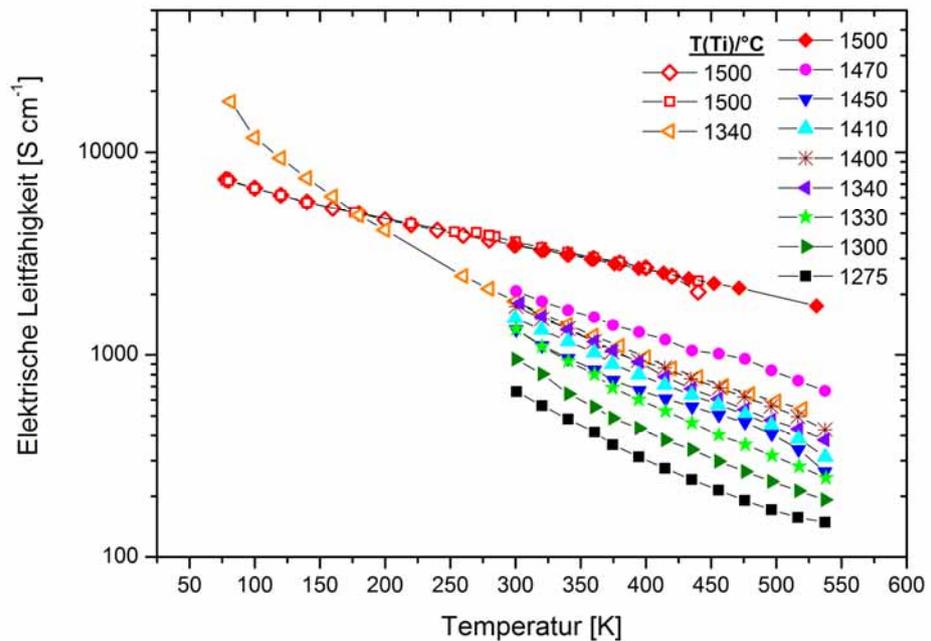


Abbildung 6.45

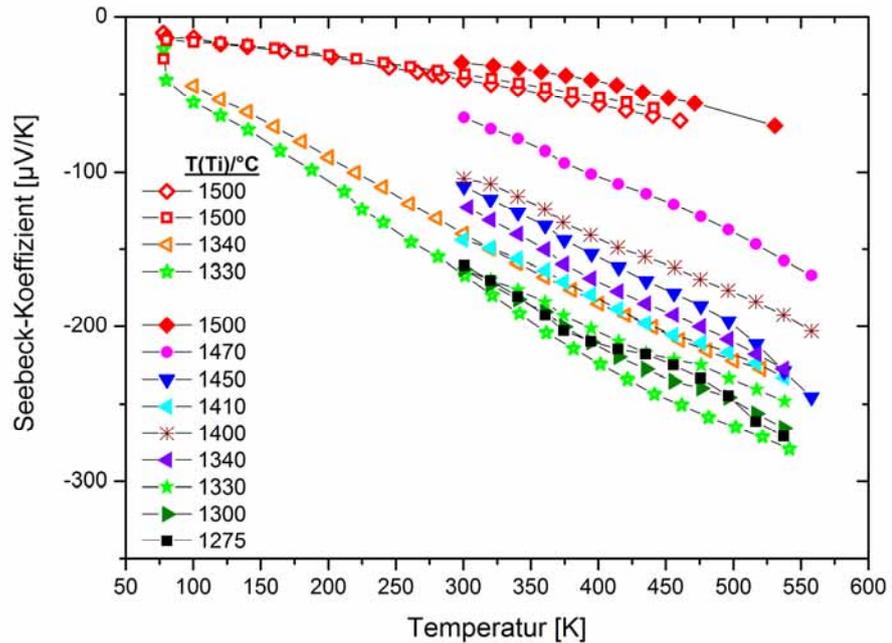
Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ti-dotierten PbTe Schichten.



Zu Vergleichszwecken und zur Messung bis zu tiefen Temperaturen wurden an ausgewählten Proben die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten an der Ohio State University in der Gruppe von Prof. J. Heremans bestimmt. Die Messwerte der Ohio State University (Messungen im Temperaturbereich 70 – 450 K) und die des Fraunhofer IPM SRX-Messplatz (Messungen im Temperaturbereich 300 – 550 K) sind zu Vergleichszwecken in Abbildung 6.46 dargestellt. Wiederum wurden gute Übereinstimmungen

Abbildung 6.46

Temperaturabhängiger Verlauf der Seebeck-Koeffizienten



der Messwerte erzielt. Entsprechend der Ti-Zellentemperatur und somit Ti-Konzentration werden reziprok kleinere bzw. höhere Seebeck-Koeffizienten gemessen. Mit zunehmenden Temperaturen steigt der Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration an (siehe Kapitel 4.4).

Die thermische Stabilität einer hochdotierten n(Ti)-PbTe Probe wurde an Hand von temperaturabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten in-situ untersucht. Dazu wurden nacheinander Messungen bis zu unterschiedlichen Endtemperaturen durchgeführt. Die erste Messung wurde bis zu einer maximalen Temperatur von 200 °C durchgeführt. Sowohl während des Aufheizvorganges als auch beim Abkühlvorgang wurden die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt, um die Auswirkung der Temperatur zu bestimmen. Die entstandenen Messkurven des Aufheiz- und der Abkühlphase bei der ersten Messung bis liegen übereinander. Ebenso liegen die Messwerte des zweiten Zyklus bis 525 K sowie die Messwerte der Aufheizphase des dritten Zyklus übereinander. Dies kann als ein eindeutiger Beleg dafür angesehen werden, dass sich die Probe bis 525 K nicht verändert hat. Erst bei der dritten Messreihe, ab einer Temperatur oberhalb von 550 K, treten deutliche Abweichungen auf und die Messwerte des Abkühlvorganges von 600 K auf Raumtemperatur weichen deutlich von denen der ersten Messzyklen ab. Die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur hat sich mehr als halbiert. Gleichzeitig hat sich der Seebeck-Koeffizient nahe Raumtemperatur fast verdoppelt. Im Temperaturbereich von 550 K bis 625 K ist wiederum ein deutlicher Abfall der elektrischen Leitfähigkeit mit einem gleichzeitigen Anstieg des Betrags des Seebeck-

Abbildung 6.47

Stabilitätsuntersuchung mittels in-situ temperaturabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

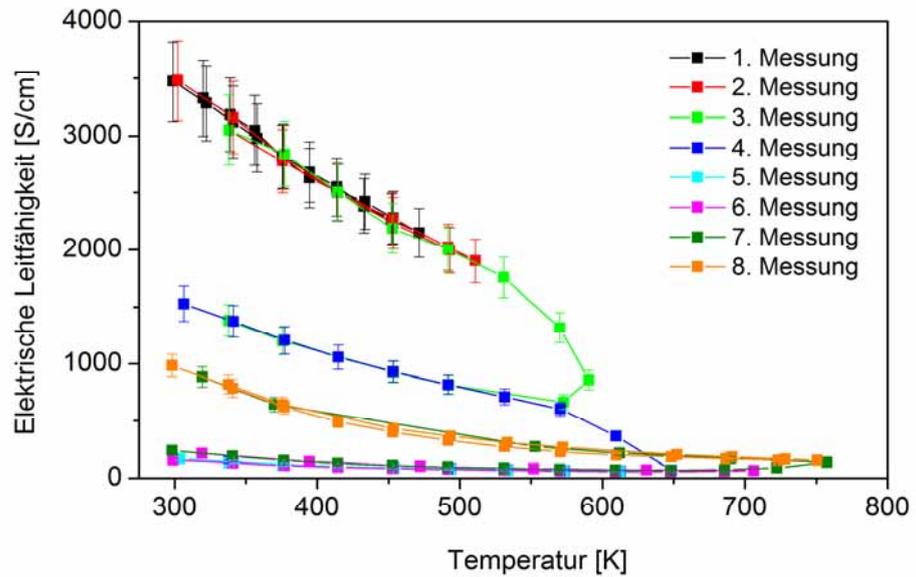
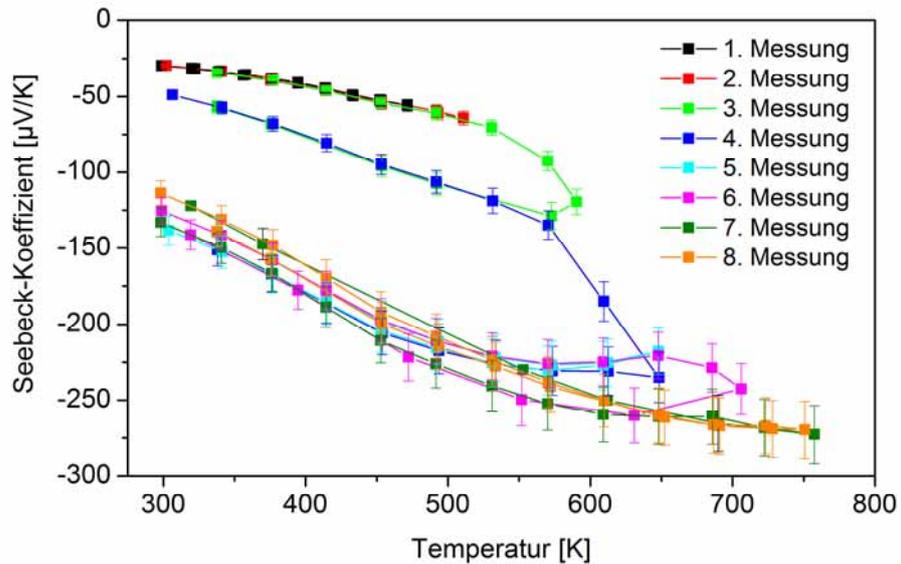


Abbildung 6.48

Stabilitätsuntersuchung mittels in-situ temperaturabhängigen Messungen des Seebeck-Koeffizienten



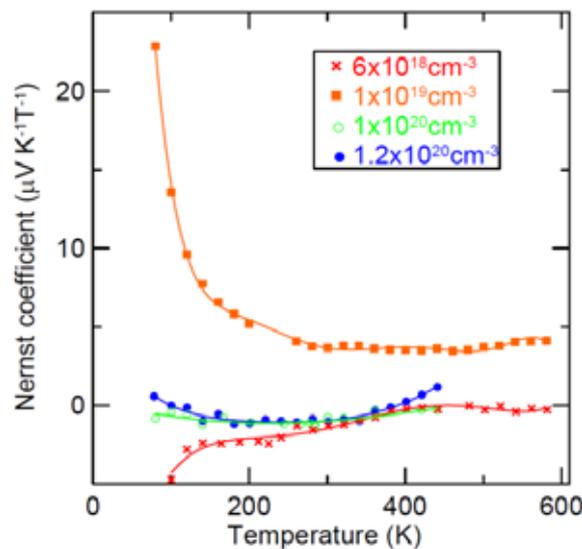
Koeffizienten zu beobachten, der nicht dem typischen temperaturabhängigen Verlauf entspricht. Um festzustellen, ob es sich hierbei um eine zeitliche kontinuierliche Veränderung handelt, wurde in der fünften Messung der gleiche Temperaturbereich bis 650 K wie in der vierten Messung durchlaufen. Es ist festzustellen, dass bei der wiederholten Messung keine wesentliche Veränderung in der elektrischen Leitfähigkeit und beim Seebeck-Koeffizienten gemessen wurde. Auch die Werte des Aufheizzyklus der sechsten Messungen sind bis zu einer Temperatur von 650 K identisch. Demnach stellt sich entsprechend erreichter Temperatur eine bestimmte Ladungsträgerkonzentration und damit Störstellenkonzentration ein. Bei einer weiteren Erhöhung der Messtemperatur auf 700 K (Messung 6) ändert sich zwar der Seebeck-Koeffizient bei höheren Temperaturen, wobei bei

Raumtemperatur fast identische Seebeck-Koeffizienten wie bei Messung 5 gemessen werden. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit hat sich nicht verändert. Bei noch höheren Temperaturen (Messung 7 und 8 bis ~750 K) wird beobachtet, dass der Betrag des Seebeck-Koeffizienten sich leicht verringert, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit deutlich zunimmt. Die Werte zwischen der siebten und achten Messung unterscheiden sich nicht, so dass hier von einer Stabilisierung der Eigenschaften auszugehen ist.

Mit dem Messaufbau an der Ohio State University konnte auch der transversale Nernst-Ettinghausen-Koeffizient bestimmt werden (Abbildung 6.49). Die kleinen negativen Werte, die bei fast allen Proben beobachtet wurden, sind ein Indiz für eine dominierende akustische Phononen-Streuung. Ein hoher positiver Wert wurde für eine Probe beobachtet, bei der die Stagnation in der Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Ti-Zellentemperatur eingesetzt hat. Dieser hohe Nernst-Ettinghausen-Koeffizient deutet auf starke ionisierte Störstellenstreuung hin.

Abbildung 6.49

Temperaturabhängigkeit des transversalen Nernst-Ettinghausen Koeffizient.



Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass alle Ti-dotierten PbTe-Proben n-leitend sind. Die mit unterschiedlichen MBE-Wachstumsparametern hergestellten, „einkristallinen“ Schichten zeigen einen ähnlichen Verlauf der Ti-Dotierung: Zuerst steigt die Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Dotierstoffkonzentration an. Ab einer Ti-Konzentration (Ti-Zellentemperatur von 1350 °C), die für alle Wachstumsbedingungen gleich ist, nimmt die Ladungsträgerkonzentration nicht weiter zu, und es bildet sich ein Plateau bei $n=1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ aus. Bei höheren Ti-Zellentemperaturen ab 1450 °C steigt bei optimierten Wachstumsbedingungen die Ladungsträgerkonzentration wieder an.

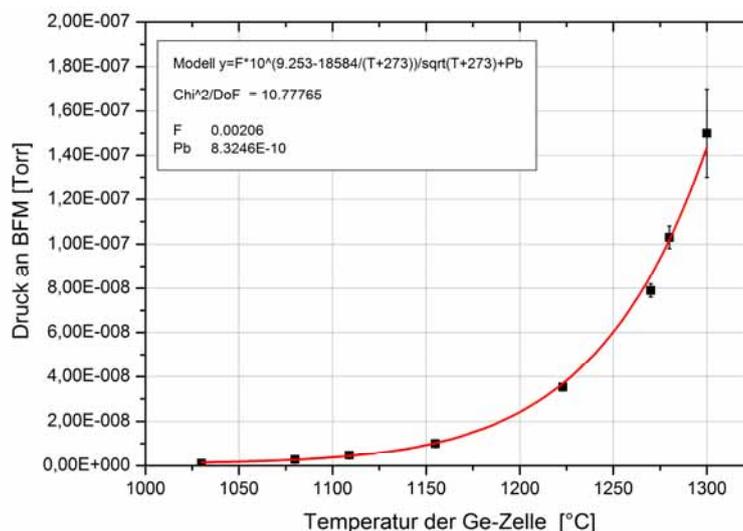
6.3 Darstellung von chalcogenreichen und -armen (Pb,Ge)Te-Schichten

Zum Verständnis des Einbaumechanismus von Titan ist es wichtig, das Metall zu Chalcogen-Verhältnis zu variieren. Da PbTe aus einer Verbindungsquelle abgeschieden wird, kann auf das Blei zu Tellur-Verhältnis kaum einen Einfluss genommen werden. Mit dem Tellur-Stabilisationsfluss gelingt es lediglich, reproduzierbare, nahezu intrinsische Schichten herzustellen. Es ist in früheren Versuchen nicht gelungen, durch Steigerung des Te-Flusses p-leitende Schichten mit einer höheren Ladungsträgerkonzentration als $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zu erzielen. Daher wurde in dieser Arbeit versucht, durch die Coevaporation von Germanium gezielt n- und p-leitende Schichten herzustellen. Die in dieser Arbeit hergestellten (Pb,Ge)Te-Schichten bestehen zu einem Hauptanteil (>90 %) aus PbTe, so dass sich alle untersuchten Zusammensetzungen somit auf der PbTe-reichen Seite des quasi-binären Phasendiagramms in Abbildung 4.8 befinden. Daher werden für eine vereinfachte Leseweise im Folgenden alle $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ -Schichten mit $x < 0,1$ allgemein als (Pb,Ge)Te-Schichten bezeichnet.

Es wurde für diese Arbeit eine neue Ge-Effusionszelle bei Dr.Eberl MBE-Komponenten GmbH beschafft. Bei der Evaporation von Germanium ist zu beachten, dass der Dampfdruck von Germanium erst oberhalb des Schmelzpunktes in einer für den MBE-Prozess geeigneten Größenordnung liegt. Daher muss die Zelle in einer geeigneten Lage in die MBE-Anlage eingebaut werden. Als Tiegelmateriale wird pyrolytisches Bornitrid (PBN) verwendet. Für das Aufheizen und Abkühlen muss die Temperaturänderung um den Schmelzpunkt von Germanium langsam erfolgen, um ein Bersten des Tiegels zu vermeiden. Zu Beginn wurden die Dampfdruckkurven mittels des Strahlflussmonitors in Abhängigkeit der Ge-Zellentemperatur aufgenommen (Abbildung 6.50).

Abbildung 6.50

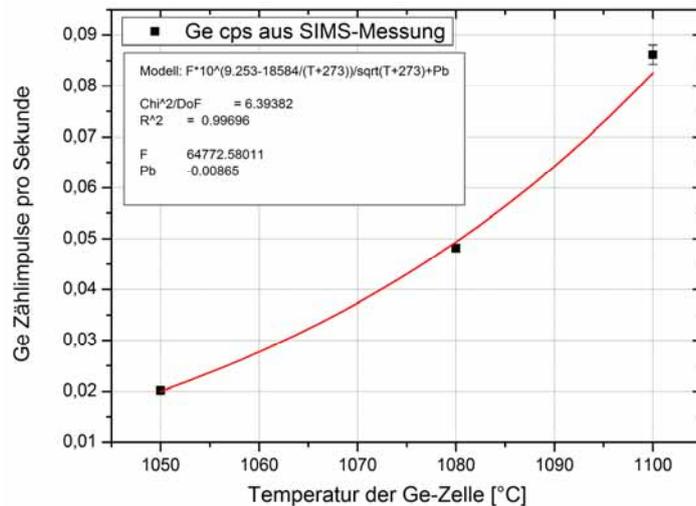
Mittels Strahlflussmonitor (BFM) gemessene Dampfdrücke von Ge in Abhängigkeit der Zellentemperatur



(Pb,Ge)Te-Schichten wurden hergestellt und mittels SIMS-Analyse die Abhängigkeit des Ge-Anteils in der Schicht von der Ge-Effusionszellentemperatur analysiert (Abbildung 6.51). Wie zu erkennen ist, kann mit den gleichen Fit-Parametern sowohl die Dampfdruckkurve (Abbildung 6.50) als auch die Ge-Zählrate der SIMS-Analyse (Abbildung 6.51) angepasst werden, so dass von einem direkten Zusammenhang ausgegangen werden kann.

Abbildung 6.51

Mittlere Zählrate von Ge-Impulsen in Abhängigkeit der Ge-Zellentemperatur.



Um die kristalline Qualität der Schichten mit geringeren Ge-Anteilen zu überprüfen, wurden röntgenographische Untersuchungen und TEM-Analysen (Abbildung 6.52) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Proben mit geringeren Ge-Anteilen einkristallin aufwachsen. Bei den mit der TEM-Analyse simultan durchgeführten EDX-Untersuchungen zeigte sich fast reines PbTe mit nur einem sehr geringen Ge-Anteil. Auch das Präzessions-Elektronenbeugungsbild (PED Precession Electron Diffraction) zeigt eine

Abbildung 6.52

Hochauflösende TEM-Aufnahme von einer $\text{Pb}_{0,96}\text{Ge}_{0,04}\text{Te}$ Probe

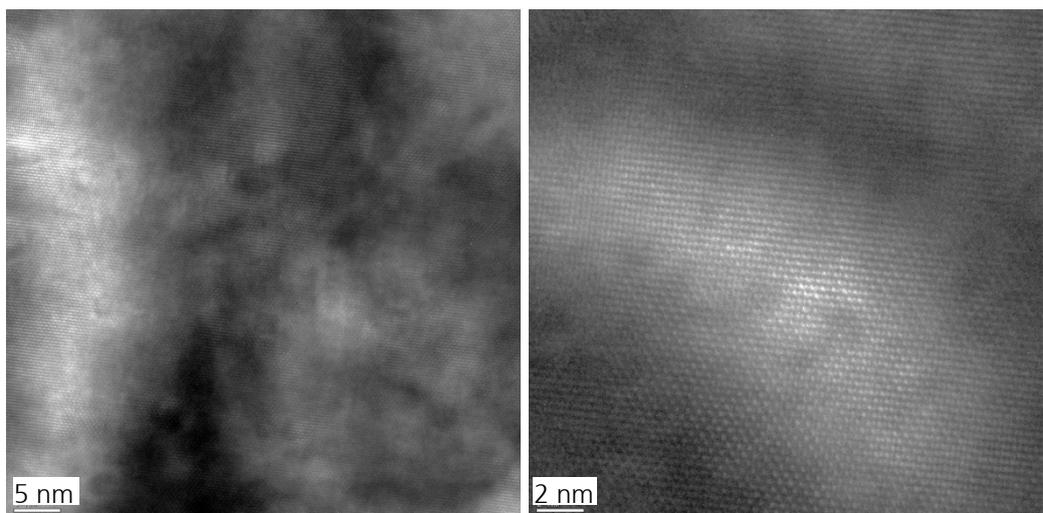
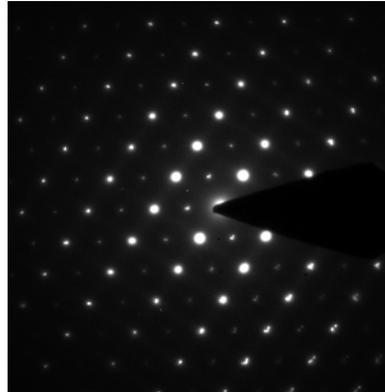


Abbildung 6.53

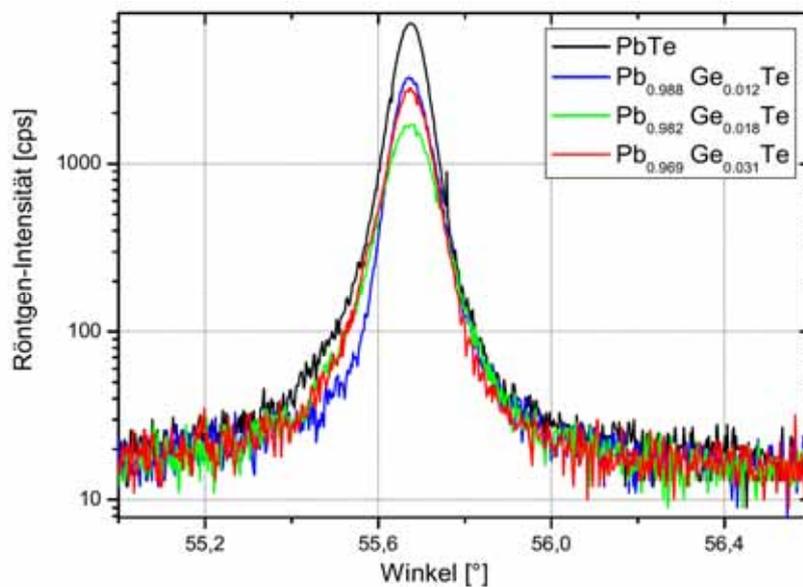
Präzessions-Elektronenbeugungsbild (PED) von $\text{Pb}_{0,96}\text{Ge}_{0,04}\text{Te}$ in Zone [110]



weitestgehend einkristalline Probe (Abbildung 6.53). Bei genauer Betrachtung des Präzessions-Elektronenbeugungsbildes (Abbildung 6.53) wird auch diffuse Streuung zwischen den Reflexen wie auch bei PbTe erkennbar (siehe Fußnote 14). Die aus dem PED erhaltenen d-Werten deuten auf kleinere Netzebenen-Abstände als bei reinem PbTe hin. Dies entspricht den Beobachtungen der Röntgendiffraktometrie und den bekannten Literaturdaten (Abbildung 4.9). Auch die Halbwertsbreiten der Reflexe bei der Röntgendiffraktogramme zeigen keine deutliche Verbreiterung (Abbildung 6.54).

Abbildung 6.54

Vergleich der Rocking-Kurven des Reflexes 444 von verschiedenen $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ -Proben. Zum sichtbaren Vergleich der Halbwertsbreiten wurden die Diffraktogramme übereinander gelegt.

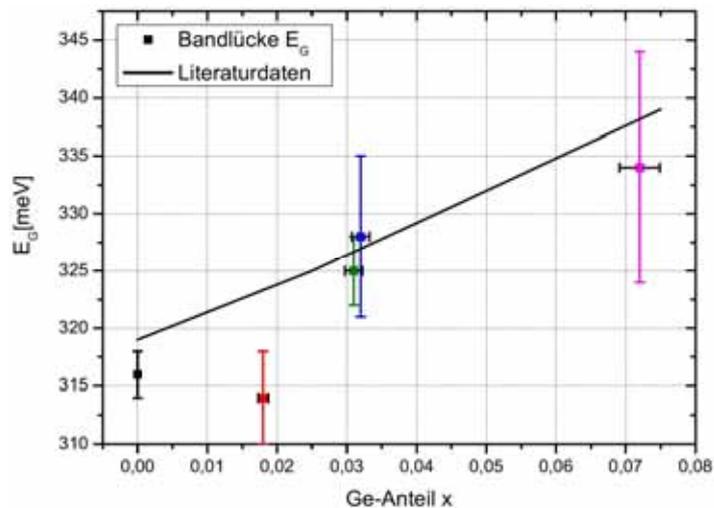
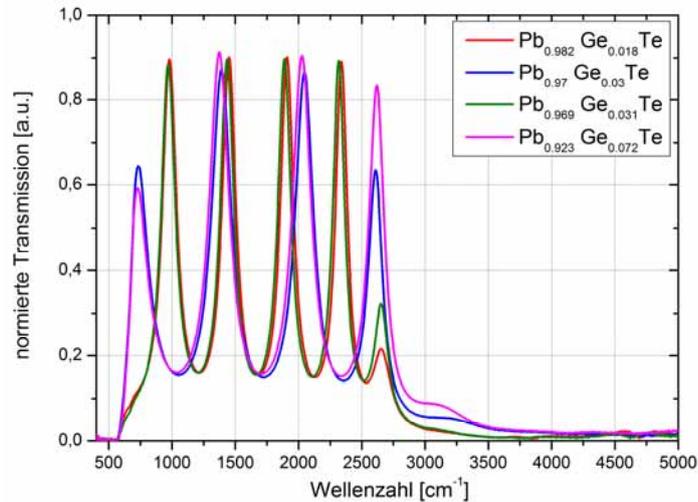


Die Veränderung der Bandlücke mit zunehmendem Ge-Anteil wurde mittels FT-IR Transmissionsspektroskopie untersucht (Abbildung 6.55). Die Bandlücken wurden mit dem in Kapitel 6.1 genannten Verfahren bestimmt

und mit Literaturdaten (Nikolic, 1969) verglichen. Entsprechend der Literaturdaten nimmt mit zunehmendem Ge-Anteil die Bandlücke zu.

Abbildung 6.55

FT-IR Transmissionspektroskopie bei 300K von verschiedenen (Pb,Ge)Te-Proben und daraus ermittelte Bandlücken im Vergleich zu Literaturdaten (Nikolic, 1969)



Durch diese Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es gelungen ist, mittels der MBE (Pb,Ge)Te-Schichten herzustellen, deren Eigenschaften denen von Massivmaterial entsprechen sollten.

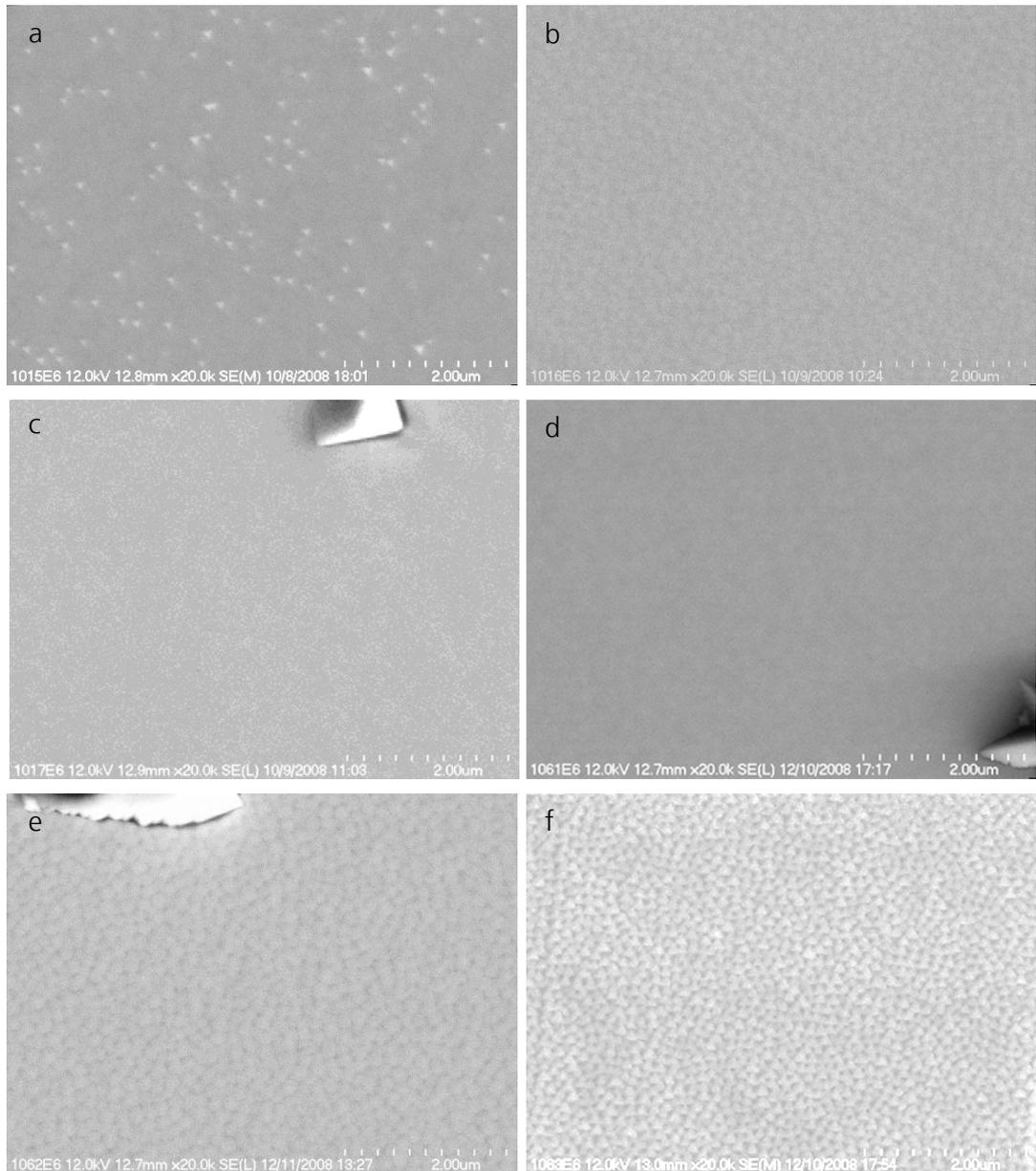
Hinsichtlich des Metall-Chalkogen-Verhältnisses wurden (Pb,Ge)Te-Schichten mit unterschiedlichen Te-Flussraten $p(\text{Te})$ hergestellt. Der Einfluss verschiedener Te-Flussraten auf das Schichtwachstum wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (>20.000facher Vergrößerung) untersucht. Die Oberflächenmorphologie variiert deutlich mit der Te-Flussrate, wie in Abbildung 6.56a-f zu erkennen ist.

Abbildung 6.56

REM-Aufnahmen der Oberfläche von (Pb,Ge)Te-Schichten mit unterschiedlichen Te-Flussraten

- a) $p(\text{Te})$: $3,0\text{E-}8$ Torr
- b) $p(\text{Te})$: $4,0\text{E-}8$ Torr
- c) $p(\text{Te})$: $4,5\text{E-}8$ Torr
- d) $p(\text{Te})$: $6,9\text{E-}8$ Torr
- e) $p(\text{Te})$: $13,8\text{E-}8$ Torr
- f) $p(\text{Te})$: $29,0\text{E-}8$ Torr

Wachstumsparameter:
 $p(\text{PbTe})$: $1\text{E-}6$ Torr
 $T(\text{Ge})$: 1162 °C
 $T(\text{Substrat})$: 350 °C



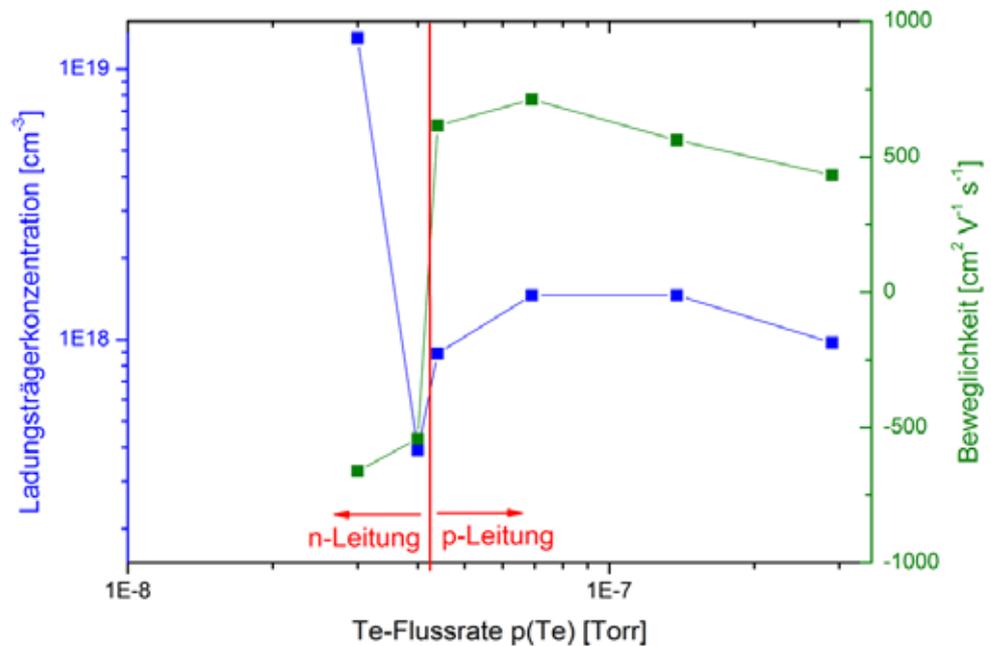
Bei der geringsten Te-Flussrate $p(\text{Te})= 3,0 \cdot 10^{-8}$ Torr (Abbildung 6.56a) sind deutlich vereinzelte pyramidale Strukturen zu erkennen. Mit zunehmendem Te-Dampfdruck wird die Oberfläche der Schicht zuerst glatter (Abbildung 6.56b und c), wobei dann wieder Strukturen auf der Oberfläche zu erkennen sind (Abbildung 6.56e). Bei einem Te-Dampfdruck von $p(\text{Te})= 29 \cdot 10^{-8}$ Torr sind eine Vielzahl von sehr dicht gepackten, gleich orientierten Dreieckstrukturen in Abbildung 6.56f zu erkennen. Der Einfluss der Variation des Te-Dampfdruckes auf die elektronischen Eigenschaften wurde mittels Hall-Effekt Messungen untersucht (Abbildung 6.57). Die Schicht mit der niedrigsten Te-Flussrate zeigte eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration

von $1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sowie eine negative Hall-Konstante. Durch eine geringe Erhöhung der Te-Flussrate fällt die Ladungsträgerkonzentration deutlich auf $3,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Te-Flussrate wechselt der Leitungstyp von n- nach p-Leitung. Dies ist anhand des Vorzeichenwechsels bei der Beweglichkeit in Abbildung 6.57 angedeutet. Trotz weiterer Erhöhungen der Te-Flussrate konnte keine höhere Ladungsträgerkonzentration als $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erzielt werden. Auch die Beweglichkeit der Ladungsträger der p-leitenden Schichten hat ein Maximum bei einem Tellur-Flussrate von $7,5 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$.

Abbildung 6.57

Abhängigkeit der Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger von der Te-Flussrate $p(\text{Te})$ bei 300 K von (Pb,Ge)Te. (Zur Verdeutlichung des Leitungstyps wurde für n-Leitung ein negatives Vorzeichen der Beweglichkeit gewählt.)

Wachstumsparameter:
 $p(\text{PbTe})$: $1 \text{E-}6 \text{ Torr}$
 $T(\text{Ge})$: $1162 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T(\text{Substrat})$: $350 \text{ }^\circ\text{C}$



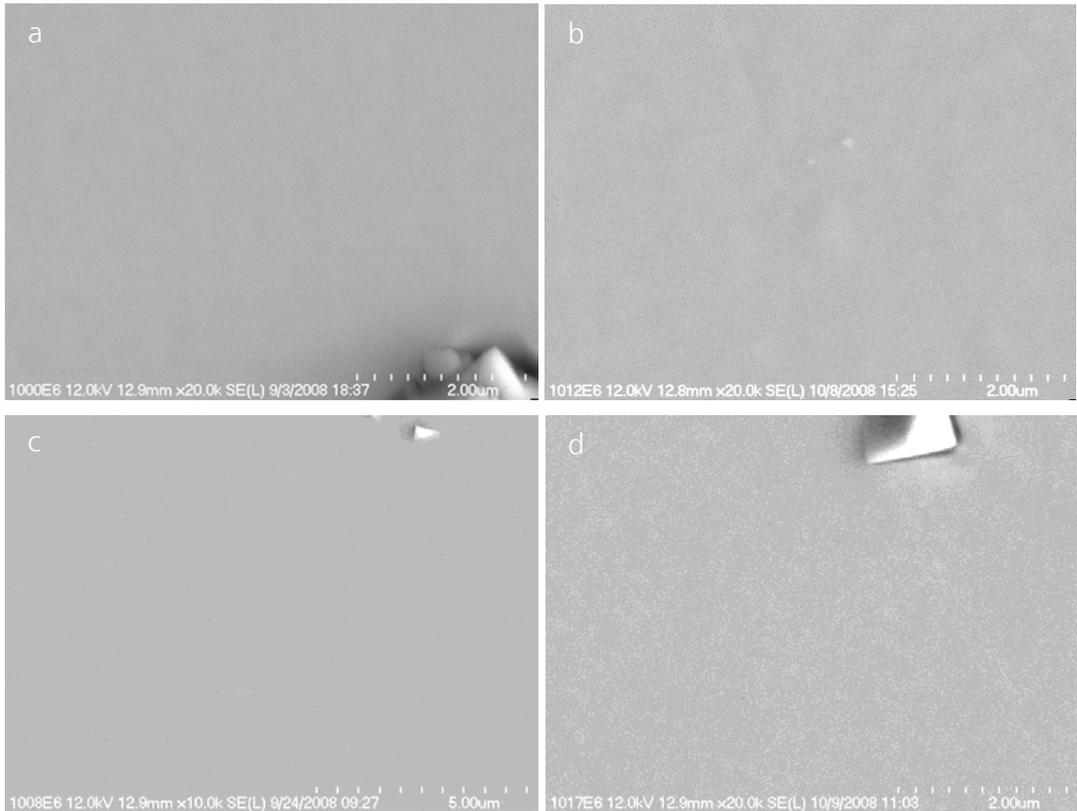
Epitaktische (Pb,Ge)Te-Schichten mit unterschiedlichen Ge-Anteilen wurden durch Variation der Temperatur der Ge-Effusionszelle zwischen 1110°C und 1162°C hergestellt. Durch eine angepasste Te-Flussrate an die Ge-Flussrate ist es gelungen, epitaktische (Pb,Ge)Te Schichten mit glatten Oberflächen zu erhalten, wie diese durch die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.58 attestiert werden.

Abbildung 6.58

REM-Aufnahmen der Oberfläche von (Pb,Ge)Te-Schichten mit unterschiedlichen Ge-Anteilen.

- a) T(Ge): 1110°C
p(Te): 2,0E-8 Torr
- b) T(Ge): 1125°C
p(Te): 2,5E-8 Torr
- c) T(Ge): 1140°C
p(Te): 4,5E-8 Torr
- d) T(Ge): 1162°C
p(Te): 4,5E-8 Torr

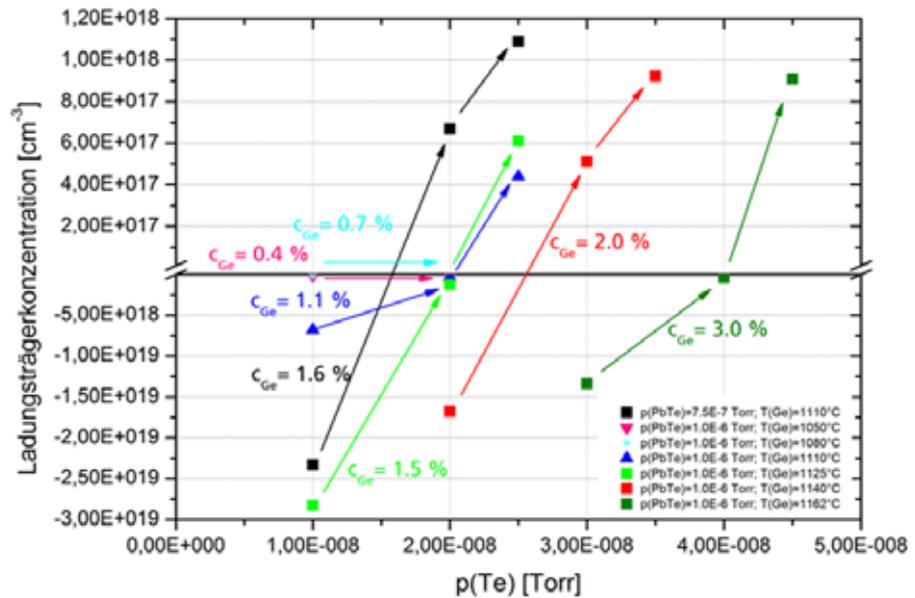
Wachstumsparameter:
p(PbTe): 1E-6 Torr
T(Substrat): 350°C



Auf Basis dieser Untersuchungen wurde für Proben mit verschiedenen Ge-Anteilen versucht, chalkogenarme und -reiche (Pb,Ge)Te-Schichten herzustellen. In Abbildung 6.59 sind die Ladungsträgerkonzentrationen für verschiedene Ge-Anteile (farbliche Unterscheidung) und unterschiedliche Te-Flussraten $p(\text{Te})$ dargestellt. Um zwischen p- und n-Leitung (chalkogenarme und -reiche) besser unterscheiden zu können, wurden den n-leitenden Schichten eine negative Ladungsträgerkonzentration zugewiesen. Wie zu erkennen ist, war es für alle (Pb,Ge)Te-Schichten mit einem Germanium-Anteil oberhalb von 1 at% (darunter war die exakte Einstellung und Kontrolle der Flussraten nur vage möglich) möglich, sowohl n- als auch p-leitende Schichten herzustellen.

Abbildung 6.59

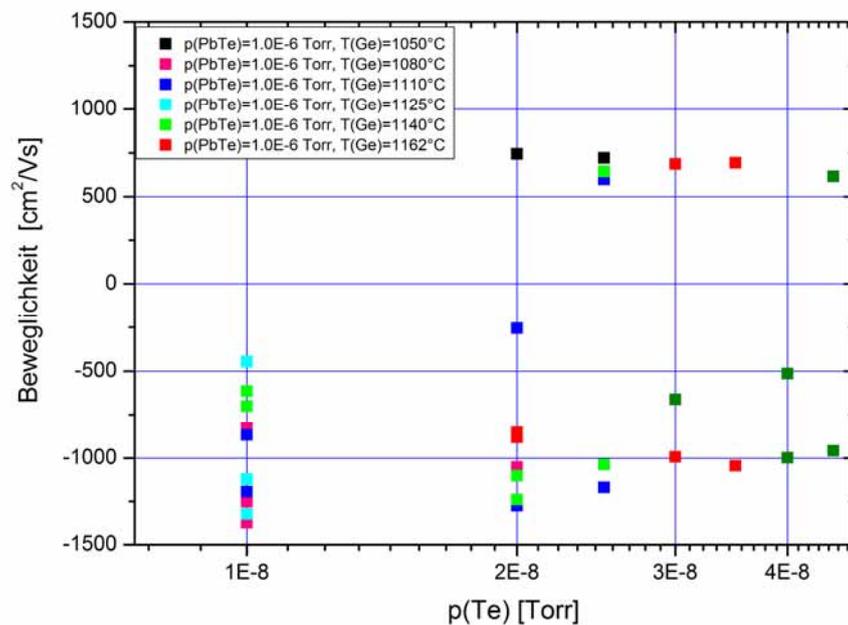
Ladungsträgerkonzentration bei 300 K von chalcogenarmen und -reichen (Pb,Ge)Te-Schichten in Abhängigkeit vom Te-Fluss. (Zur Verdeutlichung des Leitungstyps wurde für n-Leitung ein negatives Vorzeichen der Ladungsträgerkonzentration gewählt.)



Die Ladungsträgerbeweglichkeiten dieser Schichten mit unterschiedlichem Ge-Anteil und Te-Fluss aus Abbildung 6.59 verhalten sich typisch

Abbildung 6.60

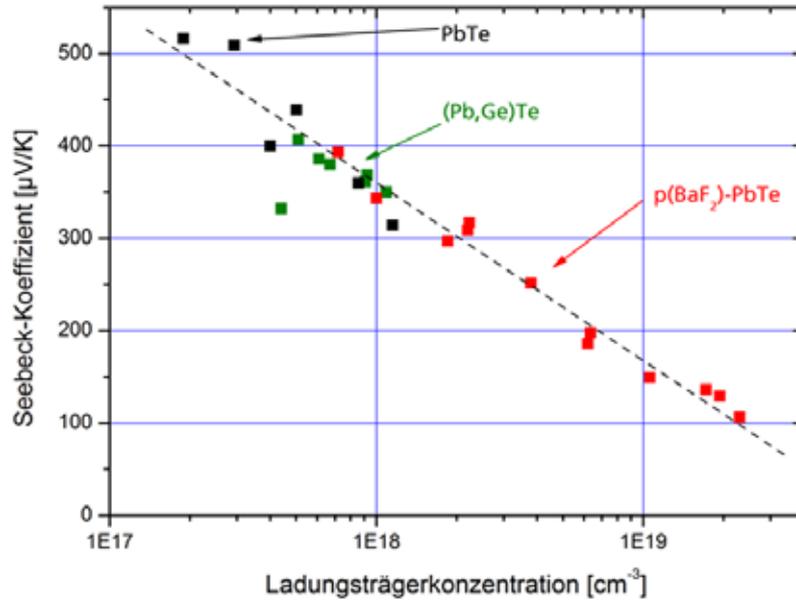
Ladungsträgerbeweglichkeiten bei 300 K von chalcogenarmen und -reichen (Pb,Ge)Te-Schichten. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist die Beweglichkeit der n-leitenden Schichten negativ aufgeführt.



für PbTe: Die n-leitenden Proben zeigen eine fast doppelt so hohe Beweglichkeit, wie die der p-leitenden Schichten. Ebenso entspricht die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration dem typischen Verlauf von PbTe. In Abbildung 6.61 sind zum Vergleich die Seebeck-Koeffizienten von p-leitendem PbTe, (Pb,Ge)Te und mit p(BaF₂)-dotiertem PbTe (König J. , 2005) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte aller p-leitenden Schichten bei dieser Darstellungsweise auf einer Linie liegen und somit den Erwartungen entsprechen.

Abbildung 6.61

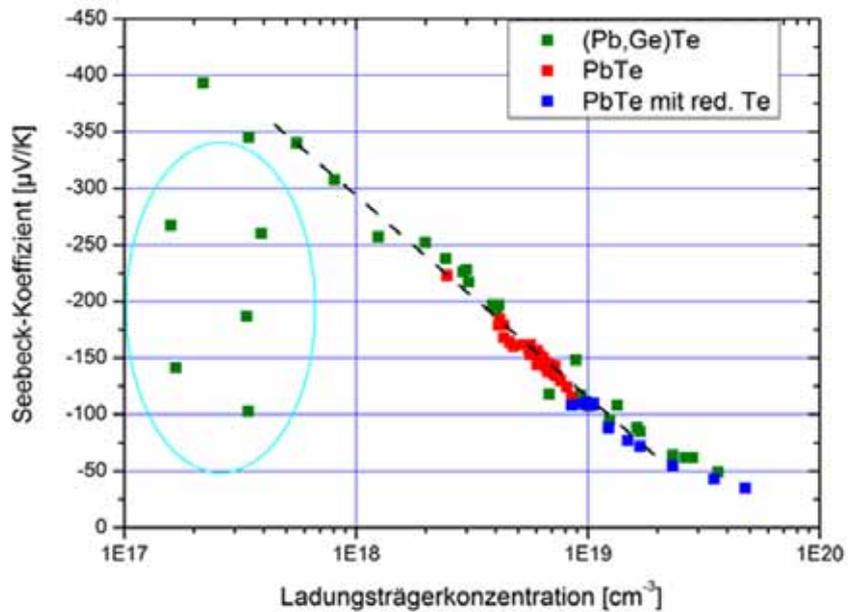
Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten bei 300 K von p-leitenden PbTe-basierten Schichten, die mittels MBE hergestellt wurden.



In Abbildung 6.62 sind die Seebeck-Koeffizienten der n-leitenden PbTe- und (Pb,Ge)Te-Schichten aufgeführt. Bei beiden Leitungstypen ist eine klare Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration zu erkennen. Lediglich bei einigen n-leitenden (Pb,Ge)Te-Proben mit geringen Ladungsträgerkonzentration bis $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sind Abweichungen festzustellen. Dies wird vermutlich durch das gleichzeitige Vorhandensein von Elektronen und Defektelektronen in fast gleichen Konzentrationen (-> Mischleitung) verursacht.

Abbildung 6.62

Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten bei 300 K von n-leitenden PbTe-basierten MBE-Schichten. Bei den hellblau umrahmten Messwerten wird vermutet, dass gleichzeitig Elektronen und Defektelektronen in fast gleichen Konzentrationen vorliegen.



Damit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, chalkogenarme und chalkogenreiche Schichten zu synthetisieren. Auf dieser Grundlage können nun Ti-Dotierungsuntersuchungen an metall- und chalkogenreichen Proben durchgeführt werden.

6.4 Ti-Dotierung von chalkogenreichen und -armen (Pb,Ge)Te-Epitaxieschichten

Um die Auswirkung der Ti-Zugabe auf chalkogenarme bzw. -reiche Proben zu untersuchen, wurden identische Wachstumsbedingungen, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, gewählt. Zur Ti-Dotierung wurde eine Ti-Zellentemperatur von 1350 °C gewählt, da bei dieser Konzentration noch keine Stagnation der Ladungsträgerkonzentration bei reinem PbTe aufgetreten ist und eine Ladungsträgerkonzentration von $>3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gemessen wurde.

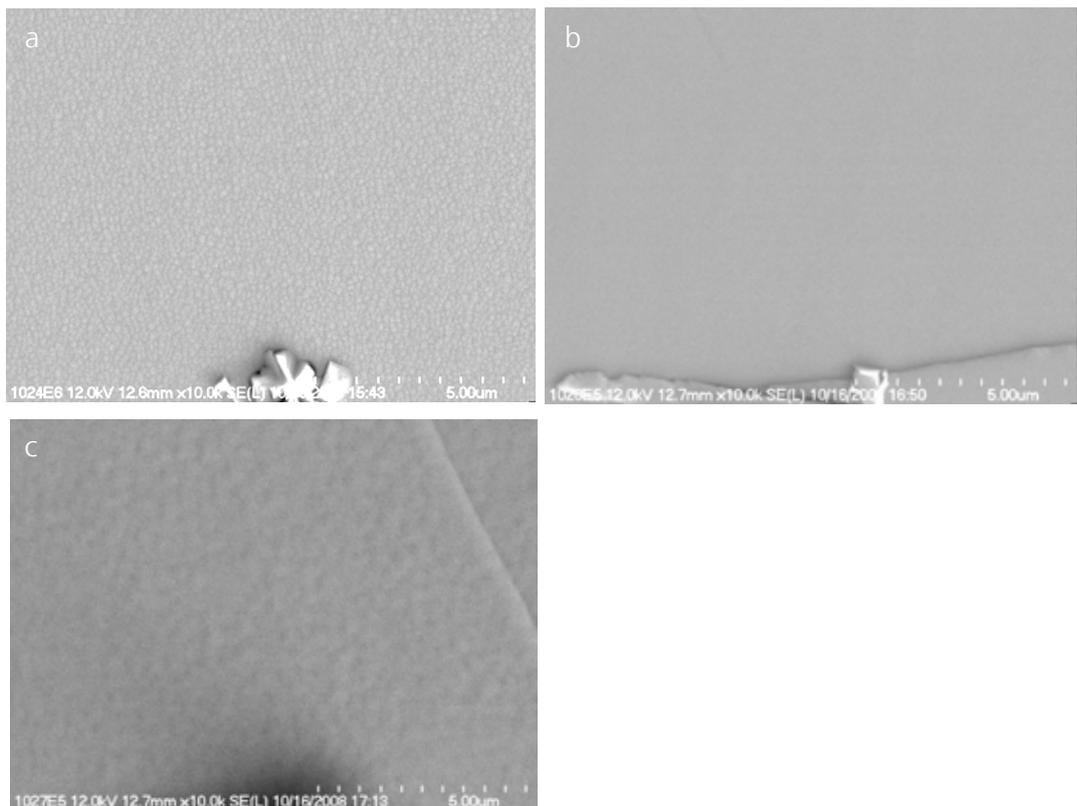
Die Oberflächenmorphologie (REM-Analyse) der mit Titan dotierten (Pb,Ge)Te-Schichten mit unterschiedlichen Te-Flussraten $p(\text{Te})$ sind für zwei verschiedene Ge-Anteile in Abbildung 6.63 und Abbildung 6.64 dargestellt.

Abbildung 6.63

REM-Aufnahmen der Oberfläche von Ti dotierten (Pb,Ge)Te-Schichten mit unterschiedlichen Te-Flussraten

- a) $p(\text{Te})$: $1,0\text{E-}8$ Torr
- b) $p(\text{Te})$: $2,0\text{E-}8$ Torr
- c) $p(\text{Te})$: $2,5\text{E-}8$ Torr

Wachstumsparameter:
 $p(\text{PbTe})$: $1\text{E-}6$ Torr
 $T(\text{Ge})$: 1125 °C
 $T(\text{Ti})$: 1350 °C
 $T(\text{Substrat})$: 350 °C



Bei den Proben mit geringerem Ge-Anteil wird mit der geringen Te-Flussrate (Abbildung 6.63a) eine sehr feine, fast glatte Oberflächenstruktur ähnlich wie in Abbildung 6.56b erzielt. Bei mittlerer Te-Flussrate (Abbildung 6.63b) erhält man eine glatte Oberfläche, wie in Abbildung 6.56c, wohingegen bei

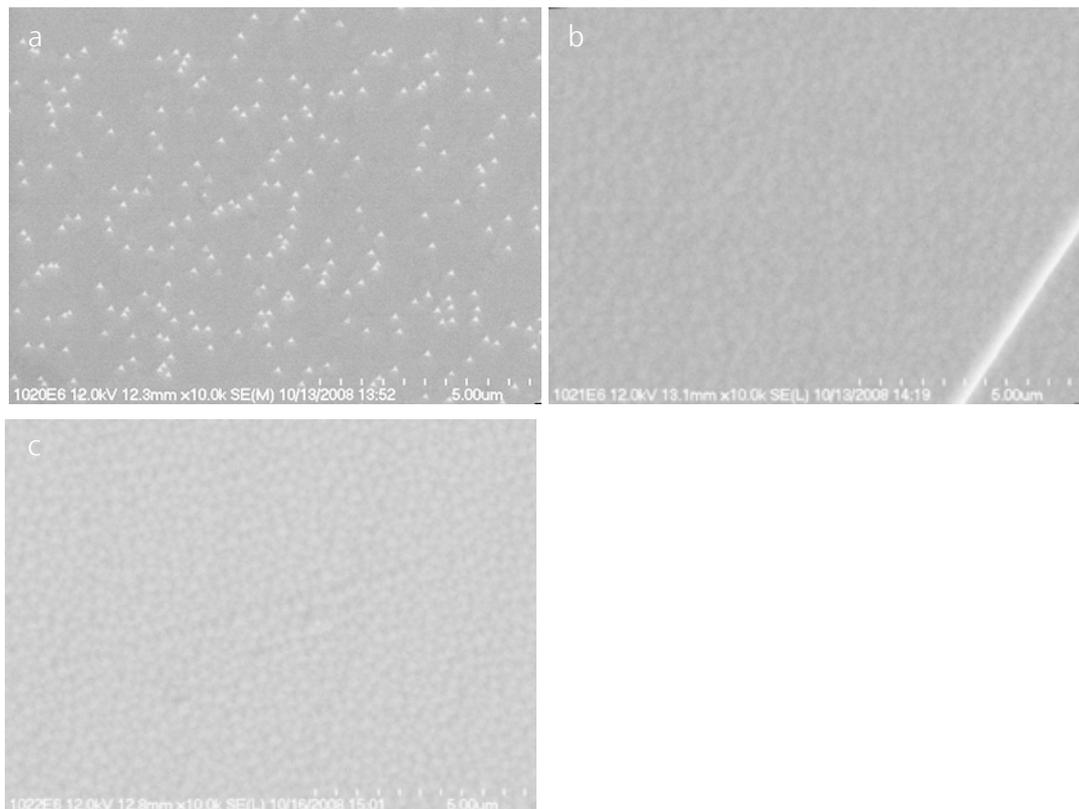
erhöhter Te-Flussrate (Abbildung 6.63c) eine dicht gepackte Dreiecksstruktur wie in Abbildung 6.56f auftritt. Bei der Ge-reicheren Probe wurden entsprechend der Ge-Flussraten auch die Te-Flussraten erhöht. Bei der geringen Te-Flussrate (Abbildung 6.64a) ist die gleiche Oberflächenmorphologie mit vereinzelt Pyramiden auf einer glatten Oberfläche wie in Abbildung 6.56a zu erkennen. Bei der mittleren Te-Flussrate tritt eine fast glatte Oberfläche ähnlich wie in Abbildung 6.56d auf. Die Dreiecksstruktur auf der Oberfläche wird wiederum bei erhöhter Te-Flussrate beobachtet.

Abbildung 6.64

REM-Aufnahmen der Oberfläche von Ti dotierten (Pb,Ge)Te Schichten mit unterschiedlichen Te-Flussraten

- a) $p(\text{Te}): 3,0\text{E-}8$ Torr
- b) $p(\text{Te}): 4,0\text{E-}8$ Torr
- c) $p(\text{Te}): 4,3\text{E-}8$ Torr

Wachstumsparameter:
 $p(\text{PbTe}): 1\text{E-}6$ Torr
 $T(\text{Ge}): 1162^\circ\text{C}$
 $T(\text{Ti}): 1350^\circ\text{C}$
 $T(\text{Substrat}): 350^\circ\text{C}$

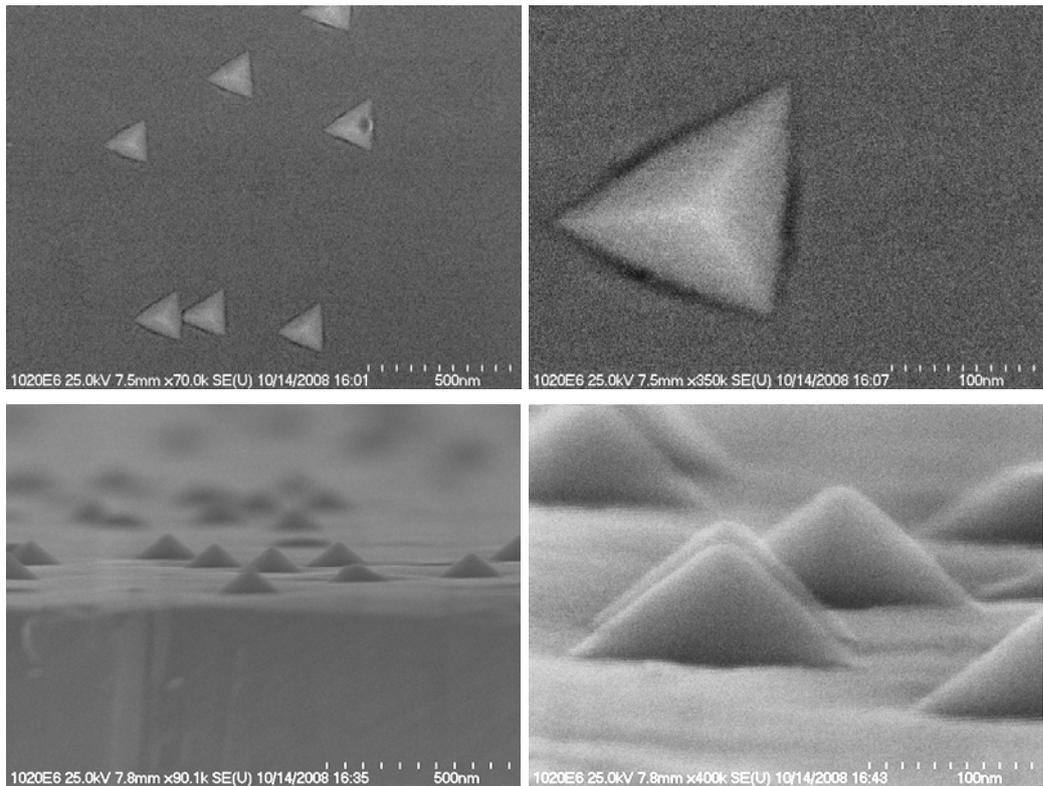


Es ist ersichtlich, dass, ähnlich wie bei den undotierten (Pb,Ge)Te-Schichten (Abbildung 6.56), der Te-Fluss den gleichen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der mit Ti dotierten (Pb,Ge)Te-Schichten hat.

Die charakteristische Oberflächenmorphologie der Proben mit geringem und erhöhtem Te-Fluss wurden detaillierter untersucht. In REM-Aufnahmen (Abbildung 6.65) ist deutlich die dreieckige Pyramidenstruktur bei geringem Te-Fluss zu sehen. Die Pyramiden sind alle identisch orientiert und haben die gleiche Grundfläche eines gleichseitigen Dreiecks. Es ist zu vermuten, dass die {100}-Ebenen des PbTe-Kristalls mit den seitlichen Flächen der Pyramiden zusammenfallen.

Abbildung 6.65

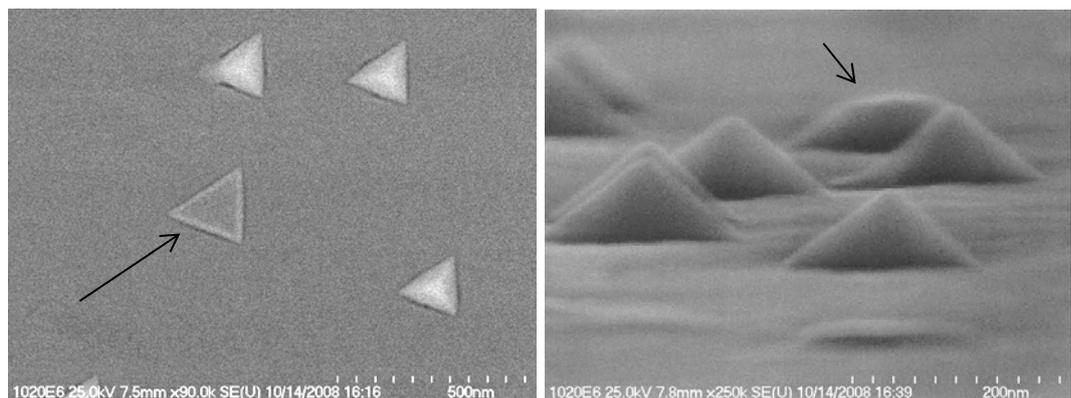
REM Aufnahmen der Oberfläche (oben) und seitlicher Ansichten (unten) im 5° Kippwinkel von einer $\text{Pb}_{0,924}\text{Ge}_{0,076}\text{Te}$ Probe. Es sind deutlich vereinzelte Pyramiden mit dreieckiger Grundfläche auf der Oberfläche erkennbar.



Interessant hinsichtlich des Wachstums ist die Beobachtung, dass noch nicht fertige Pyramiden, wie sie in Abbildung 6.66 (Pfeile) zu sehen sind, die ebenfalls nahezu gleichen Grundflächen aufweisen und sich die Atome vermutlich lagenweise anordnen. Daraus kann geschlossen werden, dass kein seitliches Wachstum, wie es auch hätte auftreten können, stattfindet.

Abbildung 6.66

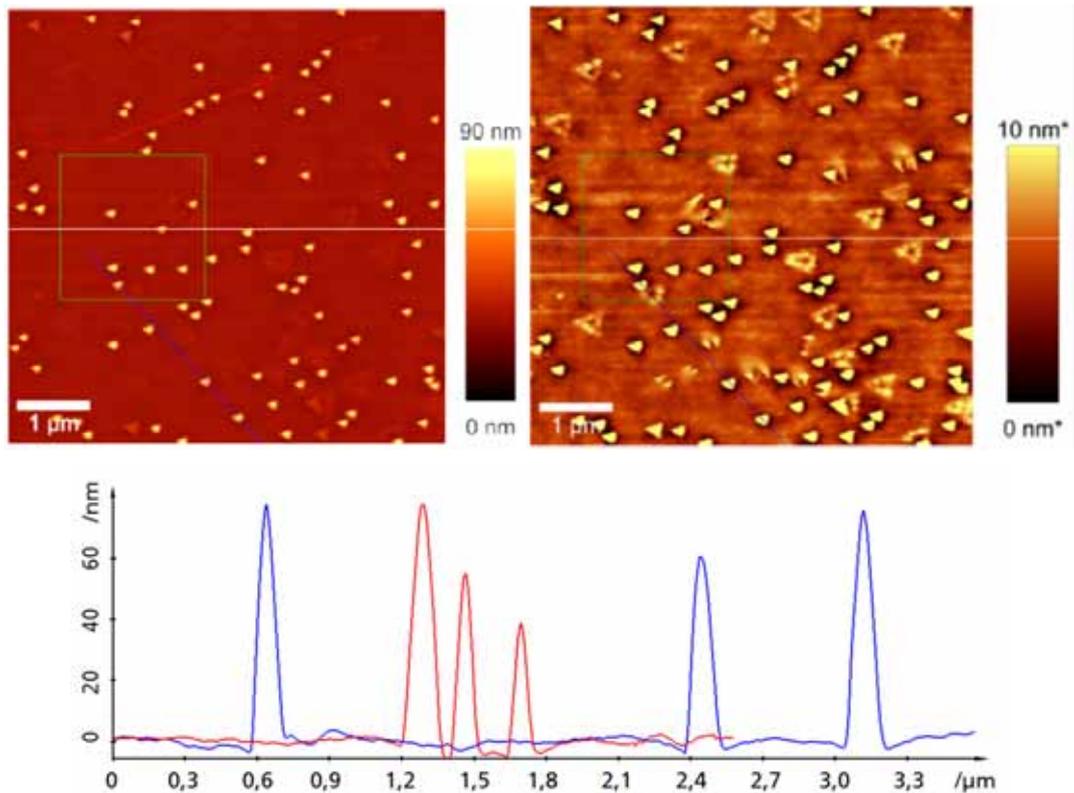
Untersuchung des Wachstums der Pyramidalen Strukturen in aufsicht (oben) und in einer seitlichen Ansicht (unten) im 5° Kippwinkel von einer $\text{Pb}_{0,924}\text{Ge}_{0,076}\text{Te}$ Probe.



Die Höhen der Pyramiden wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) mit einem WITec alpha300A und ARROW FM Cantilever (2.8 N/m, ~ 70 kHz) im AC-Mode bestimmt. Ausgehend von der Annahme, dass die Pyramiden ungefähr gleich hoch sind (siehe REM Aufnahme Abbildung 6.65) kann aus der maximalen Auslenkung bei den Linienscans auf eine Höhe der Pyramiden von ca. 80 nm geschlossen werden.

Abbildung 6.67

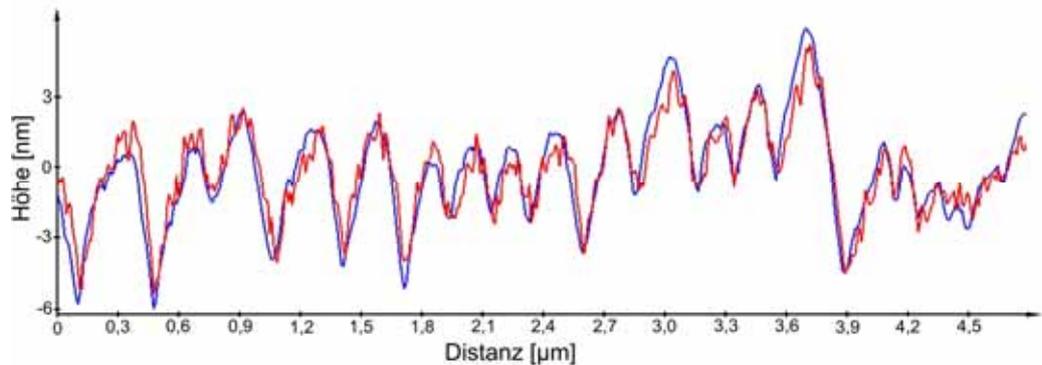
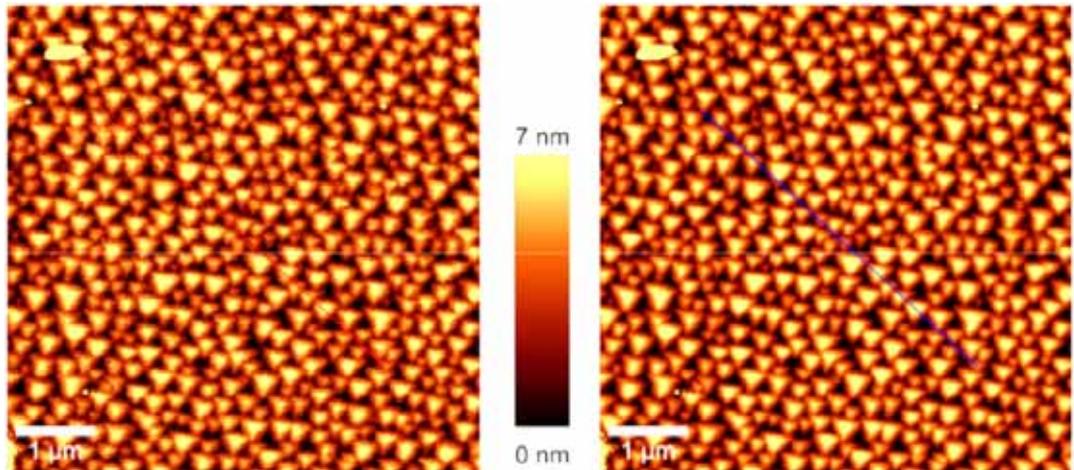
AFM Aufnahme der Oberfläche mit unterschiedlichen Höhenskalen, so dass im rechten Bild auch die Feinstruktur des Untergrundes sichtbar wird. Entlang der roten und blauen Linie wurden die Höhenprofile aufgenommen.



Auch die Probe mit höherem Te-Flussrate (Abbildung 6.64c) wurde mittels AFM untersucht. Hier konnte ebenfalls mittels AFM das zweidimensionale Höhenprofil aufgenommen werden. Damit wurde erkannt, dass es sich bei den in der REM-Aufnahme (Abbildung 6.64c) nur als Fleckenmuster zu erkennenden Oberflächenstrukturen um eine sehr dichte Anhäufung von gleich orientierten, pyramidalen Strukturen handelt. Damit können die seitlichen Flächen dieser Dreieckspyramiden als $\{100\}$ -Kristallebenen interpretiert werden. Die Höhe der Pyramiden sind bei dieser Probe mit höherer Te-Flussrate deutlich kleiner (<10 nm) als die der einzelnen Pyramiden der Probe mit der geringeren Te-Flussrate (Abbildung 6.64a, Abbildung 6.67).

Abbildung 6.68

Abbildung der Oberfläche mit den Modi „closed loop“ (links) und „open loop“ (rechts). Entlang der roten bzw. blauen Linie wurden Höhenprofile aufgenommen. REM-Aufnahmen einer Bruchkante (links) und Oberfläche (rechts) einer Probe mit Stab-Wachstum. Unten: REM-Aufnahme der Oberfläche mit einem neuen REM mit besserem Auflösungsvermögen

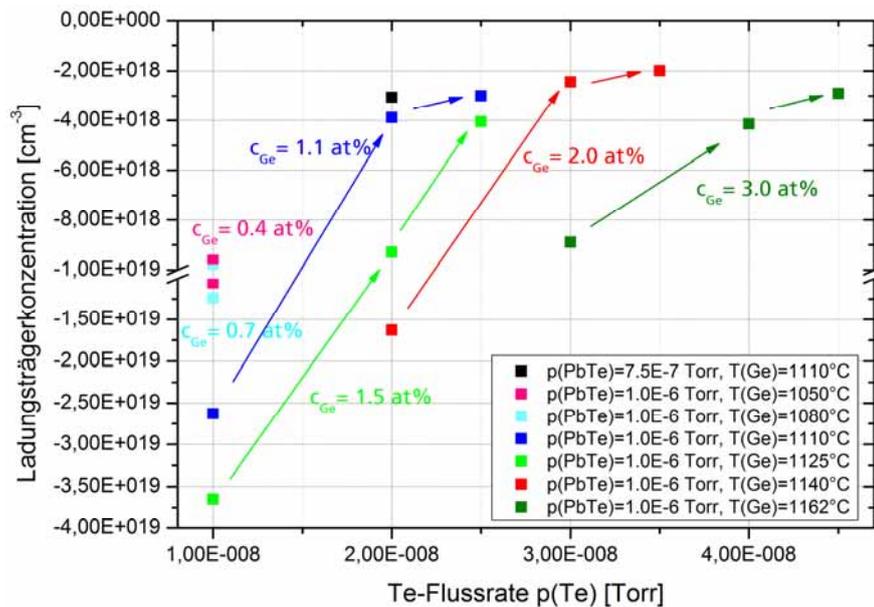


Wachstumsparameter:
 $p(\text{PbTe})$: $1\text{E-}6$ Torr
 $p(\text{Te})$: $4,3\text{E-}8$ Torr
 $T(\text{Ti})$: $1350\text{ }^\circ\text{C}$
 $T(\text{Substrat})$: $350\text{ }^\circ\text{C}$

Die aus Hall-Effekt Messungen gewonnenen Ladungsträgerkonzentrationen der mit diesen MBE-Wachstumsparametern hergestellten Schichten sind in Abbildung 6.69 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Ladungsträger-

Abbildung 6.69

Ladungsträgerkonzentration von (Pb,Ge)Te mit Ti-Dotierung ($T(\text{Ti})=1350\text{ }^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit des Te-Gehaltes. (Zur Verdeutlichung des Leitungstyps wurde für n-Leitung ein negatives Vorzeichen der Ladungsträgerkonzentration gewählt.)

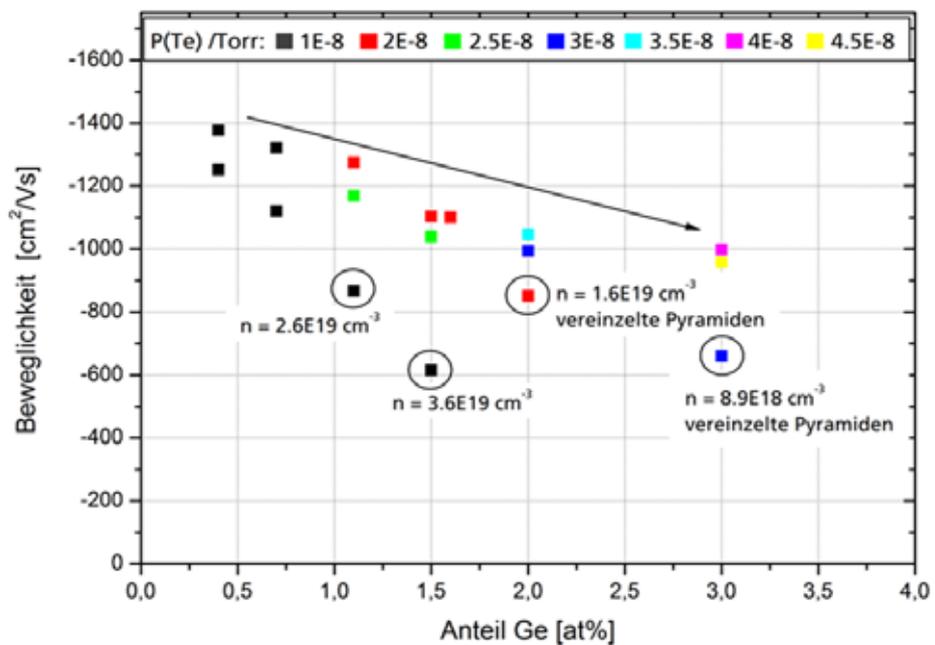


konzentrationen der chalcogenarmen Schichten durch die zusätzliche Ti-Dotierung nicht merklich beeinflusst wurden (Vergleich von Abbildung 6.59 und Abbildung 6.69). Aufgrund der bereits hohen Ladungsträgerkonzentration der undotierten Schichten ist dieser Befund nicht überraschend. Die Schichten mit höheren Te-Konzentrationen zeigen entgegen den undotierten Schichten jedoch alle den gleichen n-Leitungstyp (Elektronenleitung), was auf ein Donatorverhalten von Ti in (Pb,Ge)Te schließen lässt. Es wird zudem deutlich, dass mit zunehmender Te-Flussrate die Ladungsträgerkonzentration sinkt und im Bereich von $2 - 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ stagniert. Dies ist etwas unterhalb der Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zu den Ti-dotierten PbTe-Schichten mit einer Ti-Zellentemperatur von $1350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Beweglichkeit der Elektronen der Ti-dotierten (Pb,Ge)Te-Schichten zeigt eine Abnahme mit zunehmendem Ge-Anteil (Abbildung 6.70). Dieses

Abbildung 6.70

Beweglichkeit der mit Ti-dotierten (Pb,Ge)Te Schichten ($T(\text{Ti})=1350 \text{ }^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit des Germanium- Anteils und Farbcodierung der Te Flussraten $p(\text{Te})$ hinsichtlich des Tellur-Anteils. (Zur Verdeutlichung des Leitungstyps wurde für n-Leitung ein negatives Vorzeichen gewählt.)



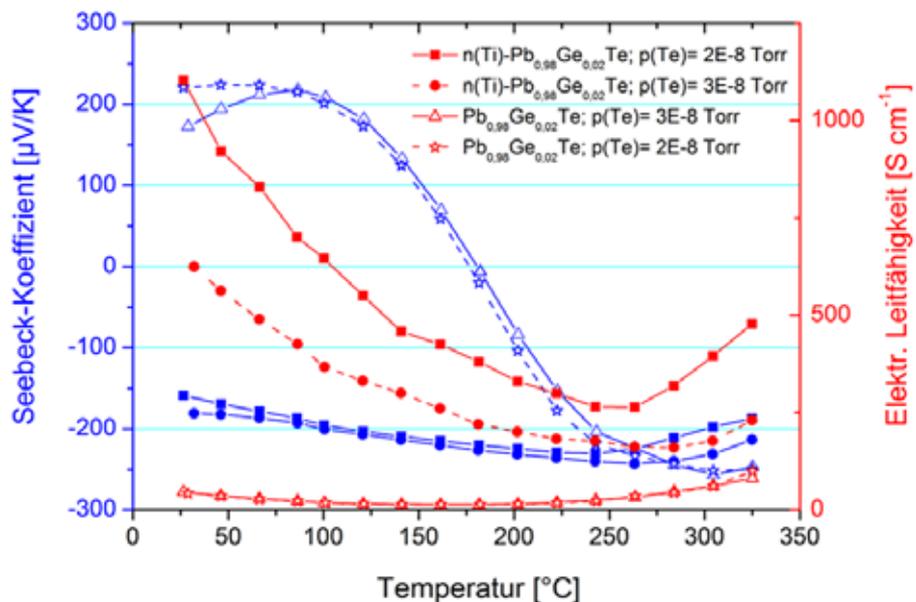
Verhalten entspricht den Erwartungen für Festlösungen (siehe zum Beispiel (Ioffe & Stil'bins, Physical problems of thermoelectricity, 1959)), bei denen durch das Ersetzen einer oder mehrerer Elemente die Periodizität der Atomanordnung beeinträchtigt und somit die Beweglichkeit der Elektronen reduziert wird. Die unterschiedlichen Beweglichkeiten für die einzelnen Ge-Gehalte können durch Elektron-Elektron-Streuung mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration erklärt werden. So weisen die Proben mit den höchsten Ladungsträgerkonzentrationen (eingekreiste Werte in Abbildung 6.70) die geringsten Beweglichkeiten auf. Bei einigen Proben ist eine deutliche Verringerung der Beweglichkeit durch Störungen des Kristallwachstums zu beobachten. Bei den höchsten Ge-Anteilen und den

höchsten Ladungsträgerkonzentrationen ist zudem das Auftreten vereinzelter Pyramiden auf der Oberfläche wie in Abbildung 6.65 beobachtet worden.

Die Auswirkung der Ti-Dotierung hinsichtlich des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit sind in Abbildung 6.71 aufgeführt. Die undotierten $\text{Pb}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}\text{Te}$ -Schichten (nicht gefüllte Symbole) mit einer Ladungsträgerkonzentration von $3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $4,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ haben unabhängig von der Te-Flussrate eine kleine elektrische Leitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $325 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Seebeckkoeffizient dieser Proben ist bei niedrigen Temperaturen positiv und wechselt ab $175 \text{ }^\circ\text{C}$ das Vorzeichen. Dementsprechend dominiert bei niedrigen Temperaturen die Defektelektronenleitung und mit zunehmender Temperatur werden mehr Elektronen thermisch ins Leitungsband angeregt und es überwiegt bei hohen Temperaturen die Elektronenleitung, da deren Beweglichkeit doppelt so groß wie die der Defektelektronen ist. Dies erklärt auch den kleinen Anstieg der

Abbildung 6.71

Vergleich der Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{Pb}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}\text{Te}$ mit und ohne Ti-Dotierung



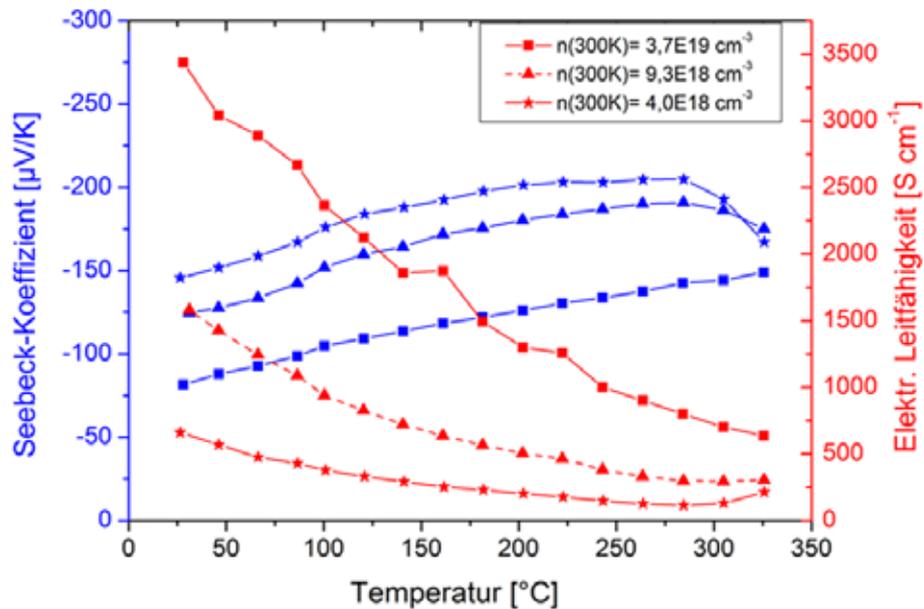
elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Bei den Ti-dotierten $\text{Pb}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}\text{Te}$ -Schichten (gefüllte Symbole) ist der Seebeck-Koeffizient über den gesamten Temperaturbereich negativ (\rightarrow Elektronenleitung) und verändert sich nur wenig mit der Temperatur. Die elektrische Leitfähigkeit der dotierten Schichten ist zudem deutlich höher als die der undotierten Schichten. Der Unterschied in der Leitfähigkeit der beiden Proben rührt von einer unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentration her. An der Ti-dotierten Schicht mit geringerer Te-Flussrate wurde mittels Hall-Effekt Messungen eine höhere Ladungsträgerkonzentration von $5,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im Unterschied zu $3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für die Probe mit niedriger Flussrate gemessen. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten dieser dotierten Proben sind fast gleich

($1172 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $1136 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), was auf eine gleich gute Kristallinität hindeutet.

Der temperaturabhängige Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten von dotierten $\text{Pb}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}\text{Te}$ -Schichten mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen sind in Abbildung 6.72 dargestellt. Wie erwartet, zeigen die Proben entsprechend der Ladungsträgerkonzentration eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit und eine entsprechende Abnahme des Seebeck-Koeffizienten. Mit steigender Temperatur ist die übliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und Zunahme des Seebeck-Koeffizienten festzustellen (vergleiche Kapitel 0). Somit verhalten sich die elektrischen Eigenschaften dieser Schichten entsprechend dem n-leitenden PbTe.

Abbildung 6.72

Vergleich von Ti-dotierten $\text{Pb}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}\text{Te}$ -Schichten mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen

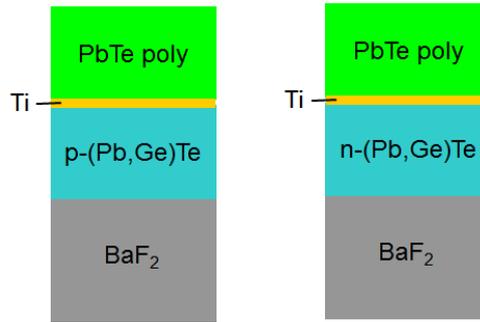


6.5 Diffusionsuntersuchungen

Aus den Untersuchungen an Ti-dotierten chalkogenreichen und -armen $(\text{Pb,Ge})\text{Te}$ -Schichten wurde geschlossen, dass Ti auf dem Kationengitterplatz eingebaut wird (Kapitel 6.5). Um diesen Befund zu bestätigen, sollten Diffusionsuntersuchungen durchgeführt werden. Da Atome entsprechend ihres Einbaus in das Kristallgitter als Anion oder Kation nur über freie Anionen- bzw. Kationengitterplätze diffundieren, gilt dies als sichere Beweismethode zur Klarstellung des Einbaus von Dotierstoffen. Daher wurden Diffusionsschichten nach dem Schema in Abbildung 6.73 gewachsen. Auf dem einkristallinen BaF_2 -Substrat wurden chalkogenreiche (p-Typ) und -arme (n-Typ) $(\text{Pb,Ge})\text{Te}$ -Schichten mit nominell 3 at% Germanium wie in Kapitel 6.3 hergestellt.

Abbildung 6.73

Schematische Querschnittszeichnung der Diffusionsschichten

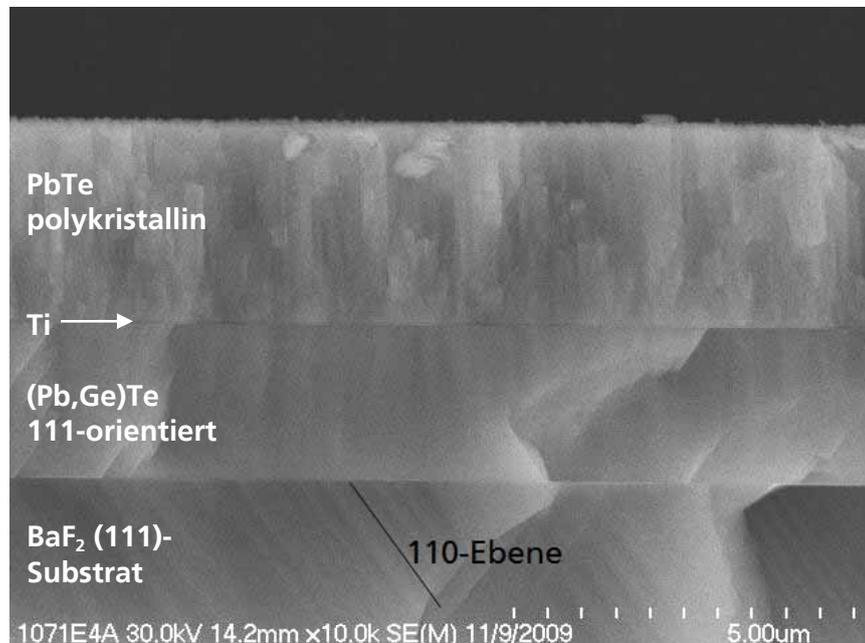


Darauf wurde bei „kalter“ Substrattemperatur von ~ 300 K eine ca. 20 nm dünne Schicht aus Titan abgeschieden. Durch die gewählte Substrattemperatur von ~ 300 K soll vermieden werden, dass bereits während des Herstellungsprozesses eine signifikante Diffusion stattfindet. Gefolgt wird diese Ti-Schicht von einer reinen PbTe-Schicht. Es ist davon auszugehen, dass diese bei kalter Substrattemperatur und auf Ti abgeschiedene Schicht polykristallin aufwächst und keine Informationen hinsichtlich des Einbaus von Ti in PbTe liefern kann. Diese oberste PbTe-Schicht dient daher zielführend dem Schutz vor Oxidation und anderen Einflüssen, sowie der Vermeidung von Verspannungen oder dem Abplatzen der Schicht.

Anhand einer REM-Aufnahme der Bruchkante einer solchen Probe ist der Schichtaufbau gut zu erkennen (Abbildung 6.74). Es ist eine homogene

Abbildung 6.74

REM-Aufnahme des Schichtaufbaus (Bruchkante) der Diffusionsschichten im abgeschiedenen Zustand



(Pb,Ge)Te-Schicht oberhalb des BaF_2 -Substrates zu erkennen. Darüber ist ein schmaler Streifen aus Ti gefolgt von einer Schicht mit einem deutlich anderen Bruchbild zu erkennen. Dieses Bruchbild ist typisch für polykristalline (PbTe-)

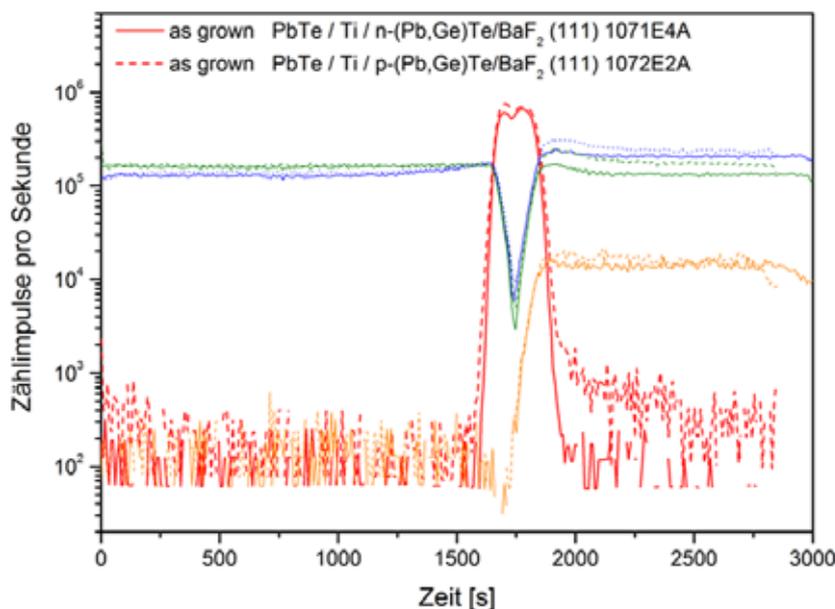
Schichten. Zudem ist ersichtlich, dass die Rauigkeit der Schicht gering ist, was für eine präzise SIMS-Analyse notwendig ist, da ansonsten durch die Rauigkeit die zu untersuchenden Grenzflächen verschwimmen würden.

Die Diffusionsschichten mit chalkogenreicher und -armer (Pb,Ge)Te-Schicht wurden unter reiner Stickstoffatmosphäre für je 4 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C) ausgelagert (getempert). Das Tiefenprofil der Ti-Verteilung wurde anschließend mittels SIMS-Untersuchungen analysiert. Im Folgenden sind die Tiefenprofile der bei einer Temperatur für je vier Stunden getemperten chalkogenarmen und -reichen Schichten für einen einfacheren Vergleich gemeinsam dargestellt. In Abbildung 6.75 sind die Tiefenprofile der Elemente Pb (blau), Te (grün), Ti (rot) und Ge (orange) von unbehandelten chalkogenarmen (durchgezogene Linien) und chalkogenreichen Proben (gestrichelte Linien) gegen die Abtragszeit (Sputterzeit) aufgetragen¹⁴. Sehr deutlich ist die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung mittels MBE zu erkennen. Zudem ist ein deutlicher Abfall der Pb- und Te-Zählrate nach einer Abtragszeit von 1600 s festzustellen, der mit einem gleichzeitigen steilen Anstieg der Ti-Zählimpulse verbunden ist. Dies stellt somit die Grenze zwischen polykristalliner PbTe und Ti-Schicht dar. Nach ca. 1850 s nimmt die

Abbildung 6.75

SIMS-Tiefenprofile von ungetemperten Schichtaufbauten mit chalkogenarmer (durchgezogene Linie) und chalkogenreicher (gestrichelte Linie) (Pb,Ge)Te-Schicht aufgetragen gegen die Abtragszeit.

Pb: blau
Te: grün
Ti: rot
Ge: orange



Ti-Zählrate ab und die Zählraten von Pb, Te und Ge steigen gleichmäßig an. Dies ist somit die Grenzfläche zwischen Ti und (Pb,Ge)Te. Dass diese Grenzen

¹⁴ Eine Umrechnung der Abtragszeit (Sputterzeit) in eine Schichttiefe ist zwar auch ohne Kenntnis der Sputterrate möglich (in dem die Schichtdicken aus den REM-Untersuchungen verwendet werden) bringt aber keinen wesentlichen Informationsgewinn und wird daher nicht durchgeführt.

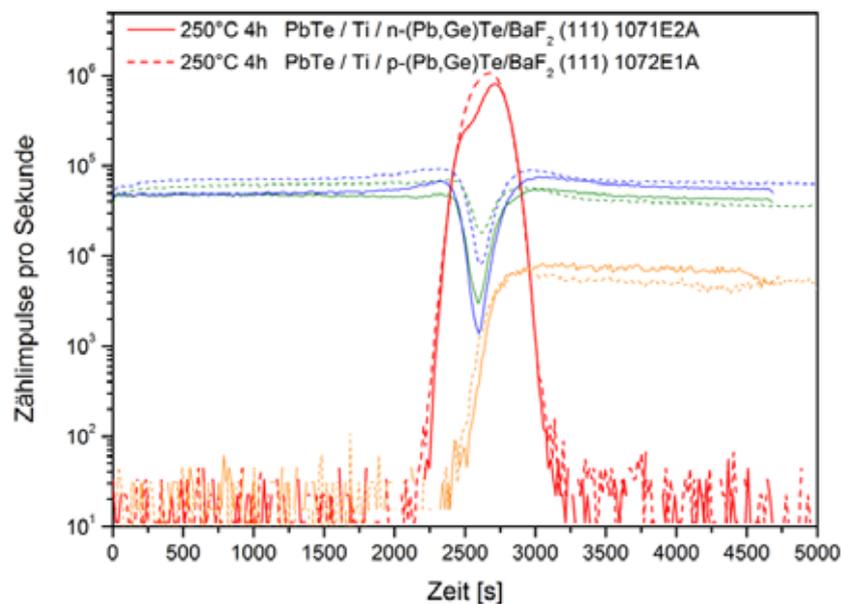
nicht ideal senkrecht verlaufen, liegt im Wesentlichen an der Abtragsmethode, da bei dem Sputterprozess auch eine seitliche Abtragung am Sputterkrater stattfindet. Da dies eine methodisch bedingte Ursache hat, sollte diese Verschmierung bei allen Tiefenprofilen in erster Näherung gleich sein.

Bei einem Vergleich der Tiefenprofile der Proben, die bei 250 °C in einer Stickstoffatmosphäre für vier Stunden ausgelagert wurden (siehe Abbildung 6.76), ist kein Unterschied zwischen dem Verlauf der Grenzen zwischen Ti-Schicht und der chalkogenreichen bzw. -armen (Pb,Ge)Te-Schicht zu erkennen.

Abbildung 6.76

SIMS-Tiefenprofile von 4 h lang bei 250 °C getemperten Schichtaufbauten mit chalkogenarmer (durchgezogene Linie) und chalkogenreicher (gestrichelte Linie) (Pb,Ge)Te-Schicht aufgetragen gegen die Abtragszeit.

Pb: blau
Te: grün
Ti: rot
Ge: orange



Die Tiefenprofile der bei 300 °C für 4 Stunden unter Stickstoffatmosphäre ausgelagerten Proben in Abbildung 6.77 sehen denen bei 250 °C sehr ähnlich aus. Lediglich ist ein kleiner Unterschied im Verlauf des Tiefenprofils von Te zu bemerken, der nicht dem Verlauf des Tiefenprofils von Pb entspricht (Abbildung 6.78), was bei der ungetemperten Probe und weitestgehend bei den bei 250 °C getemperten Proben der Fall ist. Es ist in dem Ausschnitt mit linearer Auftragung der Zählrate die Anreicherung an Te in der Ti-Schicht festzustellen. Zudem ist die Te-Zählrate innerhalb der Ti-Schicht der Te-reicheren Probe etwas höher, was dem Mehrangebot an Tellur Rechnung tragen würde. Dies kann aber auch ein Trugschluss sein, da die Zählraten nicht normiert sind, wohingegen bei dieser Messung die Te-Zählraten in den anderen Bereichen sehr gut übereinstimmen. Nichtsdestotrotz kann geschlussfolgert werden, dass Tellur aus der Verbindung (Pb,Ge)Te in die Titan-Schicht diffundiert.

Abbildung 6.77

SIMS-Tiefenprofile von 4 h lang bei 300 °C getemperten Schichtaufbauten mit chalkogenarmer (durchgezogene Linie) und chalkogenreicher (gestrichelte Linie) (Pb,Ge)Te-Schicht aufgetragen gegen die Abtragszeit.

Pb: blau
 Te: grün
 Ti: rot
 Ge: orange

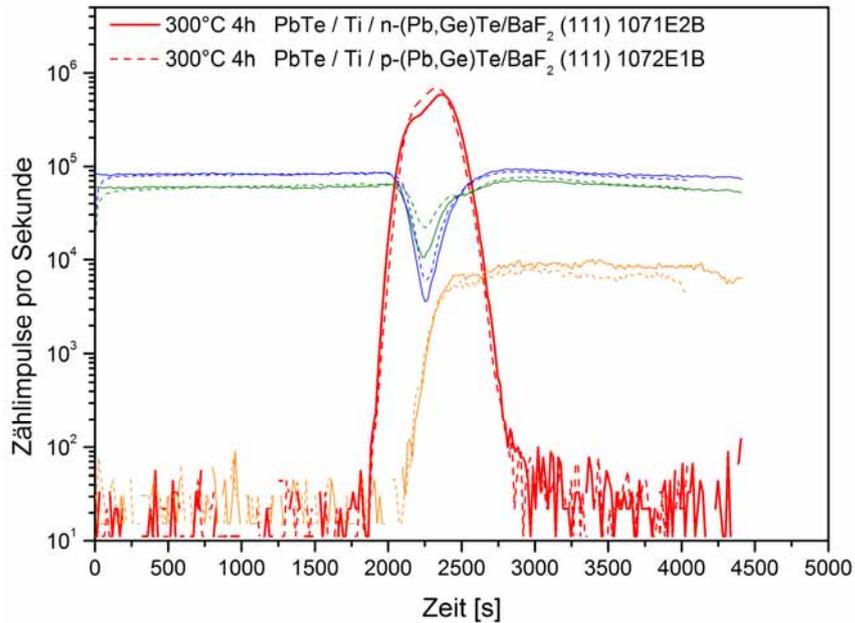
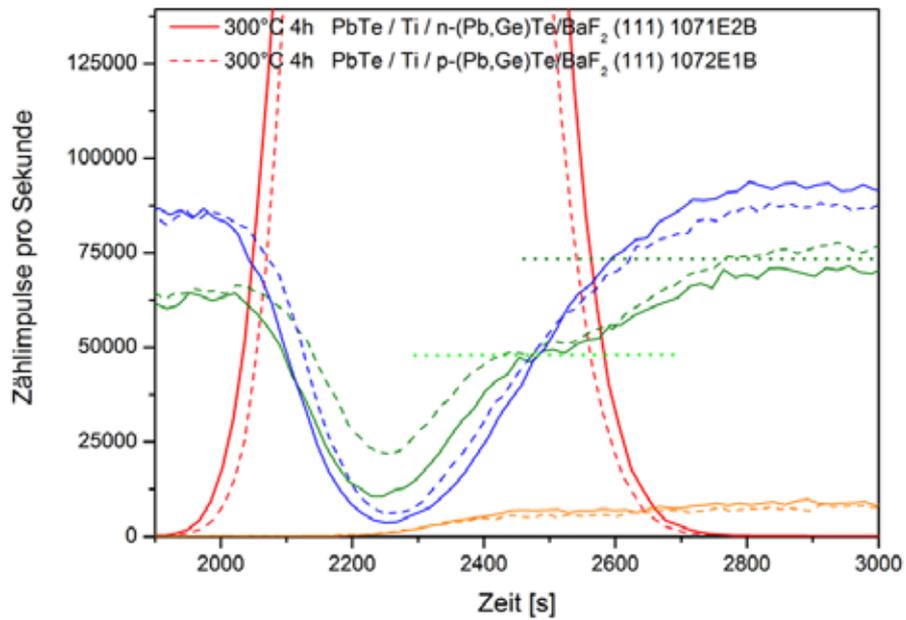


Abbildung 6.78

Ausschnitt aus Abbildung 6.77 (SIMS-Tiefenprofilen von 4h lang bei 300°C getemperten Schichtaufbauten mit chalkogenarmer (durchgezogene Linie) und chalkogenreicher (gestrichelte Linie) (Pb,Ge)Te Schicht)

Pb: blau
 Te: grün
 Ti: rot
 Ge: orange



Da sich in diesem Bereich ein fast lineares Te-Plateau einstellt (hellgrün gepunktete Linie in Abbildung 6.78), wie dies sonst nur bei Verbindungen wie (Pb,Ge)Te (dunkelgrün gepunktete Linie) der Fall ist, liegt die Vermutung nahe, dass sich eine $TiTe_x$ -Verbindung gebildet hat.

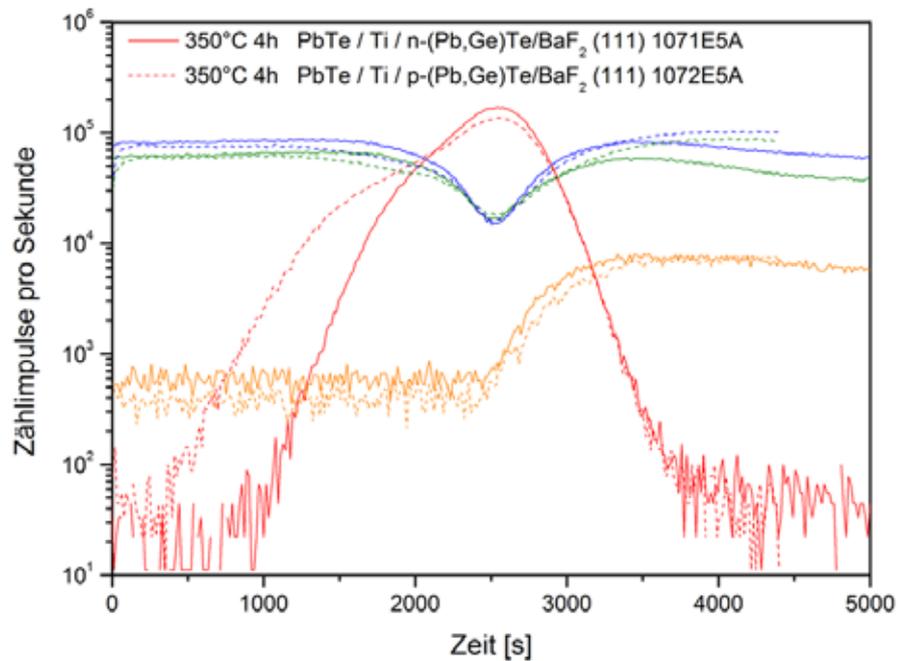
Bei den bei 350°C für vier Stunden unter Stickstoffatmosphäre getemperten Proben sehen die Tiefenprofile deutlich anders aus (Abbildung 6.79). Die Diffusion von Tellur in die Titan-Schicht und Ausbildung eines Plateaus ist nicht zu erkennen. Dafür ist Titan sehr deutlich in das polykristalline PbTe diffundiert. Dies wird als eine Diffusion entlang von Korngrenzen

interpretiert. Die Diffusion von Ti in die einkristalline (Pb,Ge)Te-Schicht ist ebenfalls deutlich stärker ausgeprägt als bei der Temperung bei 300 °C, wobei kein Unterschied zwischen der chalkogenarmen und -reichen (Pb,Ge)Te-Schicht erkennbar ist.

Abbildung 6.79

SIMS-Tiefenprofile von 4 h lang bei 350 °C getemperten Schichtaufbauten mit chalkogenarmer (durchgezogene Linie) und chalkogenreicher (gestrichelte Linie) (Pb,Ge)Te- Schicht aufgetragen gegen die Abtragszeit.

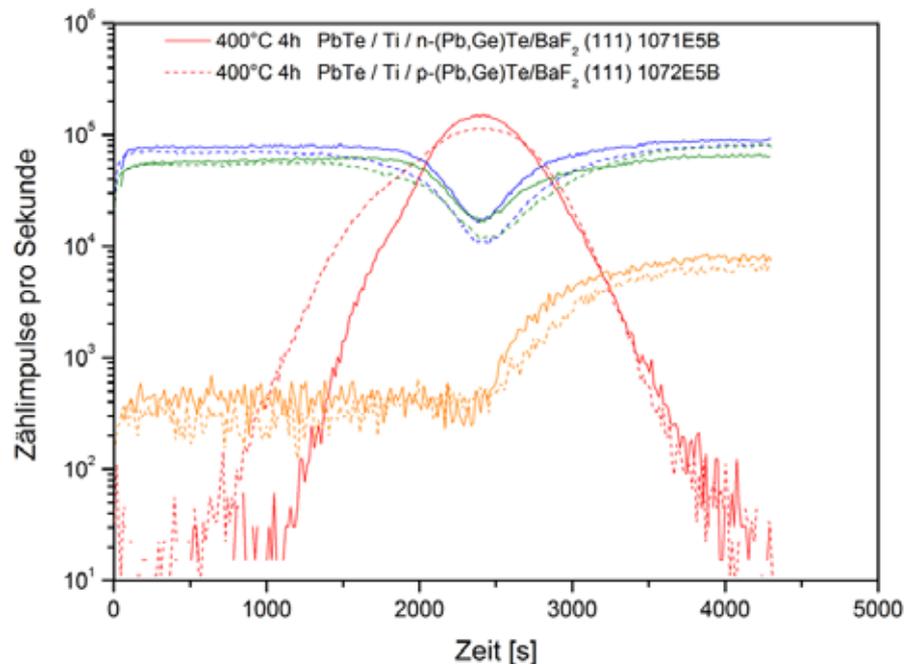
Pb: blau
Te: grün
Ti: rot
Ge: orange



Die Tiefenprofile der bei 400 °C für vier Stunden getemperten Proben (Abbildung 6.79) ähneln denen der bei 350 °C getemperten Probe sehr. Es ist

Abbildung 6.80

SIMS-Tiefenprofile von 4 h lang bei 400 °C getemperten Schichtaufbauten mit Chalkogenarmer und -reicher (Pb,Ge)Te- Schicht



eine deutliche Ti-Diffusion in den polykristallinen Bereich zu erkennen, wobei die Diffusionstiefe in unerwarteter Weise kleiner ausfällt, als bei der bei einer geringeren Temperatur von 350 °C getemperten Probe. Dieser Befund konnte bisher nicht erklärt werden. Die Diffusion an der Grenze zwischen Ti und der einkristallinen (Pb,Ge)Te-Schicht sieht für die Temperaturen bei 350 °C und 400 °C fast identisch aus. Ebenfalls ist kein Unterschied zwischen der chalkogenarmen und -reichen (Pb,Ge)Te-Schicht festzustellen.

Fasst man die bei diesen Diffusionsuntersuchungen erhaltenen Informationen zusammen, so ist offensichtlich, dass sich die Tiefenprofile der bei 250 °C und 300 °C für je vier Stunden getemperten Proben sehr ähnlich sind. Ebenfalls unterscheiden sich die Tiefenprofile der bei 350 °C und 400 °C für vier Stunden getemperten Proben kaum. Demzufolge ist eine Interpretation hinsichtlich einer Diffusion durch Wanderung über Leerstellen oder Zwischengitterplätze höchst spekulativ, da man in diesem Fall einen temperaturabhängigen Verlauf beobachten würde. Dahingegen diffundiert bei der Temperatur bei 300 °C Tellur aus der einkristallinen (Pb,Ge)Te-Schicht in die Ti-Schicht. Um die Ursache für die unerwarteten Tiefenprofile besser zu verstehen, wurden Röntgen-Diffraktogramme von den getemperten Proben aufgenommen. In Abbildung 6.81 und Abbildung 6.82 sind die $\Theta/2\Theta$ -Scans der Diffusionsschichten mit chalkogenarmer bzw. -reicher (Pb,Ge)Te-Schicht abgebildet. Bei den Diffraktogrammen der Proben, die bei 250 °C und 300 °C getempert wurden, sind deutlich Pb-Reflexe mit 111-Textur zu erkennen (rote Kreise). Ansonsten ist schwach der 511-Reflex von Blei ersichtlich. Das lässt auf Grund der deutlichen Vorzugsorientierung des Blei vermuten, dass bei diesen Proben das Tellur aus der einkristallinen (111)-orientierten (Pb,Ge)Te-Schicht ausdiffundiert und Blei-Ausscheidungen mit 111 Texturierung zurücklassen. Dies stimmt mit dem Befund der SIMS-Untersuchungen überein, bei denen beobachtet wurde, dass Tellur in die Ti-Schicht aus der (Pb,Ge)Te-Schicht diffundiert. Möglicherweise findet eine einfache chemische Umsetzung von $x\text{PbTe} + \text{Ti} \rightarrow x\text{Pb} + \text{TiTe}_x$ an den Grenzflächen statt. Ein ähnliches Verhalten von Titan und Tellur wurde bei Diffusionsuntersuchungen an dem Phasenwechsel-Speichermaterial $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ mit einer Ti-Schicht beobachtet (Alberici, Zonca, & Pashmakov, 2004). Dabei ist Tellur aus $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ zum Ti diffundiert, so dass eine Schicht aus fast reinem Ge und Sb zurückblieb. Es wurde aus den Tiefenprofilen gefolgert, dass sich TiTe_x -Verbindungen, vorzugsweise TiTe_2 , gebildet hat und Titan ein besonders guter Tellur-Getter (Fangstoff) ist.

Abbildung 6.81

$\Theta/2\Theta$ -Scan ($\text{CuK}\alpha_1$; curved Ge 111 Monochromator) der getemperten Diffusionsschichten mit chalcogenarmer (Pb,Ge)Te-Schicht

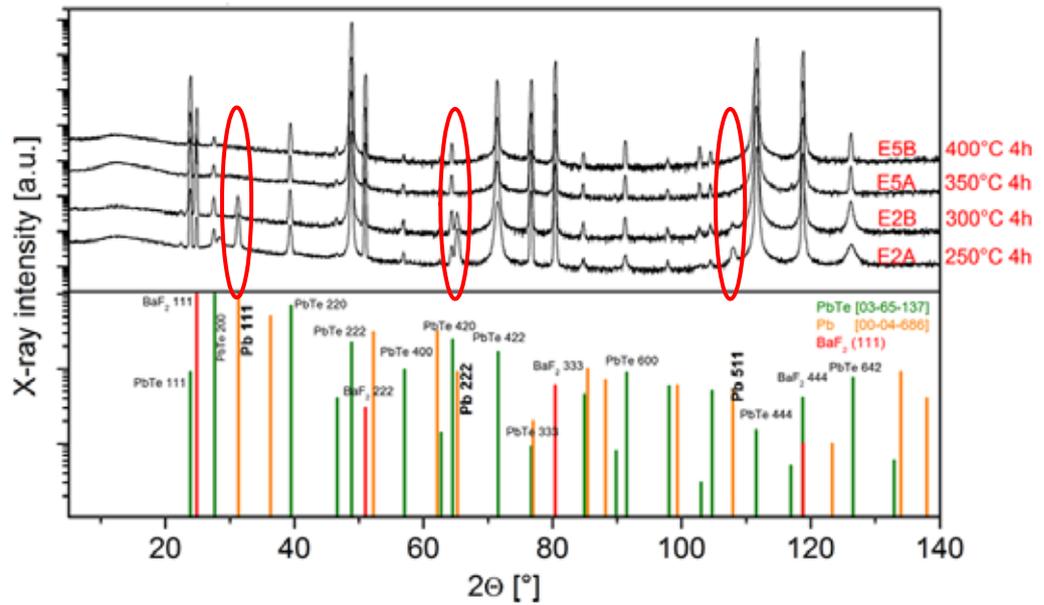
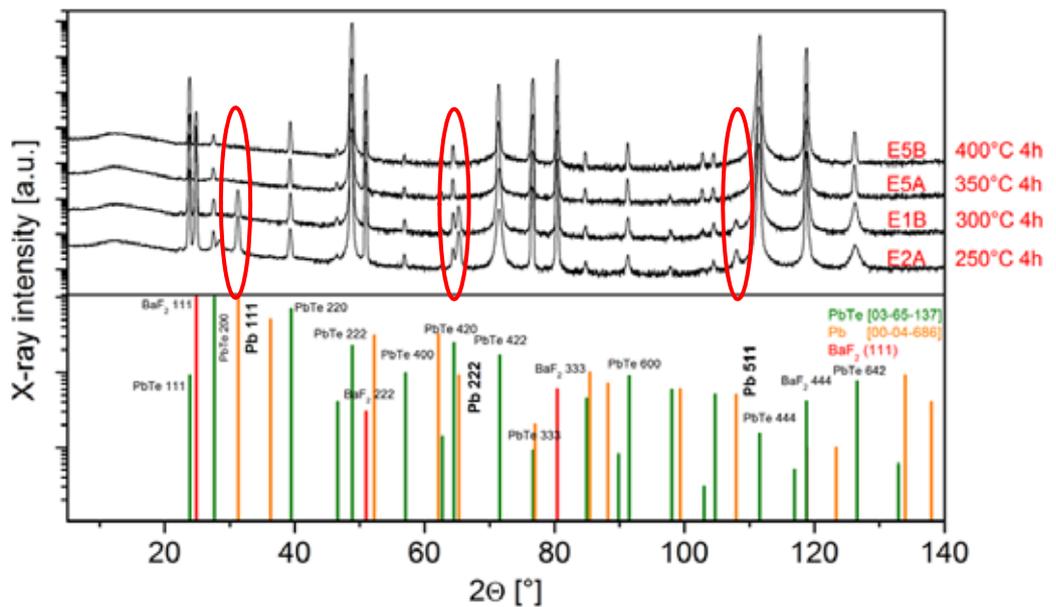


Abbildung 6.82

$\Theta/2\Theta$ -Scan ($\text{CuK}\alpha_1$; curved Ge 111 Monochromator) der getemperten Diffusionsschichten mit chalcogenreicher (Pb,Ge)Te-Schicht



Bei den Proben, die bei höheren Temperaturen (350 °C und 400 °C) ausgelagert wurden, sind die Blei-Reflexe nicht zu erkennen. Da diese Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Blei liegen, stimmt die Chemie und es ist anzunehmen, dass nach dem Abkühlen die ungebundenen Blei-Atome amorph in der Schicht vorliegen und daher keine Pb-Reflexe zu sehen sind. Vermutlich ist dieser Schmelzvorgang mit dafür verantwortlich, dass die Tiefenprofile dieser bei höheren Temperaturen ausgelagerten Proben sich deutlich von denen der Proben mit niedrigerer Temperatur unterscheiden.

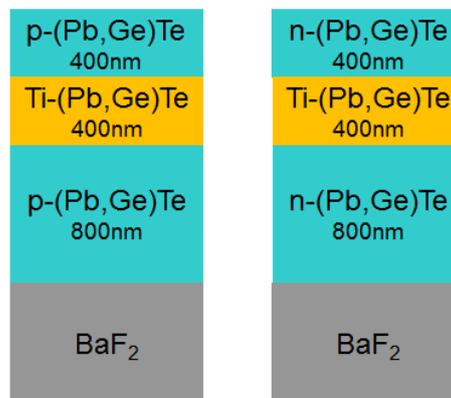
Nach diesem Befund ist klar, dass durch die Diffusionsuntersuchung an diesen Schichten keine Hinweise für den Einbau von Ti in PbTe gewonnen

werden können. Es stellt sich damit eher die Frage, ob Ti stabil in das PbTe Gitter eingebaut wird, oder ob es bereits in kleinen Mengen als Dotierstoffkonzentration das Tellur aus der Verbindung entzieht. Auf diese Fragestellung wird zu einem späteren Zeitpunkt noch genauer eingegangen.

Da eine reine Titan-Schicht, wie beobachtet, der (Pb,Ge)Te-Verbindung Tellur entzieht, wurde ein neues Konzept entworfen, um den Einbau des Titans in das PbTe-Wirtsgitter durch Diffusionsuntersuchungen zu klären. Die neuen Mehrschichten bestehen aus einkristallem, chalkogenreichen bzw. -armen (Pb,Ge)Te mit nominell 3 at% Ge, wobei zuerst eine 800 nm dicke Schicht aus nicht fremddotierten (Pb,Ge)Te-Schicht gefolgt von einer Ti-dotierten (Pb,Ge)Te-Schicht (400 nm) und einer weiteren nicht fremddotierten (Pb,Ge)Te-Schicht (400 nm) gewachsen wird (siehe Abbildung 6.83). Damit wird ein eindeutiger Ti-Konzentrationsgradient definiert worden, so dass aus der mittleren Ti-dotierten Schicht nur Ti in die darüber- und

Abbildung 6.83

Schematische Querschnittszeichnung der Diffusionsschichten



darunterliegende unnotierte Schicht diffundieren kann. Da diese Proben bei einer Substrattemperatur von 350 °C hergestellt wurden, ist damit zu rechnen, dass bereits beim Wachstum eine Diffusion stattfindet. Dabei wurden die Schichtdicken so gewählt, dass an der unteren Grenze die Zeit für die Diffusion doppelt so lange wie an der oberen Grenze ist, damit eine Auswertung vereinfacht wird.

In Abbildung 6.84 und Abbildung 6.85 sind die Ti-Zählraten der unbehandelten und der getemperten chalkogenarmer bzw. -reicher Schichten zu sehen. Die Ti-Tiefenprofile der unbehandelten Proben sind schwarz dargestellt. Zwischen ca. 200 und 400 Sekunden der Abtragszeit ist eine deutliche Erhöhung des Ti-Signals Proben zu beobachten. Der Anstieg zu diesem Plateau gestaltet sich zwischen der chalkogenreichen bzw. -armen Schicht unterschiedlich. Während bei der chalkogenarmen Schicht ein fast idealer senkrechter Anstieg des Ti-Signals festzustellen ist (Abbildung 6.84),

Abbildung 6.84

Ti-Zählraten von SIMS-Tiefenprofilen von getemperten Schichtaufbauten mit chalkogenarmer (Pb,Ge)Te-Schicht

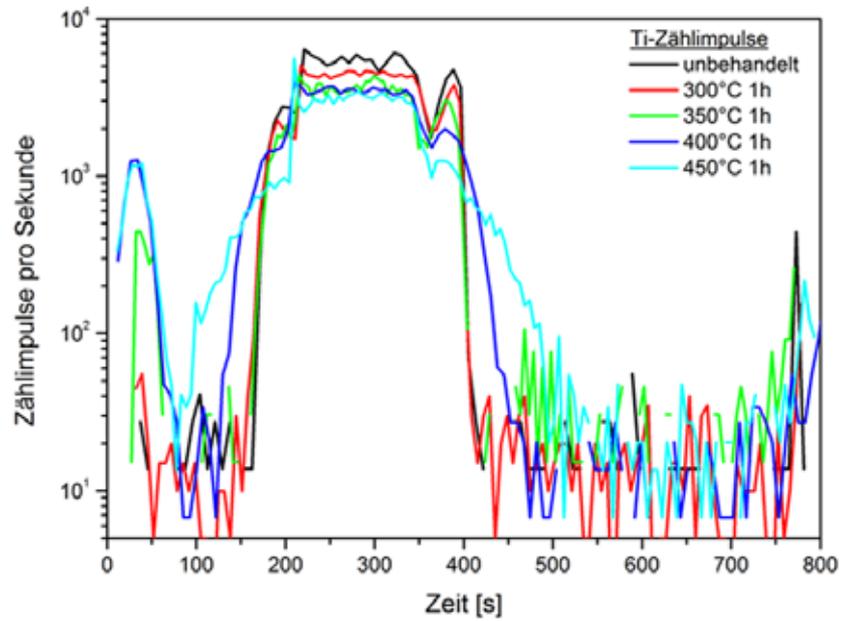
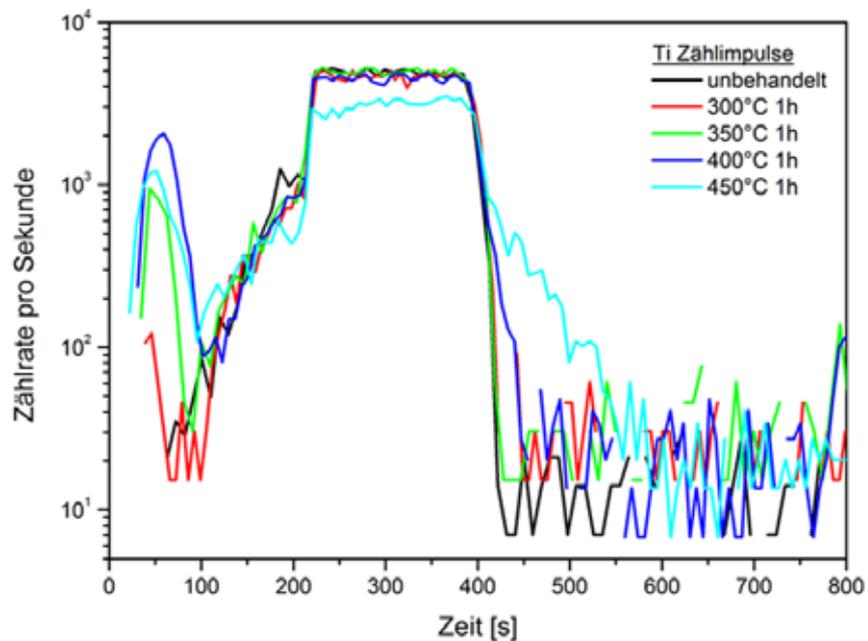


Abbildung 6.85

Ti-Zählraten von SIMS-Tiefenprofilen von getemperten Schichtaufbauten mit chalkogenreicher (Pb,Ge)Te Schicht



steigt die Ti-Zählrate bei der chalkogenreichen Probe wesentlich flacher an (Abbildung 6.85). Da der Abfall nach ca. 400 Sekunden bei beiden Proben fast ideal senkrecht ist, können für den unterschiedlichen Anstieg unterschiedliche Leerstellendiffusionsmechanismen nicht ausschlaggebend zu sein. Ein weiteres Indiz dafür ist, dass sich durch die Temperaturbehandlungen bei 250°C, 300°C, 350°C und 400°C für je eine Stunde unter Stickstoffatmosphäre der flache Anstieg sich nicht verändert

(Abbildung 6.85), wohingegen der Anstieg bei den chalkogenarmen Schichten sich verändert (Abbildung 6.84).

Die Untersuchung der Ti-Diffusion in chalkogenreichen und -armen (Pb,Ge)Te kann an der anderen Grenzfläche mit den fast idealen Profilen erfolgen. Es ist ersichtlich, dass nach den Temperungen bei 300 °C (rot) und 350 °C (grün) sich die Ti-Profile nicht von der unbehandelten Probe (schwarz) unterscheiden unabhängig vom Chalkogenanteil. Erst durch die Temperungen bei 400 °C (dunkelblau) und 450 °C (hellblau) tritt eine deutliche Verbreiterung auf wiederum unabhängig vom Chalkogenanteil auf. Dieses Verhalten gleicht sehr den Beobachtungen der ersten Diffusionsuntersuchungen. So liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der beobachteten Verbreiterung nicht um den Effekt der Leerstellendiffusion handelt, der auch einen Unterschied der Verbreiterung in Abhängigkeit des Chalkogenanteils mit sich bringen sollte. Es könnte sich um ähnliche Effekte wie bei der ersten Diffusionsuntersuchung handelt.

Erwähnenswert ist noch, dass die getemperten Proben eine deutliche Anreicherung an Ti an der Oberfläche (0-80 s) festzustellen ist. Möglicherweise entweichen Ti oder TiTe_x -Verbindungen aus der (Pb,Ge)Te-Schicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Diffusionsuntersuchungen keine Hinweise auf eine Leerstellendiffusion von Ti in chalkogenreichen und -armen (Pb,Ge)Te gefunden wurden. Es hat sich zudem gezeigt, dass Titan ein starker Tellur-Fänger ist und es sich wahrscheinlich bevorzugt TiTe_x -Verbindungen ausbilden, wie dies auch bei anderen chalkogen-basierten Materialien beobachtet wurde (Alberici, Zonca, & Pashmakov, 2004).

6.6 XPS-Untersuchungen

Zur Untersuchung des Einbaus von Titan in das Wirtsgitter von PbTe und der damit beobachteten Effekte wurden die Bindungsenergie und die chemische Zusammensetzung ausgewählter Proben mit unterschiedlichem Ti-Zellentemperaturen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Dabei werden die kinetischen Energien der durch die Anregung mittels Röntgenstrahlung emittierten Photo- und Augerelektronen gemessen. Aus der Energiebilanz

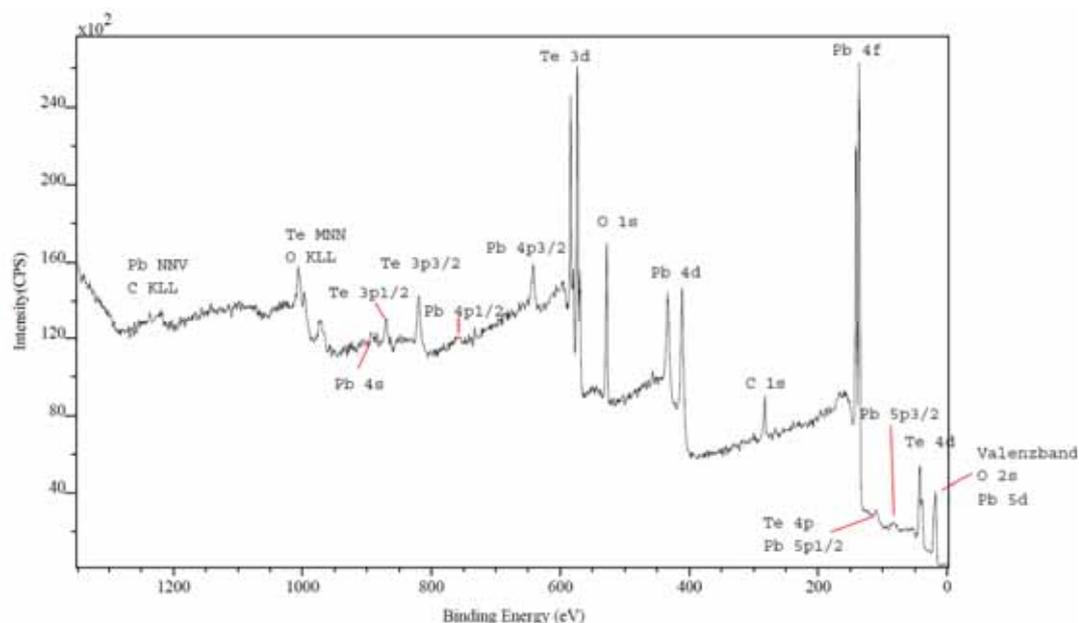
Gleichung 33

$$h\nu = E_B + E_{Kin} + e\Phi$$

($h\nu$ Photoenergie der anregenden Strahlung; E_B Bindungsenergie; $e\Phi$ Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Spektrometer; E_{kin} gemessene kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen) können qualitative und quantitative chemische Analysen fast aller Elemente sowie deren Bindungs-/Oxidationszustand bestimmt werden. Die Informationstiefe beträgt bei diesem Verfahren wenige Nanometer. Die für diese Arbeit ermittelten Spektren wurden mit dem Messsystem Axis Ultra der Firma Kratos Analytical mit monochromatisierter Al- K_{α} -Strahlung aufgenommen. Für die Übersichtsspektren bzw. für die Detailspektren wurde eine Passenergie von 160 eV und 40 eV verwendet. In Abbildung 6.86 ist das XPS-Spektrum der Oberfläche einer mit Titan dotierten PbTe-Probe mit Peak-Identifizierung dargestellt. Neben den Peaks von Blei und Tellur wurden an der Oberfläche auch Peaks von Sauerstoff und Kohlenstoff detektiert. Dass an der Oberfläche der Proben Sauerstoff und Kohlenstoff vorliegt war zu erwarten, da die Proben beim Herausnehmen aus der MBE-Anlage und beim Ablösen der Proben vom Substrathalter mit Luft und Kohlenstoff in Berührung kommen und Sauerstoff bekanntermaßen mit PbTe reagiert (Zyubina, Neudachina, Yashina, & Shtanov, 2005).

Abbildung 6.86

XPS-
Übersichtsspektrum
einer Ti-dotierten PbTe
Probe mit einer Ti-
Zellentemperatur von
1390 °C



Aus den aufgenommenen Spektren wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche analysiert (Tabelle 6-1). Es ist zu erkennen, dass die Elementanalyse der Proben im Wesentlichen der nominellen Zusammensetzung von $PbTeO_3$ mit 60 at% O, 20 at% Te und 20 at% Pb entspricht. Interessant ist, dass mit zunehmender Ti-Zellentemperatur $T(Ti)$

Tabelle 6-1

Chemische Zusammensetzung der Oberflächen von verschiedenen Ti-dotierter PbTe Proben entspricht PbTeO_3

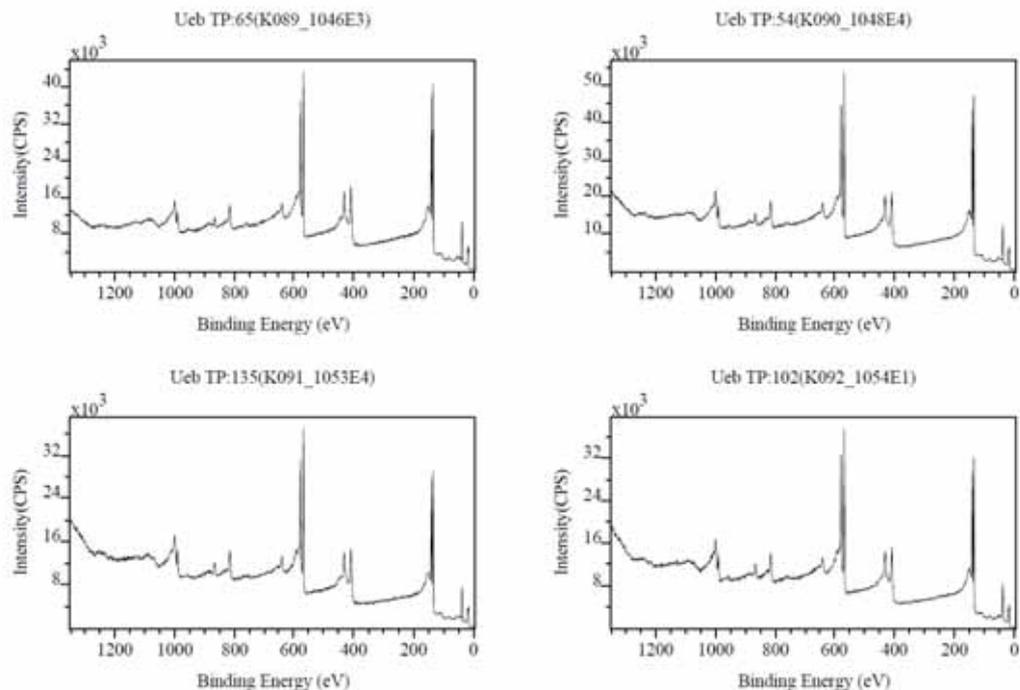
	T(Ti) [°C]	O [at%]	Te [at%]	Pb [at%]
1048E4	1340	57,4	21,2	23,0
1046E4	1390	58,0	20,2	20,8
1054E1	1470	60,9	17,2	21,7
1053E4	1500	63,2	14,7	22,1

auch der Sauerstoff-Anteil ansteigt. Entsprechend eines Befundes aus Berechnungen der Oberflächenoxidation an PbTe (Zyubina, Neudachina, Yashina, & Shtanov, 2005) könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass bei diesen Proben mit steigender Ti-Zellentemperatur der Anteil an Anionen-Leerstellen zunimmt. Dies würde darauf hindeuten, dass Ti auf dem Gitterplatz von Pb eingebaut wird und/oder dass sich mit zunehmender Ti-Zellentemperatur mehr Tellur, möglicherweise als eine TiTe_x -Verbindung, verflüchtigt.

Um die chemische Bindung und Zusammensetzung innerhalb der Probe zu untersuchen, wurde mittels Ar-Ionen die Probe abgetragen und Röntgenphotoelektronenspektren XPS aufgenommen (Abbildung 6.87).

Abbildung 6.87

XPS-Übersichtsspektren von PbTe Proben mit verschiedenen Ti-Dotierungen nach Abtragen der Oberfläche durch Ar-Ionen-Sputtern
 1046E3: T(Ti) = 1390 °C
 1048E4: T(Ti) = 1340 °C
 1053E4: T(Ti) = 1500 °C
 1054E1: T(Ti) = 1470 °C

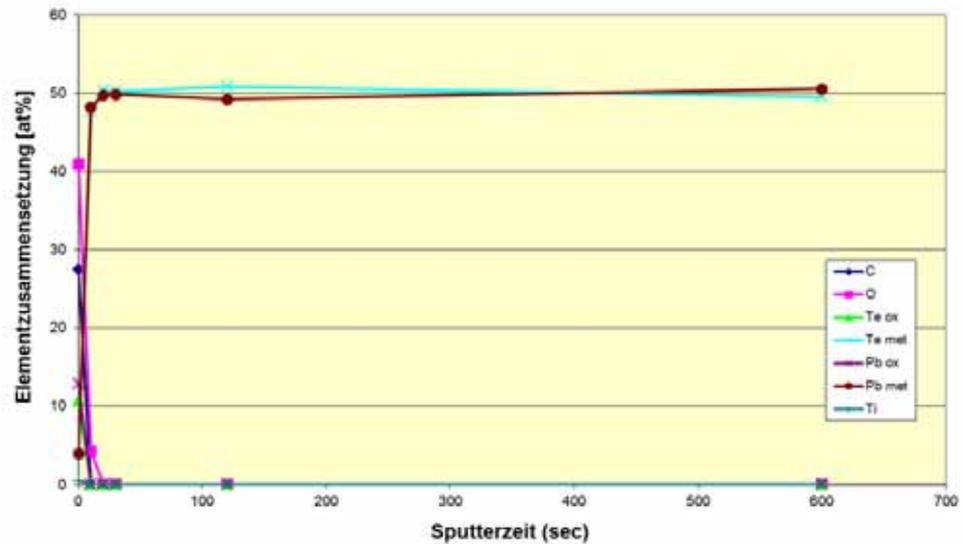


Es sind innerhalb der Probe nur die Te und Pb Peaks zu erkennen. Bei 530 eV bzw. bei 285 eV sind keine Peaks von Sauerstoff und Kohlenstoff ersichtlich, so dass die Kontamination mit diesen beiden Elementen erst nach dem Wachstumsprozess stattgefunden haben muss. Aus dem XPS-Tiefenprofil in Abbildung 6.88 ist zu erkennen, dass bereits nach kurzer Sputterzeit kein

Abbildung 6.88

XPS Tiefenprofil einer PbTe Probe mit Ti Dotierungen

1046E3: T(Ti) =1390 °C



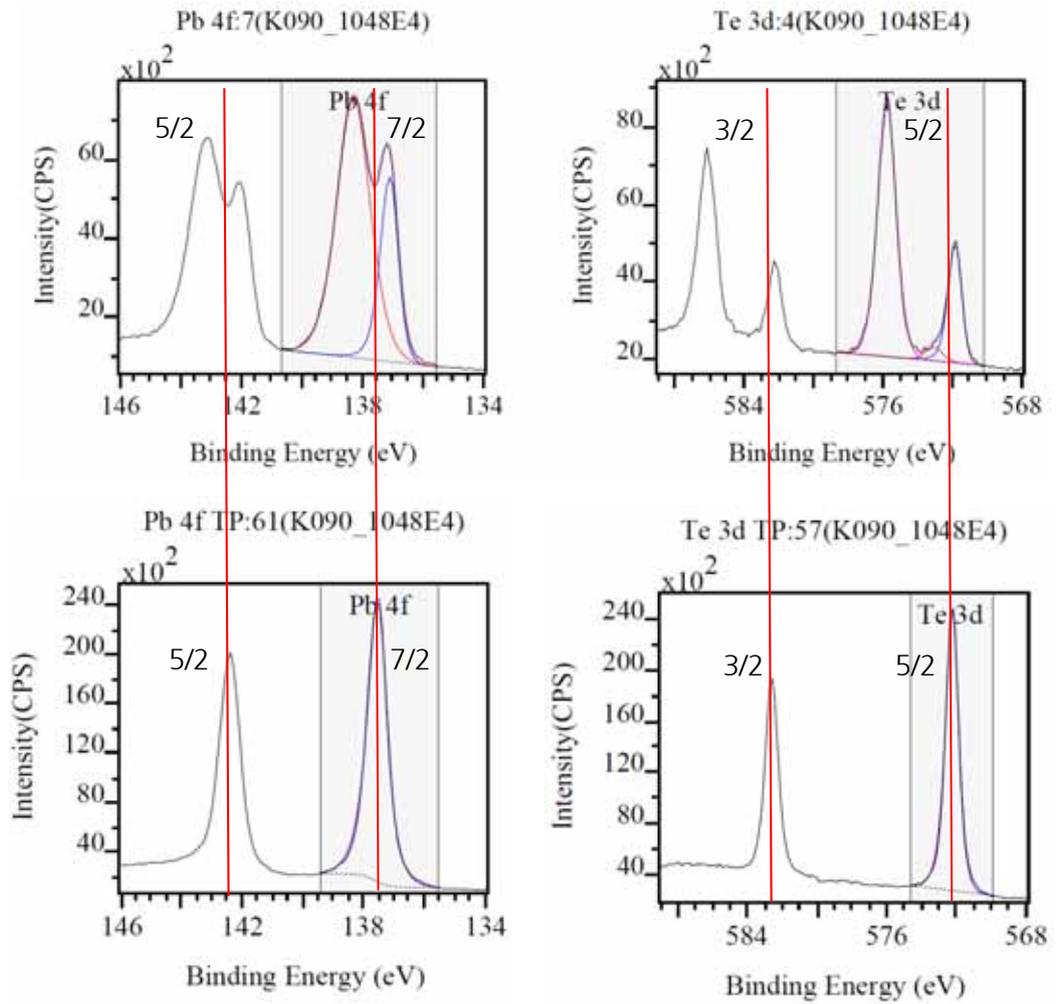
Sauerstoff und Kohlenstoff mehr detektiert wird und das erwartete Pb / Te Verhältnis von 1:1 gemessen wird.

In den XPS-Detailspektren kann die Veränderung der Bindungsenergien der Elektronen aus den Pb-4f und Te-3d Niveaus von PbTeO₃ an der Oberfläche (Abbildung 6.89 oben) und von PbTe im Inneren der Proben (Abbildung 6.89 unten) beobachtet werden. Bei der XPS-Analyse der Oberfläche (Abbildung 6.89 oben) sind die einzelnen Peaks der Energien der Niveaus Pb-4f 5/2, Pb-4f 7/2, Te-3d 3/2 und Te-3d 5/2 jeweils in einen metallisches Anteil (rechter Höcker) und oxydischen Anteil (linker Höcker) aufgespalten. Die Elektronen-Bindungsenergien der metallischen Peaks der Elektronenniveaus Pb-4f 5/2 bei 142eV und Pb-4f 7/2 bei 137eV sowie der Te-3d 3/2 bei 582eV und Te-3d 5/2 bei 572 eV entsprechen bis auf minimale Abweichungen bei Te den Literaturangaben (Pb-4f 5/2: 141,7 eV; Pb-4f 7/2: 136,9 eV; Te-3d 3/2: 583,4 eV; Te-3d 5/2: 573,0 eV entnommen aus (Lide, 2007).

Bei der XPS-Analyse im inneren der Schicht an PbTe (Abbildung 6.89 unten) wird keine Aufspaltung der einzelnen Peaks beobachtet. Es ist jeweils nur ein sehr schmaler Peak für die Niveaus Pb-4f 5/2, Pb-4f 7/2, Te-3d 3/2 und Te-3d 5/2 zu sehen, die zu etwas höheren Energien hinsichtlich des metallischen Peaks verschoben ist.

Abbildung 6.89

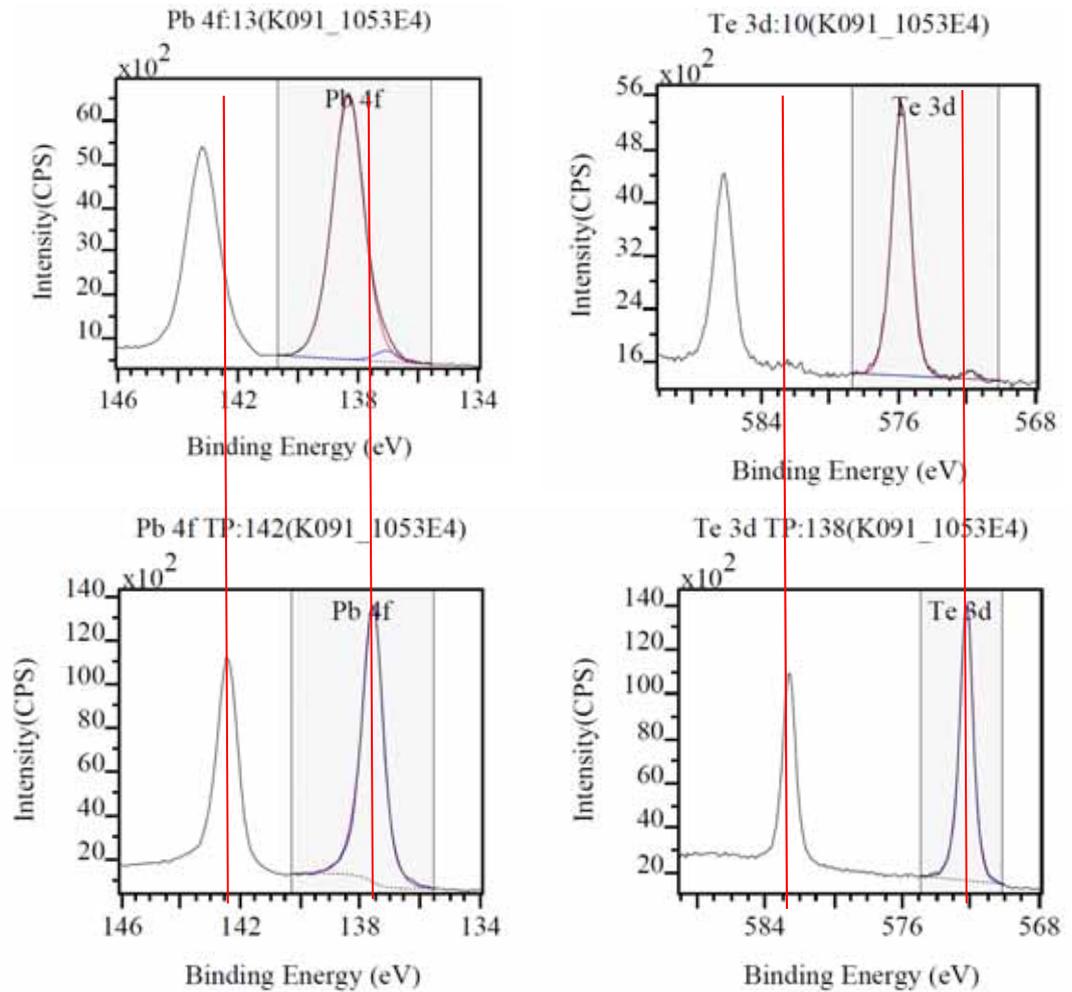
XPS-Detailspektrum von Pb_{4f} und Te_{3d} einer PbTe-Probe mit geringem Ti Anteil (T(Ti)=1340 °C) an der Oberfläche (oben) bzw. nach 600 s Sputtern (unten)



Bei dem Detailspektrum einer mit hoher Ti-Zellentemperatur von T(Ti)=1500 °C gewachsenen PbTe-Schicht (Abbildung 6.90 unten) konnte kein Einfluss von Titan auf die Bindungsenergien von Pb und Te im Schichtinneren festgestellt werden. Jedoch an der Schichtoberfläche (Abbildung 6.90 oben) ist fast ausschließlich der oxydische Teil der Peaks zu sehen.

Abbildung 6.90

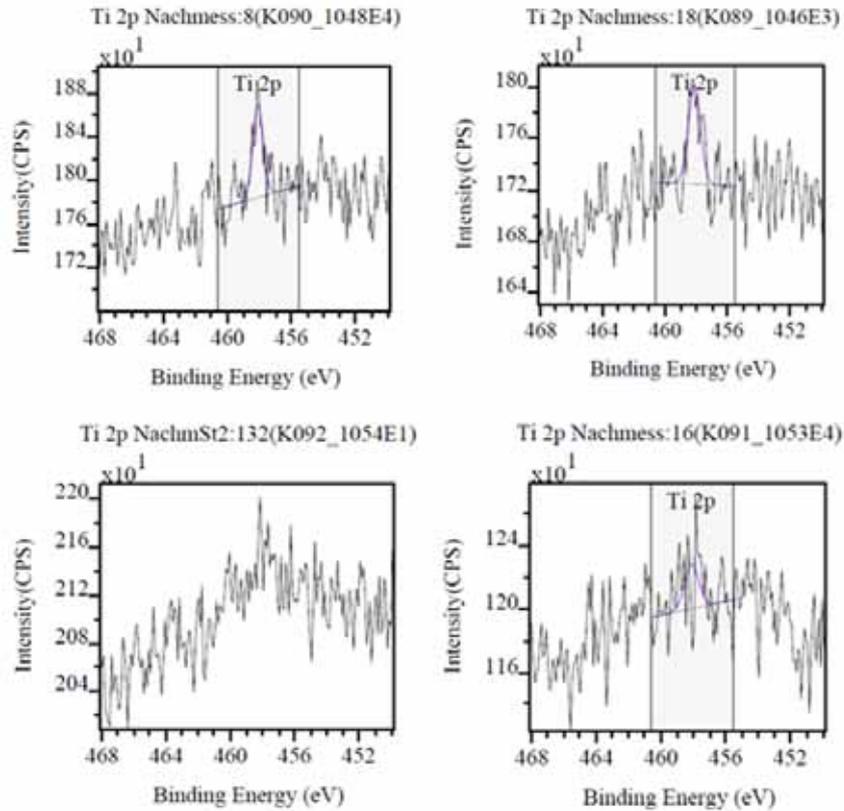
XPS-Detailspektrum von Pb_{4f} und Te_{3d} einer PbTe-Probe mit hohem Ti Anteil (T(Ti)=1500 °C) an der Oberfläche (oben) bzw. nach 600 s Sputtern



In Abbildung 6.91 sind Detailspektren des Bereichs von 450 eV bis 468 eV, in dem die Bindungsenergien von der Ti 2p Niveaus liegen, von vier PbTe Proben mit unterschiedlichen Ti-Dotierungen dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass das Signal-Rausch-Verhältnis zu gering für eine Auswertung ist (Auflösungsgrenze für Ti liegt bei 0,2at%).

Abbildung 6.91

XPS-Detailspektren von PbTe Proben mit verschiedenen Ti-Dotierungen nach Abtragen der Oberfläche durch Ar-Ionen-Sputtern
 1048E4: T(Ti) =1340 °C
 1046E3: T(Ti) =1390 °C
 1054E1: T(Ti) =1470 °C
 1053E4: T(Ti) =1500 °C



6.7 Ti-dotierte PbTe/(Pb,Ge)Te Übergitter

Hinsichtlich einer thermoelektrischen Optimierung steht neben der Optimierung der Ladungsträgerkonzentration noch die Möglichkeit der Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch Nanostrukturierung zur Verfügung. Bei der Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften mittels Nanostrukturierung ist der wesentliche Effekt, den Phononen-Transport (Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit κ_{ph}) stärker zu stören als den Elektronentransport (ausgedrückt in der Beweglichkeit der Ladungsträger μ), wie dies an Gleichung 17 durch eine einfache Umformung zu sehen ist:

Gleichung 34

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}} = \frac{\alpha^2 \cdot e_0 \cdot n}{\kappa_{el}} \cdot \frac{\mu}{\kappa_{ph}}$$

Daher muss hinsichtlich einer thermoelektrischen Optimierung versucht werden, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger möglichst hoch ist, obwohl diese durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten der einzelnen Lagen der

Übergitterstruktur negativ beeinflusst werden kann. Dies kann erreicht werden, wenn ein möglichst kleiner Unterschied in der Zusammensetzung der Übergitterstrukturen verwendet wird und trotzdem noch eine strukturelle Übergitterstruktur erkennbar ist, die dazu führt, dass dadurch die Gitterwärmeleitfähigkeit reduziert wird. Die Übergitterstruktur muss im Bereich der freien Weglänge der Phononen liegen, damit die Gitterwärmeleitfähigkeit reduziert wird (Cahill, et al., 2003). Aus einer einfachen Abschätzung der mittleren freien Weglänge l_{ph} von Phononen gemäß dem kinetischen Transportmodells

Gleichung 35

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} \cdot c_v \cdot \rho \cdot l_{ph} \cdot \langle v \rangle ,$$

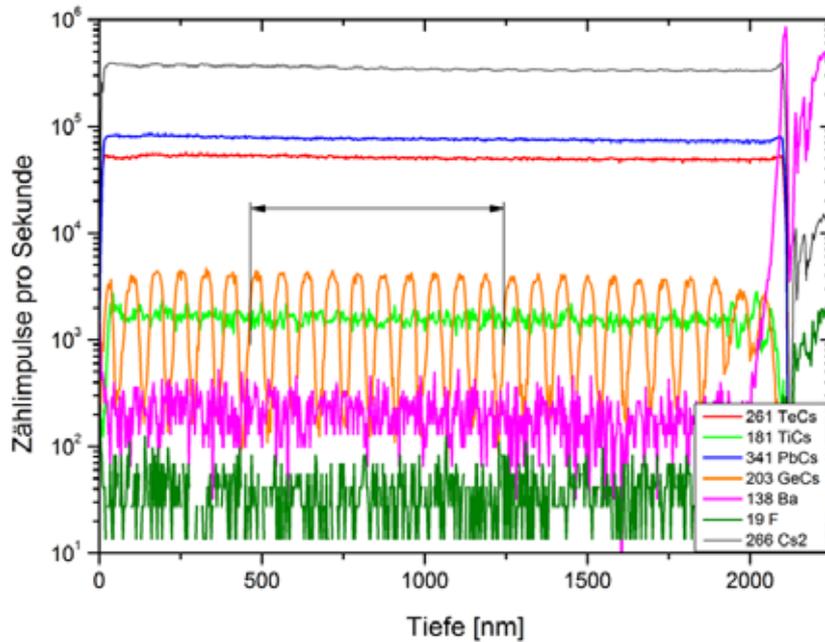
mit der spezifischen Wärmekapazität c_v , der Dichte ρ und der mittleren Geschwindigkeit (Schallgeschwindigkeit) $\langle v \rangle$, wurde aus Literaturangaben (Ravich, Efimova, & Smirnov, 1970) eine freie mittlere Weglänge von 3,2 nm für PbTe errechnet. Nach detaillierteren Berechnungen mit dem Debye–Callaway Modell wird die Hälfte der Gitterwärmeleitfähigkeit von Phononen mit einer mittleren freien Weglänge $\langle 19$ nm in PbTe erbracht (Koh, Vineis, Calawa, Walsh, & Cahill, 2009). In einer experimentellen Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von PbTe Nanodrähten mit unterschiedlichen Durchmessern wurde eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit bei einem Drahtdurchmesser von 277 nm festgestellt und dadurch auf eine mittlere freie Phononenwellenlänge zwischen 277 nm und 436 nm geschlossen (Roh, et al., 2010). Somit sollte in einem weiten Bereich mittels Nanostrukturierung eine Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit erreicht werden.

Um diesen Ansatz der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit mittels Nanostrukturen zu überprüfen, wurden mittels der Molekularstrahlepitaxie mit Titan dotierte PbTe-(Pb,Ge)Te Übergitter mit unterschiedlicher Periodizität von nominell 80 nm, 40 nm, 20 nm, 8 nm und 4 nm gewachsen. Eine Periode besteht aus zwei gleich dicken Schichten PbTe und (Pb,Ge)Te. Um eine möglichst hohe Beweglichkeit zu erzielen, wurde eine geringe Ge-Konzentration von ~1 at% gewählt. Als Ti-Zellentemperatur wurde 1350 °C gewählt. Dies entspricht bei Ti-dotiertem PbTe einer Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und liegt in dem beobachteten Plateaus der Ladungsträgerkonzentration gegenüber Ti-Zellentemperatur. Es wird erhofft, dadurch eine einheitliche Ladungsträgerkonzentration der Übergitter zu erzielen.

Das SIMS-Tiefenprofil des Ti dotierten PbTe,-(Pb,Ge)Te Übergitters mit 80 nm Periode zeigt ein deutlich alternierende Ge-Zählrate (orange Kurve in Abbildung 6.92). Aus dem Abstand von zehn Perioden (schwarze

Abbildung 6.92

SIMS-Tiefenprofil des Ti dotierten PbTe-(Pb,Ge)Te Übergitters mit 80 nm Periode. Die Tiefe wurde hierbei aus der Abtragszeit und der Gesamttiefe errechnet.



Markierungen) wurde eine Periode von 78 nm berechnet. Ebenfalls konnte die gute Qualität und Periodizität der Übergitter mit einem $\Theta/2\Theta$ Röntgendiffraktogramm nachgewiesen werden (Abbildung 6.93). Es sind deutlich die Übergitterreflexe bis zur vierten Ordnung ($SL_0, SL_{\pm 1}, SL_{\pm 2}, SL_{\pm 3}, SL_{\pm 4}$) zu erkennen. Aus den Winkeln dieser Übergitterreflexe $SL_0, SL_{\pm 1}$ und $SL_{\pm 2}$ kann nach der folgenden Gleichung

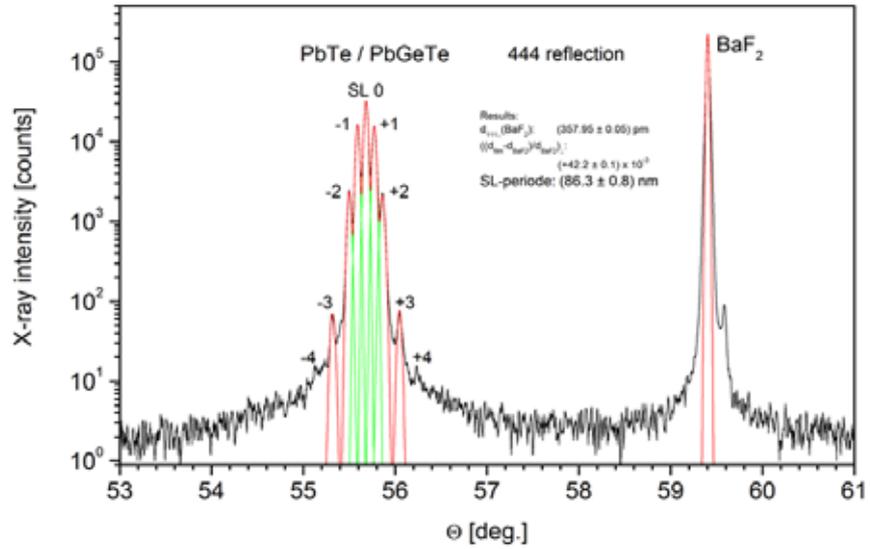
Gleichung 36

$$P = \frac{(m-n)\lambda_{\alpha 1}}{2[\sin(\Omega_m) - \sin(\Omega_n)]} \quad \text{mit } \Omega_k = 180^\circ - (\Theta_{+k} - \Theta_{-k})$$

die Periode P des Übergitters berechnet werden. Mittels der angefitzten grünen Kurven wurde eine Übergitterperiode von $SL-P(40/40)=86,3 \pm 0,8$ nm bestimmt. Die Abweichung zum Ergebnis aus den SIMS-Tiefenprofilmessungen wird der Messunsicherheit der Tiefenmessung des Sputterkraters zugeschrieben.

Abbildung 6.93

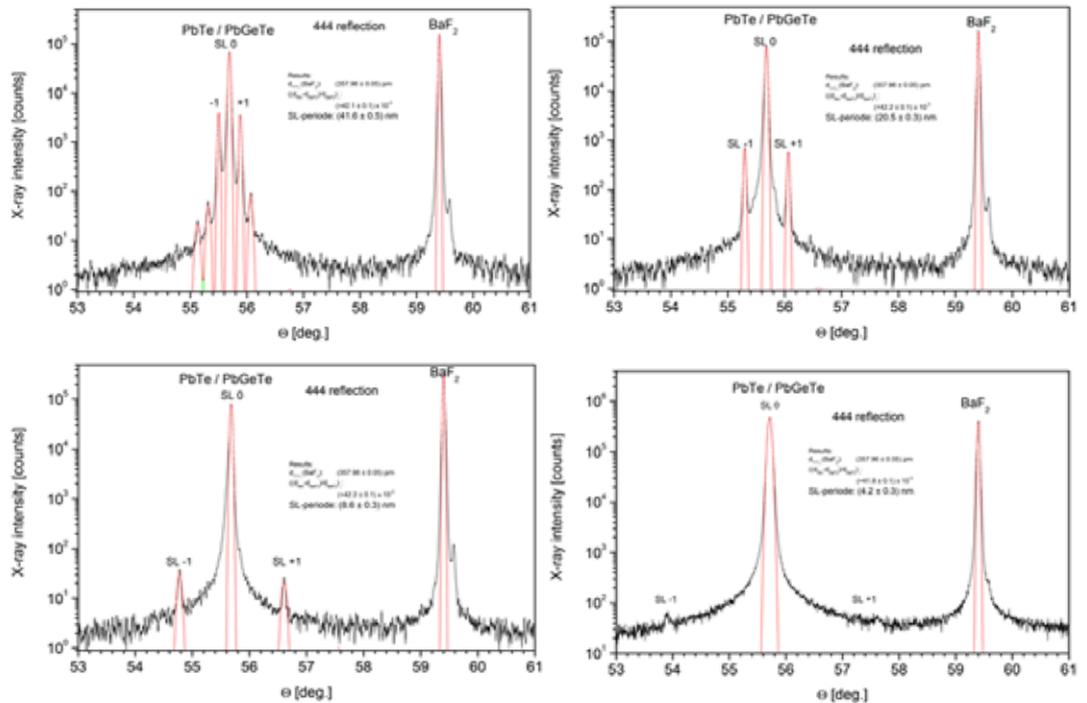
Hochaufgelöstes $\Theta/2\Theta$ -Röntgendiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$; Monochromator: 2x Ge 220; Analyser: 3x Ge 220) des Ti dotierten PbTe-(Pb,Ge)Te Übergitter im Bereich des 444 Reflexes mit einer gemessenen Übergitterperiode von $86,3 \pm 0,8$ nm



Ebenso wurden für die anderen Proben Übergitterstruktur und die Übergitterperioden aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt. In guter Übereinstimmung mit den nominellen Werten wurden Übergitterperioden von SL-P(40/40)= $86,3 \pm 0,8$ nm; SL-P(20/20)= $41,6 \pm 0,5$ nm; SL-P(10/10)= $20,5 \pm 0,3$ nm; SL-P(4/4)= $8,6 \pm 0,3$ nm und SL-P(2/2)= $4,2 \pm 0,8$ nm gemessen.

Abbildung 6.94

Hochaufgelöste $\Theta/2\Theta$ -Röntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$; Monochromator: 2x Ge 220; Analyser: 3x Ge 220) der Ti-dotierten PbTe-(Pb,Ge)Te Übergitter im Bereich des 444 Reflexes zur Bestimmung der Übergitterstruktur und Übergitterperiode

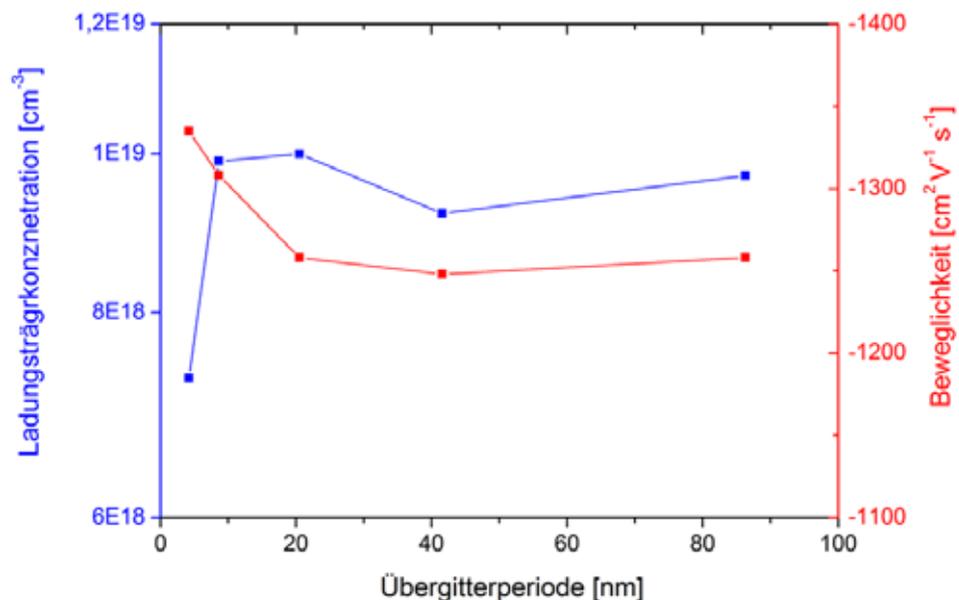


An diesen Ti-dotierten Übergitterstrukturen wurden mittels Hall-Effekt-Messungen parallel zur Schichtebene (in-plane) die Konzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger bei Raumtemperatur bestimmt (Abbildung 6.95). Alle Proben sind n-leitend. Es ist erkennbar, dass die Ladungsträgerkonzentration fast aller Proben bei ungefähr $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und damit dem erwarteten Wert entspricht. Lediglich die Probe mit der kleinsten Übergitterstruktur weist eine leicht reduzierte Ladungsträgerkonzentration von $7,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf.

Alle Übergitterproben zeigen eine hohe in-plane Beweglichkeit von über $1250 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bemerkenswert ist, dass mit kleiner werdender Übergitterperiode bzw. zunehmenden Grenzflächen die Beweglichkeit ansteigt. Damit ist erreicht, dass die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger trotz der Übergitterstruktur parallel zur Schichtebene erhalten bleibt.

Abbildung 6.95

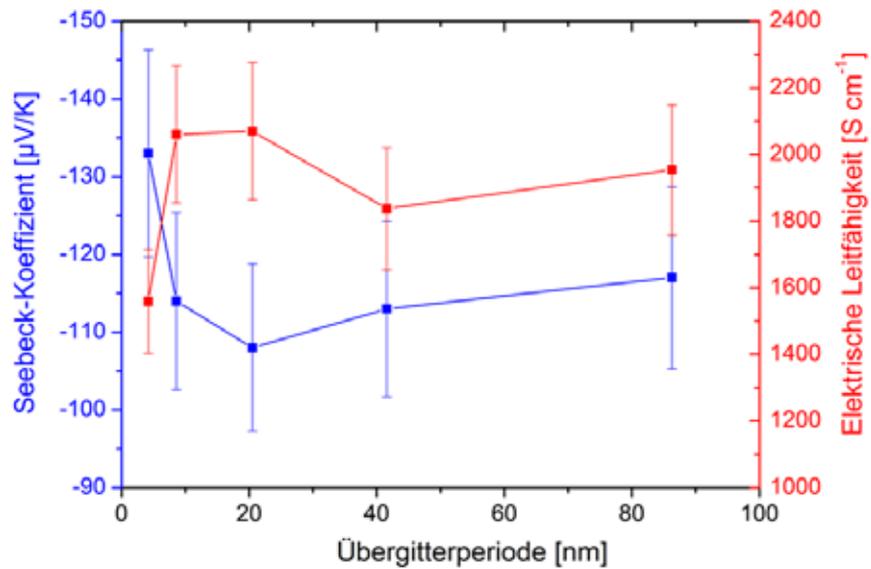
Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger von Ti-dotierten PbTe-(Pb,Ge)Te Übergittern



Der Seebeck-Koeffizient der Proben verhält sich reziprok zur Ladungsträgerkonzentration bzw. zur elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 6.96). Somit zeigt die Probe mit der kleinsten Übergitterperiode neben der kleinsten Ladungsträgerkonzentration auch den höchsten Seebeck-Koeffizient, wie dies aus der physikalischen Beziehung von Ladungsträgerkonzentration und Seebeck-Koeffizient zu erwarten ist.

Abbildung 6.96

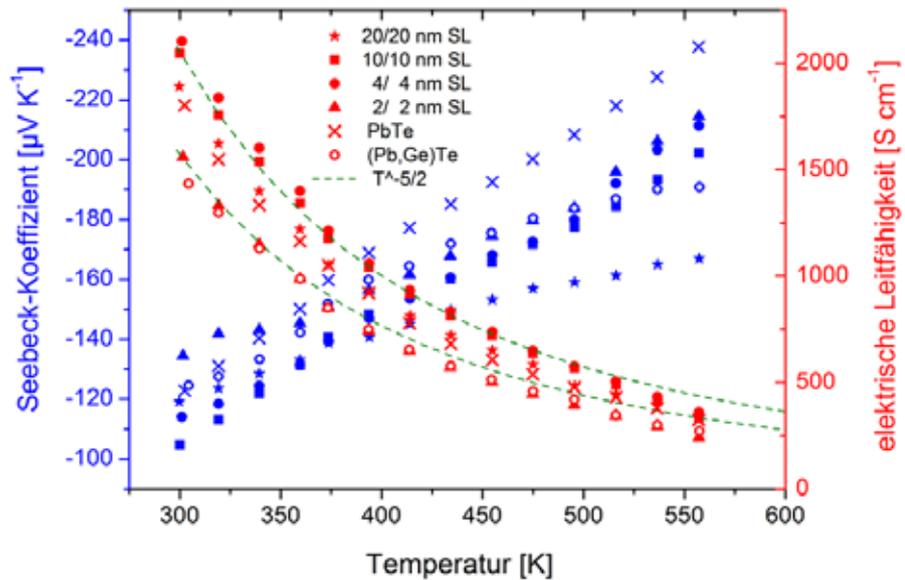
Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit der von Ti-dotierten PbTe-(Pb,Ge)Te Übergittern



Temperaturabhängige Messungen des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit sind in Abbildung 6.97 dargestellt.

Abbildung 6.97

Temperaturabhängiger Verlauf des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit der Übergitterschichten im Vergleich zu den unter gleichen Bedingungen hergestellten homogenen Schichten aus n(Ti)-PbTe bzw. n-(Ti)-(Pb,Ge)Te



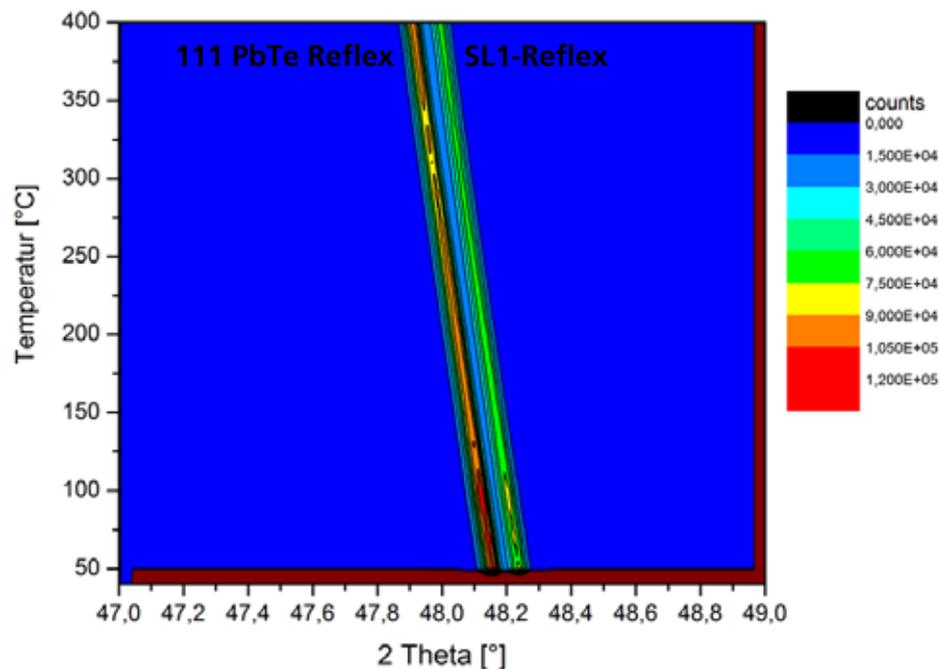
Es ist zu erkennen, dass der temperaturabhängige Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten der Übergitter-Schichten mit denen der homogenen Schichten aus n(Ti)-PbTe bzw. n-(Ti)-(Pb,Ge)Te qualitativ übereinstimmt. Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten der Übergitter-Schichten ist ebenfalls ähnlich zu denen der homogenen Schichten.

Um zu überprüfen, ob die Übergitter-Strukturen während dieser Messungen stabil blieben, wurden temperaturabhängige XRD-Messungen in Schritten von 5 K in einem Temperaturbereich zwischen 30-400 °C an der Christian-

Albrechts-Universität zu Kiel von der Gruppe von Prof. Dr. W. Bensch durchgeführt. In Abbildung 6.98 ist der temperaturabhängige Verlauf des 111-PbTe Reflexes und bei einem etwas größeren Winkel der erste Übergitterreflex zu sehen. Beide Reflexe verschieben sich linear mit zunehmender Temperatur zu kleinen Winkeln hin. In Abbildung 6.99 links sind die Diffraktogramme aufgeführt, die bei 28 °C und 400 °C aufgenommen wurden. Deutlich ist die Verschiebung zu kleineren Winkeln zu beobachten. Diese thermisch bedingte Verschiebung des 111-Reflexes wurde in Abbildung 6.99 links mit $\Delta\theta_{\text{therm}}$ bezeichnet. Aus diesem Abstand lässt sich der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient zu $20,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ berechnen, was sehr gut mit Literaturangaben von PbTe (siehe Abbildung 4.3) übereinstimmt. Bei dem Vergleich der bei 100 °C aufgenommenen

Abbildung 6.98

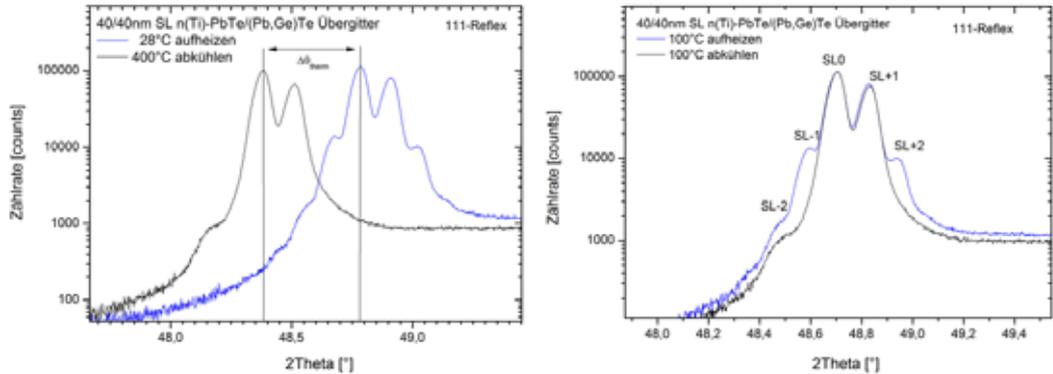
Temperaturabhängiges Röntgendiffraktogramm eines n(Ti)-PbTe/(Pb,Ge)Te Übergitters mit einer Übergitterperiode von ~80 nm



Diffraktogramme in Abbildung 6.99 rechts ist deutlich zu erkennen, dass die Übergitterreflexe höherer Ordnung $SL_{\pm 2}$ nicht mehr beobachtbar sind. Das lässt darauf schließen, dass die Multilagen auf Grund von Ge-Diffusion verschmieren. Daraus folgt, dass die Multilagensysteme thermisch nicht langzeitstabil sind. Daher macht eine Analyse der thermoelektrischen Eigenschaften im Wesentlichen nur bei Raumtemperatur hinsichtlich prinzipieller Gesichtspunkte wie der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch Multilagen einen Sinn.

Abbildung 6.99

Vergleich der Röntgendiffraktogramme eines n(Ti)-PbTe/(Pb,Ge)Te Übergitters mit einer Übergitterperiode von ~80 nm aufgenommen bei 28 °C und 400 °C (links) bzw. bei 100 °C während des Aufheiz- und Abkühlvorganges (rechts)



Zur vollständigen Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften wurde die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Schichtebene (cross-plane) mit der TDTR-Methode gemessen. In Abbildung 6.100 sind die Messwerte gegenüber der Übergitterperiode in blau aufgetragen. Die gesamte Wärmeleitfähigkeit, bestehend aus Elektronen- und Phononenanteil, nimmt von $\sim 3,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei großen Übergitterperioden zwischen 20nm und 80nm auf $3,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bzw. $2,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei kleinen Übergitterperioden $< 10\text{nm}$ ab.

Über die mittels des Hall-Effekts bestimmten in-plane Eigenschaften der Übergitter und mit der Annahme eines parabolischen Bändermodells errechneter Lorenz-Zahl wurde nach dem Wiedemann-Franz Gesetz die in-plane Wärmeleitfähigkeit des Elektronenanteils berechnet (grüne Datenpunkte in Abbildung 6.100). Bei fast allen Übergittern wurde ein Elektronenanteil der in-plane Wärmeleitfähigkeit von $\sim 1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt. Bei der Probe mit der kleinsten Übergitterperiode wurde entsprechend der elektrischen Leitfähigkeit eine geringere Elektronenwärmeleitfähigkeit von $\sim 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ errechnet.

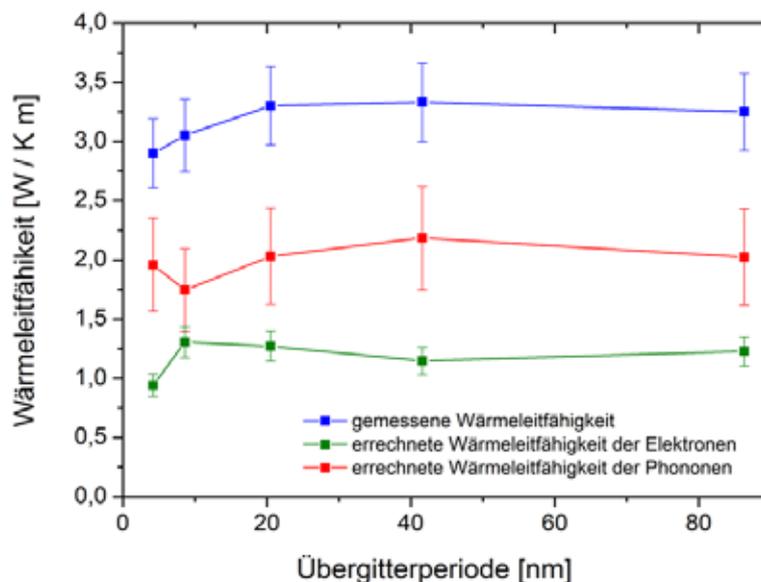
Unter der Annahme, dass der Elektronenanteil parallel und senkrecht zur Schichtebene gleich ist, wurde versucht, mit dieser berechneten in-plane Elektronenwärmeleitfähigkeit auf den cross-plane Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit zu schließen (rote Datenpunkte in Abbildung 6.100). Demnach liegt der Anteil der Gitterwärmeleitfähigkeit für große Übergitterperioden bei $\sim 2,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dies entspricht den in der Literatur angegeben Gitterwärmeleitfähigkeit von PbTe. Für die Probe mit einer Übergitterperiode von 8 nm ist eine Abnahme auf $1,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ festzustellen. Allerdings wird nach den oben gemachten Annahmen eine Gitterwärmeleitfähigkeit von $\sim 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die Probe mit der geringsten Übergitterperiode berechnet.

Berechnet man aus den elektrischen Leitfähigkeiten und den Seebeck-Koeffizienten den Powerfaktor bzw. zuzüglich der Wärmeleitfähigkeit die

thermoelektrische Gütezahl ZT der Übergitter, so ist festzustellen, dass die Probe mit der kleinsten Übergitterperiode bei Raumtemperatur die maximalen

Abbildung 6.100

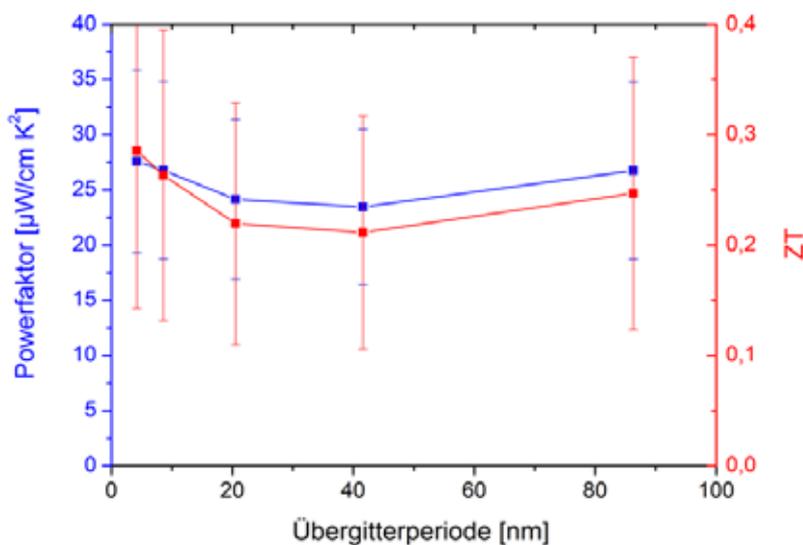
Gemessene cross-plane Wärmeleitfähigkeit (blau), berechnete in-plane Wärmeleitfähigkeit der Elektronen (grün) und die damit berechneten Gitterwärmeleitfähigkeit (rot) der von Ti-dotierten PbTe-(Pb,Ge)Te Übergittern



Werte aufweist (Abbildung 6.101). Daraus lässt sich schließen, dass bei der Probe mit der geringsten Übergitterperiode die beste Kombination der einzelnen Transportgrößen inklusive Ladungsträgerkonzentration vorliegt.

Abbildung 6.101

Powerfaktor und thermoelektrische Gütezahl der Ti-dotierten PbTe/(Pb,Ge)Te Übergitter



Es wurden bei dieser Probe die höchste Beweglichkeit, der höchste Seebeck-Koeffizient und die geringste Wärmeleitfähigkeit gemessen. Somit konnte für die Ti-dotierte Übergitter-Schicht mit der kleinsten Übergitterperiode die höchste thermoelektrische Gütezahl messen, wobei alle Werte innerhalb der angesetzten Messfehler liegen und keine deutliche Steigerung durch die Übergitterstrukturen beobachtet werden konnte.

7 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels Molekularstrahlepitaxie ~2mm dünne epitaktische Schichten aus PbTe, (Pb,Ge)Te im PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase und PbTe-(Pb,Ge)Te Übergittern mit Ti-Dotierung auf (111)-orientiertem BaF₂ abgeschieden. Die strukturellen Eigenschaften dieser Schichten wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) charakterisiert. Die Transporteigenschaften wurden mittels Hall-Effekt- und Seebeck-Effekt-Messungen bestimmt. Zudem wurde an ausgewählten Schichten die thermische Leitfähigkeit ermittelt. Der Einbau des Titans in Bleitellurid wurde mittels Diffusionsexperimenten und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Abschließend wurden Ti-dotierten PbTe/(Pb,Ge)Te-Übergitter mit unterschiedlicher Übergitterperioden hergestellt und deren thermoelektrischen Eigenschaften analysiert.

7.1 Kristalline Eigenschaften von epitaktischem (Pb,Ge)Te

Die kristallinen Eigenschaften der mittels Molekularstrahlepitaxie im PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase von (Pb,Ge)Te hergestellten Schichten wurden an exemplarischen Proben mittels Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Diese zeigten einheitlich ein in (111)-orientiertes epitaktisches Wachstum der Schichten. Allerdings wurde auch eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit der Kristallqualität von der Ti-Dotierung beobachtet. Mit zunehmender Ti-Konzentration verbreitern sich die Reflexe der Röntgendiffraktometrie deutlich, was auf eine Zunahme von Verspannungen und Versetzungen zurückgeführt wird. Dies stimmt mit den kristallographischen Überlegungen beim Einbau von Titan auf dem Pb-Platz im Kristallgitter in Kapitel 4.6 überein. Eine Korrelation zwischen Kristallqualität und Ti-Konzentration konnte aus an Hand von Oberflächenmorphologie-Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie deutlich gemacht werden.

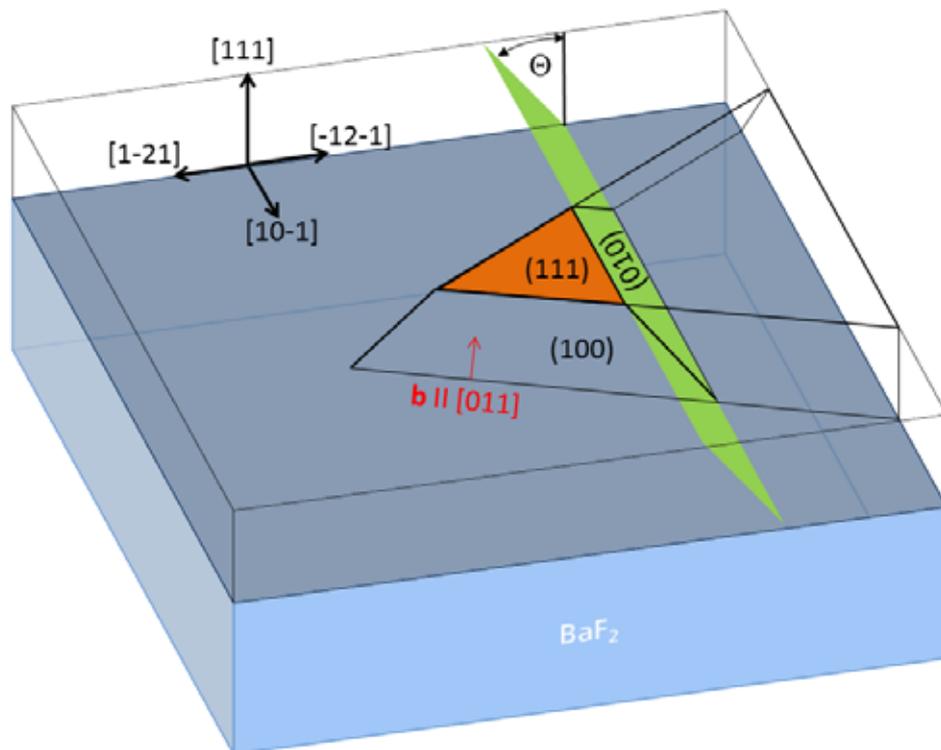
7.2 Einfluss der Ti-Dotierung auf die Oberflächenmorphologie

Die in dieser Arbeit auf frisch gespaltene (111)-BaF₂-Substrate epitaktisch gewachsenen Schichten haben eine optisch spiegelnde Oberfläche, was ein erster Hinweis auf eine hochwertige Schichtqualität ist. Die hergestellten

Schichten zeigten bei REM-Untersuchungen (≥ 20.000 facher Vergrößerung) eine deutliche Beeinflussung der Oberflächenmorphologie mit zunehmendem Ti-Anteil. Bei den für das MBE-Wachstum von PbTe üblich verwendeten Parametern (Kapitel 6.2.1) werden bei Titan-Dotierung dreieckige linienförmige Stapelfehler entlang der Burgersvektoren $[110]$, $[101]$ und $[011]$ ersichtlich (Abbildung 6.13). Diese können als Gleitstufen entlang der Schnittlinie der $\{100\}$ Gleitebenen mit der Oberfläche interpretiert werden. Wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 7.1 erkennbar, können so die beobachteten Linien und Dreiecke in Abbildung 6.13 erklärt werden.

Abbildung 7.1

Schematische Darstellung der $\{100\}$ Gleitebenen für in $[111]$ -Richtung gewachsenes PbTe nach (Zogg, Mueller, Fach, John, Paglino, & Tiwari, 1995)



Auch die bei Aufnahmen der Bruchkanten im Inneren der Schicht verlaufenden Linien (Abbildung 6.14), die mit der Oberflächennormale einen Winkel Θ von ca. 60° aufspannen, können so erklärt werden. Solche Wachstumsfehler entlang der Gleitebenen wurden bisher bei epitaktischen IV-VI-Schichten vor allem auf Grund von Verspannungen zum Beispiel beim Wachstum auf Silizium-Substrat beobachtet (Zogg, Mueller, Fach, John, Paglino, & Tiwari, 1995). Es wurde ein dreiecksförmiges Terrassenmuster auf der (111) -Oberfläche gefunden (Müller, Fach, John, Tiwari, Zogg, & Kostorz, 1996), (Zogg, et al., 1994). Die beobachteten Strukturen wurden als Gleitstufen, die unter einem Winkel von 60° zueinander angeordnet sind, erklärt. Diese Gleitstufen kommen dadurch zustande, dass die Versetzungen bei PbTe und PbSe nur entlang der (111) -Fläche gleitfähig sind. Verspannungen, z.B. durch unterschiedliche thermische Ausdehnungs-

koeffizienten, können somit auf den (100)-Flächen nicht durch Versetzungsgleiten abgebaut werden, wodurch es einem dreieckigen Muster durch Gleitstufen an der Oberfläche kommt. Diese Dreiecke wurden mittels Rastertunnel- und Transmissionselektronen-Mikroskopie untersucht und sind einige 100 nm groß. Somit sind sie deutlich kleiner als die in dieser Arbeit mit dem Rasterelektronenmikroskop beobachteten Strukturen. Trotzdem liegt die Vermutung nahe, dass durch die Ti-Dotierung Verspannungen im Kristall verursacht werden. Eine ähnliche dreieckige Struktur wurde beim epitaktischen Wachstum von Silizium auf (111)-Si beobachtet (Booker & Unvala, 1965) und auf Störstellen durch Verunreinigungen aus SiO₂ zurückgeführt.

Die Ursache für die deutliche Beeinflussung des Wachstums bei Ti-Dotierung kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen kann der Einbau von Ti in das Kristallgitter von PbTe zu erheblichen Verspannungen geführt haben, die sich durch die Bildung von den beobachteten Wachstumsfehlern entlang der Gleitebenen relaxiert haben. Hinsichtlich des Einbaus von Titan in das Kristallgitter sollte der interatomare Abstand zwischen Metall bzw. Chalkogen und dem Radius des Substituenten innerhalb von ±5 % vom ursprünglichen Radius betragen (Slack & Galginitis, 1964). Nach Berechnungen von Morelli, Heremans und Thrush (Morelli, Heremans, & Thrush, 2003) beträgt der oktaedrisch kovalente Radius für Ti ~1,40 Å und liegt somit an der unteren 5 %-Grenze bei einem Radius von 1,47 Å für Pb. Daher wurde in der vorher genannten Arbeit eine nur sehr geringe oder keine Löslichkeit für Ti in PbTe vorhergesagt. Diese Unterschiede können zu Verspannungen führen, die sich durch die Bildung von Gleitstufen entlang der Gleitebenen relaxieren (Zogg, Mueller, Fach, John, Paglino, & Tiwari, 1995).

Zum anderen können durch sekundäre Effekte wie Anlagern oder Abdampfen von z.B. TiTe_x-Verbindung das flächige Spiralwachstum von PbTe beeinträchtigt werden. In der Literatur werden zahlreiche TiTe_x-Verbindungen wie Ti₅Te₄ (Reaktionsenthalpie $\Delta_f H^0 = -113$ kJ/mol), Ti₅Te₇ ($\Delta_f H^0 = -162$ kJ/mol), Ti₂Te₃ ($\Delta_f H^0 = -176$ kJ/mol), Ti₅Te₈ ($\Delta_f H^0 = -184$ kJ/mol), Ti₄Te₇ ($\Delta_f H^0 = -200$ kJ/mol), TiTe₂ ($\Delta_f H^0 = -225$ kJ/mol) genannt (Cordes & Schmid-Fetzer, 1994), (Pankratova, Grigor'eva, Zvinchuk, & Suvorov, 1993), (Suzuki & Wahlbeck, 1966)¹⁵. Aus einfachen Überlegungen hinsichtlich der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_f H$ und der Anzahl der an der Verbindung beteiligten Atome wird in dieser Arbeit nur der Fall der Bildung von TiTe₂

¹⁵ Die in der Literatur genannten TiTe_x-Verbindungen und deren molare Standardreaktionsenthalpie unterscheiden sich teilweise sehr. TiTe₂ wurde in allen Untersuchungen gefunden und mit der höchsten molare Standardreaktionsenthalpie angegeben.

berücksichtigt. Die Bildung der anderen TiTe_x -Verbindungen erscheint erheblich unwahrscheinlicher. TiTe_2 kristallisiert in der CdI_2 Struktur und bildet somit einen van der Waals-Kristall aus. Somit besteht die Möglichkeit, dass an der Oberfläche sich TiTe_2 über van der Waals Bindungen anlagert und das Kristallwachstum beeinträchtigt. Das TiTe_2 kann sich beispielsweise aus dem ankommenden oder bereits eingebauten Titan mit dem bereits im PbTe Kristall eingebauten Tellur oder mit dem Tellur aus dem ankommenden PbTe Gas unter Berücksichtigung der kleineren molaren Standardreaktionsenthalpie von PbTe ($\Delta_f H_{298\text{K}}^0 = -70,7 \text{ kJ/mol}$ (Haynes, 2012)) bilden.

Wahrscheinlich erscheint auch der Fall, dass Titan direkt mit dem ankommenden Te_{2x} ($x=1, 2, 4$) aus dem Te-Stabilisationsfluss reagiert. Da der Dampfdruck von TiTe_2 nur unwesentlich geringer ist als der von Tellur (Abbildung 6.10), kann neben dem Anlagern von TiTe_2 auch durch das Abdampfen von TiTe_2 eine Beeinträchtigung des Wachstums verursacht werden. Die Hypothese des Abdampfens einer TiTe_x -Verbindung wird durch den beobachteten Verlust an Titan während der Dampfdruckkontrolle in der Mitte des Wachstumsprozesses verstärkt (siehe Abbildung 6.9 und Abbildung 6.11).

Um die Einflüsse des epitaktischen Wachstums von PbTe mit Ti-Dotierung zu untersuchen und strukturelle Veränderungen zu vermeiden, wurden Versuche zu höheren Wachstumsraten, Reduzierung des Tellur-Flusses hinsichtlich der Bildung von TiTe_x -Verbindungen an der Oberfläche und Reduzierung der Substrattemperatur hinsichtlich des Abdampfens von TiTe_x -Verbindungen durchgeführt.

Eine Erhöhung der Wachstumsrate brachte eine veränderte Oberflächenstruktur (Abbildung 6.21). Bei niedriger Ti-Dotierung (niedrige Ti-Zellentemperaturen) sind großflächige Wachstumsspiralen (Schollen) durchzogen mit glatten Flächen parallel zu den (100) Ebenen ersichtlich. Bei höheren Ti-Dotierungen (hohe Ti-Zellentemperaturen) wurde bei REM-Untersuchungen (≥ 20.000 facher Vergrößerung) eine Oberfläche mit zahlreichen Poren beobachtet. Interpretiert wird diese Beobachtung dadurch, dass durch die erhöhte Wachstumsrate weniger Zeit zur Verfügung steht, dass sich TiTe_x -Verbindungen ausbilden und somit die oben genannten negativen Einflüsse minimiert werden. Dies verdeutlicht sich in der beobachteten reduzierten Anzahl an Wachstumsstörungen. Somit wurde das erzielte Ergebnis als positiv bewertet.

Eine Reduzierung der Substrattemperatur brachte deutliche Fortschritte hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit (Abbildung 6.22). Deutlich ist das für das Spiralwachstum charakteristische schollenartige Oberflächenmuster ausgebildet. Bei niedrigen Ti-Dotierungen ordnen sich Poren entlang der

Schollenränder an. Bei höheren Ti-Dotierungen treten mehr Poren auf, die willkürlich über die Oberfläche verteilt sind.

Einen großen Einfluss auf die Oberflächenstruktur hat der Tellur-Fluss. Ohne Tellur Stabilisierung tritt bereits bei kleinen Ti-Dotierungen ein deutliches Stabwachstum auf (Abbildung 6.28). Die Oberfläche besteht aus dicht gepackten, gleich orientierten, dreieckigen Pyramiden, deren Seitenflächen den {100} Kristallebenen entsprechen. Vermutlich geht bei nicht vorhandenem Te-Fluss das auf der Oberfläche ankommende Ti eine Verbindung mit dem Tellur aus dem PbTe-Kristall ein und verhindert so die Ausbildung eines flächigen Wachstums. Im Umkehrschluss würde das bedeuten, dass das ankommende Titan sich vorzugsweise mit dem aus dem Stabilisationsfluss stammenden Tellur verbindet. Dies ist energetisch gesehen günstiger als eine PbTe Verbindung aufzubrechen. Da keine Tellur-Cracker-Zelle verwendet wird und somit wahrscheinlich Tellur als Te_{2n} Kette / Molekül sublimiert wird, kann die Bildung von $\text{Ti} + \text{Te}_2 \rightarrow \text{TiTe}_2$ an der Oberfläche auch unter dem Gesichtspunkt der oben genannten Reaktionsenthalpie (TiTe_2 : $\Delta_f H^\circ = -225 \text{ kJ/mol}$; PbTe : $\Delta_f H^\circ_{298\text{K}} = -70 \text{ kJ/mol}$) als wahrscheinlich betrachtet werden.

Bei gegenüber den MBE-Standardwachstumsparametern von PbTe ($p(\text{Te}) = 7,5 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$) deutlich reduzierten Te-Flussraten von $p(\text{Te}) = 1 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$ bzw. $p(\text{Te}) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$ konnten Oberflächenmorphologien erzielt werden, die bei geringen Ti-Dotierungen glatte, teils mit den für das Spiralwachstum charakteristischen Schollenstrukturen Oberflächen erzielt. Mit zunehmender Ti-Dotierung treten vereinzelt Poren auf, die sich mit steigender Ti-Dotierung zunehmend verdichten. Bei den höchsten Titan-Dotierungen wird die Oberflächenmorphologie durch dicht gepackte, zufällig verteilte Poren bestimmt.

Bei undotierten (Pb,Ge)Te Proben im PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase ist es durch die Anpassung der Te-Flussrate gelungen, epitaktische Schichten mit unterschiedlichen Ge-Anteilen herzustellen, die bei REM-Untersuchungen (≥ 20.000 facher Vergrößerung) glatte Oberflächen aufweisen, was für ein zweidimensionales epitaktisches Wachstum (Frank-van-der-Merve Schichtwachstum) mit sehr guten kristallinen Eigenschaften spricht. Zudem zeigte sich hinsichtlich chalcogenarmer bzw. -reicher undotierter (Pb,Ge)Te-Schichten eine deutliche Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie von der Tellur-Flussrate (Abbildung 6.56). Bei geringem Te-Fluss werden vereinzelt Pyramiden auf einer sonst glatten Oberfläche beobachtet. Bei zunehmendem Tellur-Fluss sind diese Pyramiden nicht mehr vorhanden und die Proben zeigen eine schollenartige Oberfläche auf, die in eine annähernd glatte Oberfläche bei weiterer Te-Flusserhöhung übergeht.

Dieses Verhalten der Oberflächenmorphologie mit der Variation des Tellur-Flusses wird ebenfalls bei Ti-dotierten (Pb,Ge)Te Schichten beobachtet. Es ist kein direkter Einfluss durch die Ti-Dotierung auf die Oberflächenmorphologie mit den verwendeten MBE-Parameter festzustellen (Abbildung 6.63, Abbildung 6.64).

7.3 Einfluss der Ti-Dotierung auf die elektronischen Transporteigenschaften

Die ungewöhnlich großen Einflüsse der MBE-Wachstumsparameter bei Ti-dotierten PbTe Schichten wirkten sich nicht nur auf die Oberflächenbeschaffenheit aus, sondern auch auf die elektronischen Eigenschaften.

Durch die Variation des Te-Flusses $P(\text{Te})$ ist es gelungen, chalcogenarme und -reiche (Pb,Ge)Te Proben herzustellen, was sich in n-leitenden und p-leitenden Schichten zeigt. In metallreichen, n-leitenden Schichten war es möglich, sowohl hohe Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von 10^{19} cm^{-3} als auch Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von 10^{17} cm^{-3} darzustellen. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass für undotiertes p-(Pb,Ge)Te im PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase, das mittels MBE gewachsen wurde, eine Ladungsträgerkonzentration von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ als Obergrenze für Defektelektronen-Leitung (Abbildung 6.57) anzunehmen ist. Bei höheren Te Zugaben (Te-Dampfdrücken) verändert sich die Oberflächenmorphologie und die Beweglichkeit der Ladungsträger in den Schichten nimmt ab. Dieser Umstand und die Abweichungen zu den Ergebnissen bei Massivmaterialien sind sehr wahrscheinlich dem Wachstum im thermodynamischen Nichtgleichgewicht der MBE-Methode zuzuschreiben. Es könnte vorkommen, dass sich Te_x -Ketten ähnlich wie bei der Bildung von TiTe_x -Verbindungen ausbilden, die das Wachstum stören bzw. abdampfen und somit ähnliche Effekte zur Folge haben.

Die Beweglichkeit der undotierten (Abbildung 6.60) und Ti-dotierten (Abbildung 6.70) (Pb,Ge)Te-Schichten im PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase zeigt eine stete Abnahme mit zunehmendem Ge-Anteil. Dies kann durch Legierungsstreuung, der stochastischen Substitution des Pb^{2+} -Ions (120 pm) durch das Ge^{2+} -Ions mit einem deutlich kleineren Ionenradius von 72 pm erklärt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Erläuterungen zur geringen Mischbarkeit in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ bei $x < 0,05$ (siehe Kapitel 4.3).

Bemerkenswert ist, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Oberflächenmorphologie auf die elektrischen Eigenschaften vor allem auf die Beweglichkeit der Ladungsträger zu beobachten ist. Desto glatter die Oberfläche der Schichten ist, desto besser ist die Beweglichkeit der Schichten.

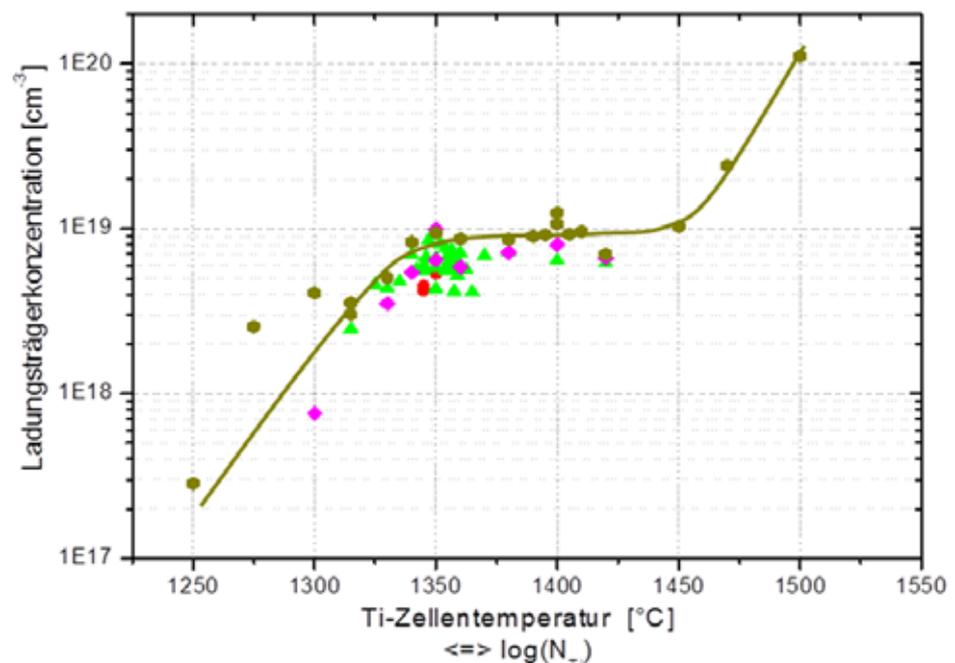
Da die Beweglichkeit der Ladungsträger eine Eigenschaft der kompletten $\sim 2 \mu\text{m}$ dicken Schicht ist und somit ein Indikator für die Kristallqualität der Schichten, kann geschlussfolgert werden, dass beim Einbau des Titans in das PbTe-Gitter während des gesamten epitaktischen Wachstumsvorganges Störungen auftreten, deren Auswirkungen bei den Untersuchungen der Oberflächen aufgefallen sind.

Alle Titan-dotierten (Pb,Ge)Te-Schichten im PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase zeigten unabhängig von dem superstöchiometrischen Metall/Chalkogen-Verhältnis n-Typ Leitung. Somit kann es als gesichert angesehen werden, dass es sich bei Titan um einen Donator in PbTe handelt.

Die zweifach logarithmische Auftragung der Ladungsträgerkonzentration gegen die Ti-Konzentration in Abbildung 7.2 zeigt den gleichen Verlauf wie Fe in HgSe (Abbildung 2.1) (Tsidil'kovskii, 1992), (Grodzicka, Dobrowolski, Kossut, Story, & Witkowska, 1994), welcher typisch für den Fermi-Level-Pinning Effekt ist. Abweichend von diesen Beobachtungen ist der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration bei höheren Ti-Konzentration ($T(\text{Ti}) > 1450^\circ\text{C}$).

Abbildung 7.2

Ladungsträgerkonzentration von Ti-dotiertem PbTe in Abhängigkeit der Ti-Zellentemperatur bzw. der Ti-Konzentration N_{Ti}



Auf Basis dieser Beobachtungen wurde ein Modell ähnlich eines chemischen Puffers vorgeschlagen: Dazu wird angenommen, dass Ti sich auf ein Pb-Platz im Kristallgitter von PbTe einbaut. Da Pb zweiwertig in PbTe vorliegt, ist der Einbau von Ti^{2+} als neutral zu werten, wohingegen Ti^{3+} oder Ti^{4+} als Donator entsprechend $\text{Ti}^{2+} \leftrightarrow \text{Ti}^{(2+k)+} + k\text{e}^-$, mit $k=1$ für Ti^{3+} oder $k=2$ für Ti^{4+} fungieren würde. Diese Donatorwirkung besteht so lange, wie die Ti Konzentration N_{Ti} kleiner als ein kritischer Wert $N_{\text{Ti, krit}}$ gemäß $N_{\text{Ti}} < N_{\text{Ti, krit}}$ ist. Nimmt man für das

Ti-Energieniveau einen Wert E_{Ti} oberhalb der Leitungsbandkante an, dann bleiben die überschüssigen Elektronen des Titans lokalisiert um das Atom, bis die Ti-Konzentration so groß ist, dass das Fermi-Niveau mit dem Ti-Energieniveau zusammen fällt ($E_F = E_{Ti}$). Zusätzliche Ti-Atome werden dann nicht weiter drei- oder vierwertig vorkommen. Demnach kann die kritische Ti-Konzentration so definiert werden, dass sie erreicht wird sobald die Ladungsträgerkonzentration $n = n(E_F = E_{Ti})$ erreicht. Berechnet man aus der gemessenen Ladungsträgerkonzentration von $n \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und den Bandparametern von PbTe das Störstellenniveau von Ti, so erhält man bei Raumtemperatur $E_{Ti} \sim 52 \text{ meV}$.

Dieses Modell stellt somit eine Übertragung der chemischen Gleichgewichtsgleichung für Pufferlösung zu der Ionisierung von Störstellen in Halbleiterverbindungen dar. Es kann generell in folgender Form geschrieben werden:

Gleichung 37

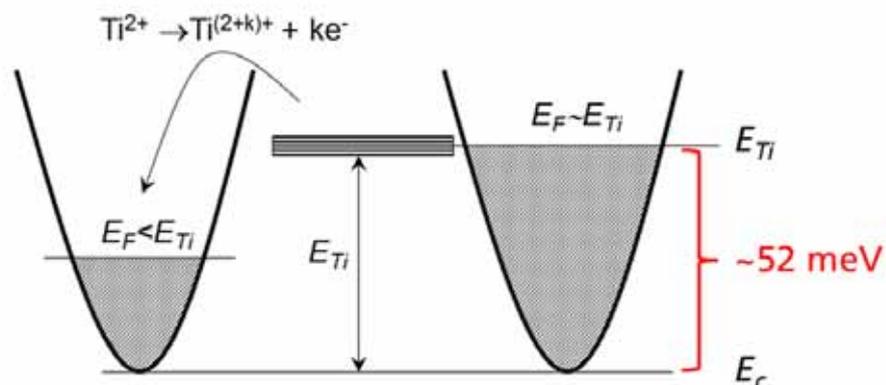


Wobei M das Dotierstoffatom, x die Wertigkeit des Dotierstoffatoms im neutralen Zustand und k die Wertigkeit im nicht neutralen Zustand beschreibt. Für die Fe-Dotierung in HgSe ($Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$) ergibt sich $M=Fe$, $x=2$ und $k=1$ sowie für Ti-Dotierung in PbTe: $M=Ti$, $x=2$ und $k=2$ oder 1.

Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 7.3 dargestellt. Dabei wurde die

Abbildung 7.3

Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Modells, mit Störstellenniveau E_{Ti} von Titan in PbTe, welches sich $\sim 52 \text{ meV}$ oberhalb der Leitungsbandkante E_c befindet



Ionisierungsenergie E_{Ti} generalisiert zu E_D . Im geringen Dotierbereich (Abbildung 7.3 links) haben die gebundenen Elektronenzustände eine höhere Energie als die freien Elektronen. Daher sind die Dotieratome vollständig ionisiert $M^{(2+k)+}$ und tragen zur Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bei. In diesem Bereich steigt die Ladungsträgerkonzentration fast linear mit der Dotierstoffkonzentration gemäß $n=k \cdot N_M$ an. Jedoch mit steigendem Fermi-

Niveau E_F verringert sich der Unterschied zwischen den freien Elektronen und den gebundenen Elektronen, bis zu dem Punkt, an dem die Dotieratome nur teilweise ionisiert werden und in einem neutralen zweiwertigen Zustand M^{2+} im Fall für PbTe vorkommen. Die Elektronen des Ti^{2+} Atoms sind lokalisiert in ihren 3d-Zuständen und tragen demnach nicht zur Ladungsträgerkonzentration bei. Da die gebundenen Elektronen nicht mittels des Hall-Effektes gemessen werden, erhält man einen flachen Bereich in Abbildung 7.2.

Die freie Enthalpie (Gibbssche freie Energie) Δg_0 der Reaktion in Gleichung 37 entspricht der Ionisierungsenergie o plus der freien Enthalpie des Elektrons für den Fall $k=1$, welche sich aus der Fermi-Energie E_F minus der Elektronenaffinität χ ergibt:

Gleichung 38

$$\Delta g_0 = o(M^{3+}) - o(M^{2+}) + o(e^-) = o_i + E_F - \chi$$

Der Fall $k=2$ ist komplexer, kann aber durch die Betrachtung eines Elektronenpaares mit einer Bindungsenergie E_p als Produkt der Reaktion, welche als die Bindungsenergie E_p eines k -Elektronen-Quasiteilchens verallgemeinert werden kann, vereinfacht werden. Die freie Enthalpie Δg_0 setzt sich demnach aus der Ionisierungsenergie des Dotieratoms o_i , der Fermi-Energie E_F und der Bindungsenergie des Quasiteilchens E_p minus der Elektronenaffinität χ zusammen:

Gleichung 39

$$\Delta g_0 = o(M^{(2+k)+}) - o(M^{2+}) + o(ke^-) = o_i + E_F + E_p - \chi$$

Dies kann als verallgemeinert Gleichung betrachtet werden, wenn man für den Fall $k=1$ $E_p=0$ wählt.

Die in Gleichung 37 beschriebene Reaktion hat eine Gleichgewichtskonstante K , welche durch folgende Gleichung beschrieben wird:

Gleichung 40

$$\exp\left(-\frac{\Delta g_0}{k_B T}\right) \equiv K = \frac{\frac{N_{M^{(2+k)+}}}{N_a} \cdot \left(\frac{n}{N_a}\right)^k}{\frac{N_{M^{2+}}}{N_a}} = \frac{N_{M^{(2+k)+}} n^k}{N_{M^{2+}} N_a^k}$$

Darin beschreibt N_a die Konzentration der Anionen in dem Wirtskristall.

Bezeichnet man die gesamte Konzentration an Dotieratomen mit

Gleichung 41

$$N_M = N_{M^{2+}} + N_{M^{(2+k)+}}$$

so erhält man daraus nach der Fermi-Dirac-Statistik folgende Beziehung:

Gleichung 42

$$\frac{N_{M^{2+}}}{N_M} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)}; \frac{N_{M^{(2+k)+}}}{N_M} = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)}$$

$$\frac{N_{M^{(2+k)+}}}{N_{M^{2+}}} = \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)$$

Kombiniert man die vorherigen Gleichungen, so erhält man folgende allgemeine Gleichung für das Fermi-Level-Pinning:

Gleichung 43

$$\exp\left(-\frac{o_i + E_F + E_p - \chi}{k_B T}\right) = \left(\frac{n}{N_a}\right)^k \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)$$

$$n = N_a \exp\left(-\frac{o_i + E_p - \chi + E_D}{k(k_B T)}\right)$$

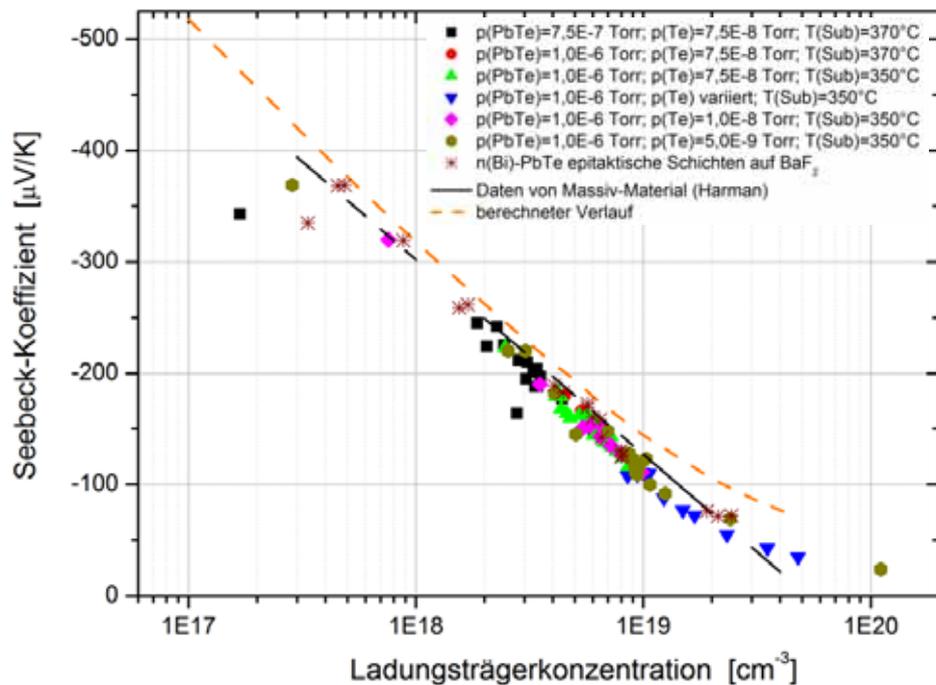
Dabei variiert die Anzahl der freien Elektronen nicht mit der Anzahl an Dotieratomen, sondern mit den Ionisierungseigenschaften der Dotieratome und dessen Energieniveau (und der Bindungsenergie des Quasiteilchens für den Fall $k > 1$). Gleichung 43 hängt von der Wertigkeit des Dotieratoms ab, wobei jedoch der Fermi-Level-Pinning Effekt unabhängig von k ist. Für $k > 1$ bezieht sich E_F auf die Fermi Energie des k -ten Elektrons, welches als Quasiteilchen in der Ionisierung-Reaktion und der Fermi-Dirac-Verteilung behandelt wird. Gleichung 43 ist allgemein gültig und gilt für die Dotierung mit einem oder mehreren Elementen, wie es auch für einen chemischen Puffer der Fall ist.

Das Schottky-Pisarenko Diagramm in Abbildung 7.4 des Seebeck-Koeffizienten gegenüber der Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur zeigt, dass die gemessenen Seebeck-Koeffizienten genau dem Verlauf von anderen experimentellen Daten von Massivmaterial

(Harman, Spears, & Manfra, High Thermoelectric Figures of Merit in PbTe Quantum Wells, 1996) und epitaktischen Schichten aus Bi-dotiertem PbTe sowie aus den Leitungsbandparametern von PbTe unter der Annahme der Streuung an akustischen Phononen berechnetem Verlauf entsprechen. Es ist keine Abweichung des Verlaufs auch durch strukturelle Veränderungen der Schichten (Stabwachstum, blaue Messpunkte) oder durch die Stagnation der Ladungsträgerkonzentration zu erkennen.

Abbildung 7.4

Schottky-Pisarenko Diagramm: Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration aller hergestellter Ti-dotierten PbTe-Schichten bei 300K im Vergleich zu Messwerten an Massivmaterial (Harman, Spears, & Manfra, High Thermoelectric Figures of Merit in PbTe Quantum Wells, 1996) und nach dem Kane-Modell (Kane, 1957) berechneten Verlauf



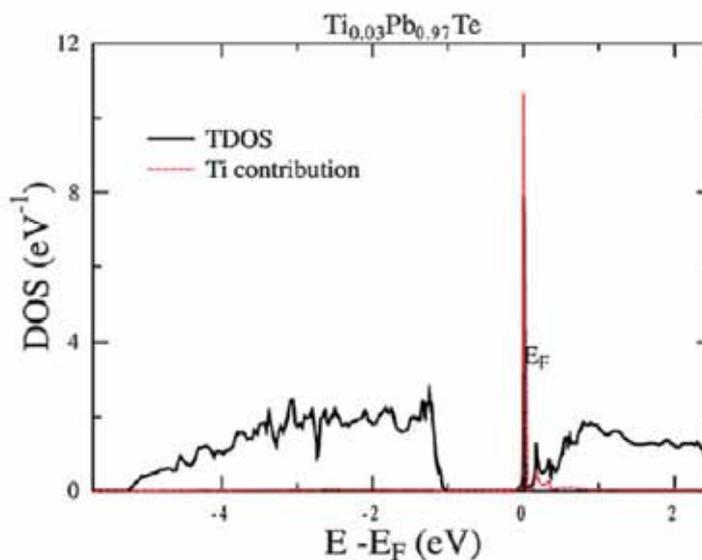
Somit konnte keine Verbesserung des Powerfaktors mittels Ti-Dotierung erzielt werden. Der Unterschied zur Dotierung mit Thallium, bei welcher eine deutliche Abweichung des Verlauf des Seebeck-Koeffizienten im Schottky-Pisarenko Diagramm einhergehend mit einer Steigerung des Power-Faktors beobachtet wurde, liegt in den unterschiedlichen Niveaus von Ti (3d) und Tl (6s). Die 6s Tl Niveaus wechselwirken mit den benachbarten Te p-Elektronen (Heremans, et al., 2008), wodurch sich die Steigerung erklären lässt.

Dies ist in Übereinstimmung mit den bisher einzigen veröffentlichten Arbeiten an Massivmaterialien (Vinogradova, et al., 1978). Auf Basis dieser Arbeit wurde die Zustandsdichte für eine Substitution des Pb mit Ti-Atomen von 3 % berechnet (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011). In Abbildung 7.5 ist das Ergebnis dieser Berechnung einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle nach der Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Methode für $\text{Pb}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{Te}$ dargestellt. Es ist ein sehr schmaler und hoher Peak bei dem Fermi-Niveau zu erkennen. Der Beitrag von Titan ist größer als 50% beim Fermi-Niveau. Allerdings fällt der Ti-Beitrag mit einem Großteil der Zustandsdichte von PbTe im Leitungsband zusammen, wodurch die in Kapitel 3.2 genannten Bedingungen hinsichtlich

einer Steigerung des Seebeck-Koeffizienten und des Powerfaktors nicht erfüllt sind, was mit den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 7.4 übereinstimmt.

Abbildung 7.5

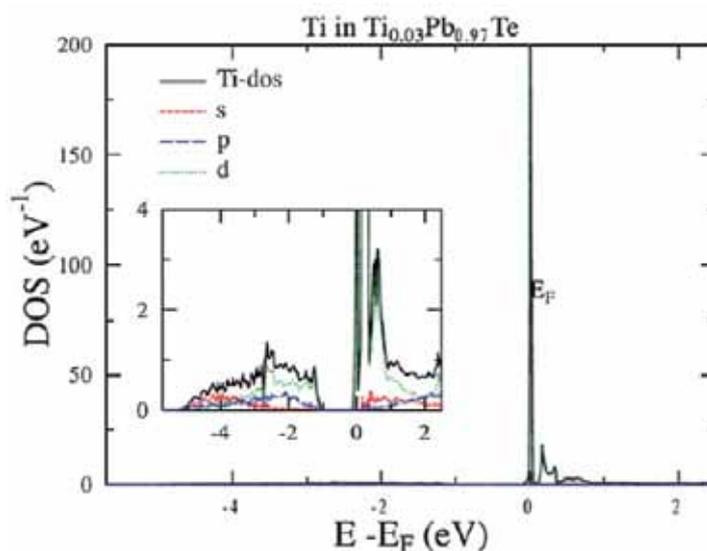
Berechnete Zustandsdichte DOS für $\text{Pb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{Te}$ einer $2 \times 2 \times 2$ Supercelle nach der KKR-Methode entnommen aus (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011).



In Abbildung 7.6 ist separat der Beitrag von Titan zur Zustandsdichte dargestellt. In dem vergrößerten Ausschnitt sind die berechneten einzelnen Beiträge der s-, p- und d-Niveaus zur Zustandsdichte zu sehen. Der scharfe und große 3d-Peak weist auf eine Lokalisierung des 3d-Niveaus und stimmt somit mit der Interpretation der experimentellen Ergebnisse überein.

Abbildung 7.6

Ti-Beitrag pro Ti-Atom zu der Zustandsdichte für $\text{Pb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{Te}$. In dem eingefügten vergrößerten Ausschnitt sind die Beiträge der s-, p- und d-Niveaus zu sehen. Bild entnommen aus (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011)

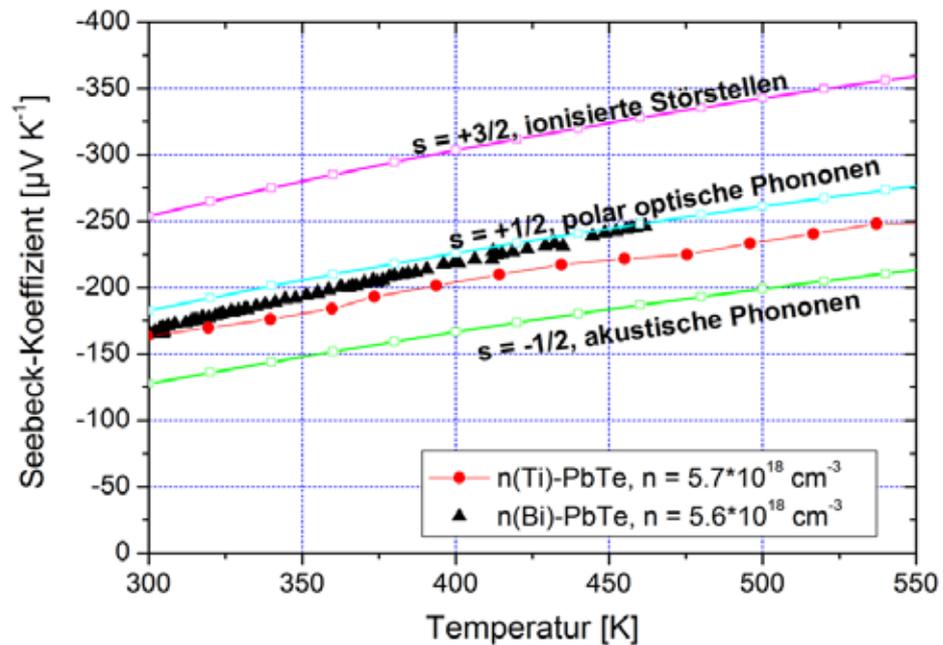


Der temperaturabhängige Verlauf des Seebeck-Koeffizienten einer Probe mit einer Ladungsträgerkonzentration von $5,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wurde mit berechneten Werten für die Streuung an ionisierten Störstellen, an polar-optischen sowie

akustischen Phononen verglichen (Abbildung 7.7). Die Berechnung erfolgte unter der Annahme nicht-parabolischer Bänder (Kane-Model (Kane, 1957)). Die Messwerte zeigen den gleichen Verlauf wie die berechneten Werte. Die gemessenen Werte liegen zwischen den berechneten Werten für die Streuung an polar-optischen und akustischen Phononen. Der gemessene temperaturabhängige Verlauf des Seebeck-Koeffizienten der mit Bi- bzw. Ti-dotierten PbTe Schichten unterscheidet sich nur unwesentlich. Somit kann für Ti-Dotierung die gleichen Streumechanismen wie für Bi-Dotierung angenommen werden.

Abbildung 7.7

Vergleich des temperaturabhängigen Verlaufs von berechneten Seebeck-Koeffizienten für verschiedene Streumechanismen mit gemessenen Werten einer Bi-dotierten (Dreiecke) und einer Ti-dotierten (Punkte), epitaktischen PbTe-Schicht auf BaF₂ mit ähnlichen Ladungsträgerkonzentrationen von $n = 5,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $5,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$



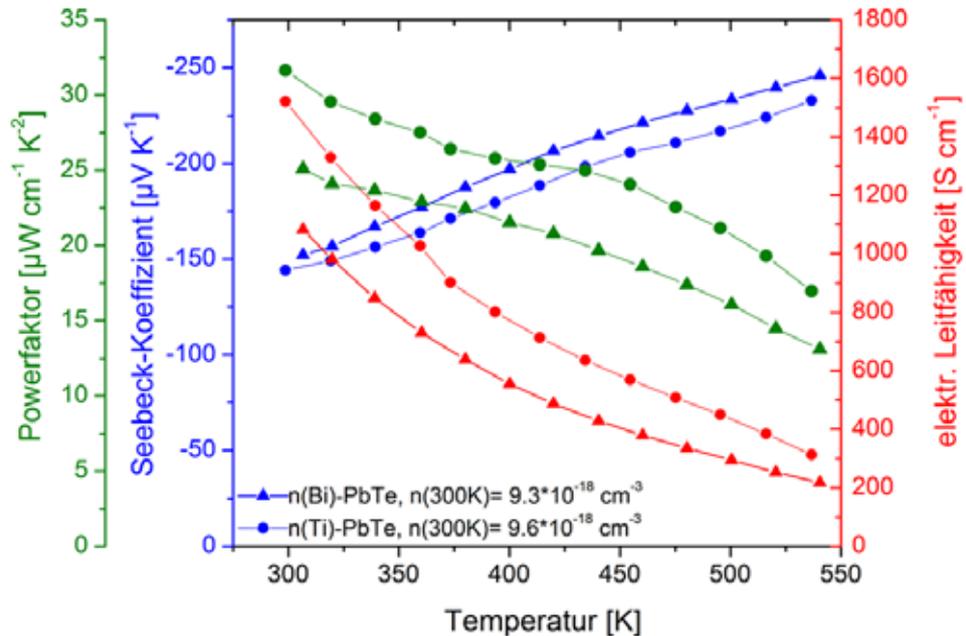
Auch bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen von $n \sim 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist der temperaturabhängige Verlauf des Seebeck-Koeffizienten (blau) einer Bi- und einer Ti-dotierten PbTe-Schicht (Dreiecke bzw. Punkte) ähnlich (Abbildung 7.8). In diesem Temperaturbereich ist somit keine Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten durch eine Reduzierung bipolarer Effekte mittels des Fermi-Level-Pinnings zu beobachten.¹⁶ Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit (rote Messpunkte in Abbildung 7.8) der Bi- bzw. Ti-dotierten PbTe-Schicht weist keine Besonderheiten auf. Lediglich ist die elektrische Leitfähigkeit der Ti-dotierten Schicht deutlich höher als die der Bi-dotierten Schicht. Da die Ladungsträgerkonzentrationen ähnlich sind, lässt sich dies nur auf eine bessere Beweglichkeit der Ladungsträger in der Ti-dotierten Schicht

¹⁶ Aus einer einfachen Abschätzung sollten bipolare Effekte erst deutlich oberhalb von 700 K auftreten. Dies ist oberhalb der maximal möglichen Messtemperatur des in dieser Arbeit verwendeten Messplatzes SRX.

zurückführen. Resultierend erhält man einen höheren Powerfaktor (grüne Messkurven in Abbildung 7.8) der Ti-dotierten Schicht.

Abbildung 7.8

Vergleich des Seebeck-Koeffizienten (blau), der elektrischen Leitfähigkeit (rot) und des Powerfaktors (grün) einer Bi-dotierten (Dreieck) und einer Ti-dotierten (Punkt), epitaktischen PbTe-Schicht auf BaF₂ mit ähnlichen Ladungsträgerkonzentrationen von $n = 9,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $9,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

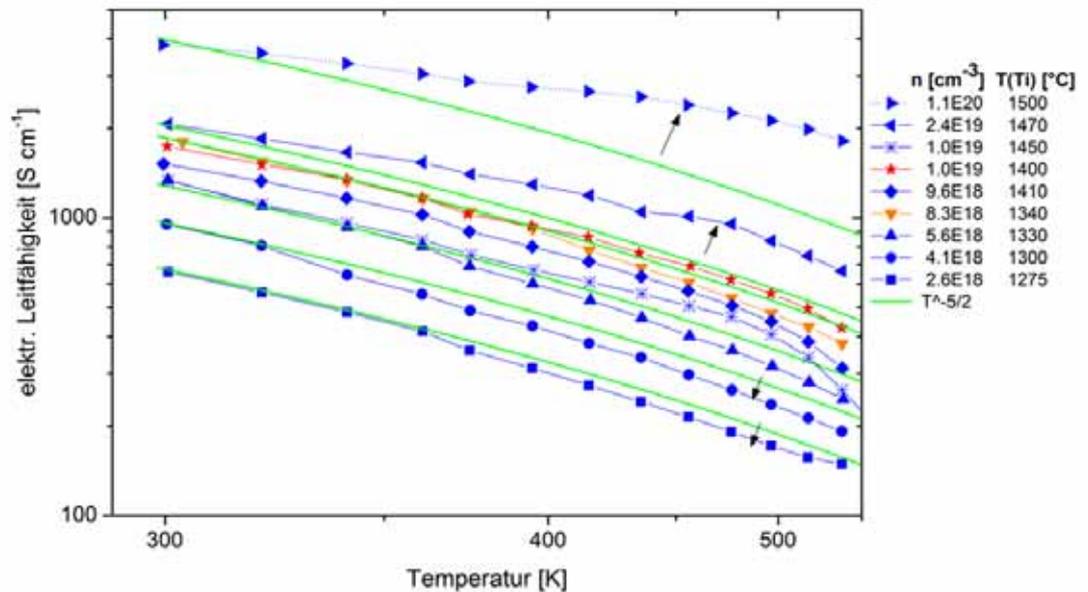


Die temperaturabhängigen Hall-Effekt Messungen zeigen, dass die Ladungsträgerkonzentration (Abbildung 6.43) im untersuchten Bereich nicht von der Temperatur abhängen. Das impliziert, dass die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 6.45) allein von der Beweglichkeit der Ladungsträger abhängt, wie dies für mit z.B. Bi- oder Iod-dotiertes PbTe der Fall ist. Die Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen ist hoch, was für eine gute Qualität der Schichten spricht.

Der temperaturabhängige Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit für unterschiedliche Ti-Dotierungen ist in Abbildung 7.9 aufgeführt. Als Vergleich ist das typische $T^{-5/2}$ -Verhalten gemäß Kapitel 0 (grüne Linien in Abbildung 7.9) zum Vergleich dargestellt. Auffällig ist, dass der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten mit einer Ti-Dotierung unterhalb des kritischen Wertes $N_{\text{Ti, krit}}$ bei $T(\text{Ti}) = 1340 \text{ °C}$ zu kleineren Leitfähigkeiten abweicht. Bei Schichten oberhalb dieses kritischen Wertes $N_{\text{Ti, krit}}$, der mit dem Fermi-Level-Pinning zusammenfällt, weicht der Verlauf zu höheren Leitfähigkeiten ab. Ganz deutlich ist dies bei den orange bzw. rot gefärbten Werten der Proben mit einer Ladungsträgerkonzentration von $8,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($T(\text{Ti}) = 1340 \text{ °C}$) bzw. $1,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($T(\text{Ti}) = 1400 \text{ °C}$ in Abbildung 7.9) zu erkennen. Bis zu einer Temperatur von 400 K liegen die Kurven direkt übereinander und stimmen mit dem üblichen $T^{-5/2}$ -Verhalten überein. Oberhalb 400 K weichen beide Kurven von dem $T^{-5/2}$ -Verhalten ab. Die Werte der Probe mit $T(\text{Ti}) = 1340 \text{ °C}$ weichen zu kleineren Leitfähigkeiten ab, wobei sich die Leitfähigkeit der anderen Probe mit $T(\text{Ti}) = 1400 \text{ °C}$ erhöht.

Abbildung 7.9

Temperaturabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlich Ti-dotierter Schichten im Vergleich zu einem $T^{-5/2}$ -Verlauf.



Dieses beobachtete Verhalten ähnelt dem von Hopping-Transport-Prozessen: Bei geringen Defekt- bzw. Dotierstoffkonzentrationen sind die Zustände der Ladungsträger lokalisiert und können nicht am Ladungsträgertransport teilnehmen. Erst bei einer ausreichenden Defekt- bzw. Dotierstoffkonzentration überlappen die Wellenfunktionen und es bildet sich ein Defekt- bzw. Störstellenband aus. Dieses Modell zur Erklärung des beobachteten temperaturabhängigen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit ist konsistent mit dem oben verwendeten Modell zur Beschreibung des Fermi-Level-Pinning Effektes.

Bei sehr hoher Ti-Konzentration ist eine sehr starke Veränderung des temperaturabhängigen Verlaufes zu beobachten. Dies kann als Indiz gelten, dass die Schichten bei Ti-Effusionszellentemperaturen oberhalb von 1450 °C, bei denen ein weiterer Anstieg der Ladungsträgerkonzentration beobachtet wurde, sich von den anderen Schichten unterscheiden. Bei dem weiteren Anstieg der Ladungsträgerkonzentration oberhalb einer Ti-Effusionszellentemperatur von 1450 °C kann es einerseits sein, dass die Elektronen des Ti-3d Zustandes delokalisiert werden, da die Dotieratome so zahlreich sind, dass sich die Wellenfunktionen überlappen und ein Störstellenband ausbilden. So würden die Elektronen wieder zum Ladungsträgertransport beitragen können. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass durch die hohen Ti-Anteile beim Wachstum elektrisch aktive Gitterfehler gebildet wurden, was ebenfalls zu einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration führen kann, wie es beim Stabwachstum in Kapitel 6.2.2 (blaue Dreiecke in Abbildung 6.26) beobachtet wurde. So kann es beispielsweise vorkommen, dass durch das MBE-Wachstum, welches nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, mehr Ti-Atome in das Gitter eingebaut werden, als es von der Löslichkeitsgrenze im

thermodynamischen Gleichgewicht möglich wäre. Dafür sprechen die Stabilitätsuntersuchungen, bei denen die Probe mit der höchsten Ladungsträgerkonzentration und Ti-Konzentration während der Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit thermisch zyklisiert wurde. Die gemessenen elektrischen Eigenschaften sind nur bis zu einer Temperatur von ~550 K stabil. Bei Messungen zu höheren Temperaturen werden deutliche Veränderungen des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. Aus dem Seebeck-Koeffizienten bei Raumtemperatur kann aus dem Schottky-Pisarenko Diagramm (Abbildung 6.42) auf die Ladungsträgerkonzentration der Probe nach der Messung geschlossen werden. Zudem kann aus der so erhaltenen Ladungsträgerkonzentration und der bei Raumtemperatur gemessenen elektrischen Leitfähigkeit die Beweglichkeit berechnet werden. Die so erhaltene Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger sind in Tabelle 7-1 aufgeführt. Daraus ist zu erkennen, dass nach der dritten Messung bis 590 K die Ladungsträgerkonzentration von 10^{20} cm^{-3} auf $\sim 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ fällt. Dies entspricht einer deutlichen Abnahme an elektrisch aktiven Störstellen. Zugleich wird keine Verbesserung der Beweglichkeit beobachtet. Erklärbar ist dies dadurch, dass sich möglicherweise im thermodynamischen Gleichgewicht überschüssiges Titan zu einer elektrisch neutralen TiTe_x -Phase verbindet, wie es bei den Diffusionsuntersuchungen beobachtet wurde. Die Ladungsträgerkonzentration verringert sich weiter bis auf eine Ladungsträgerkonzentration von $n \sim 6 \cdot 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nach einer Temperung bei 650 K. Danach steigt sie auf $n \sim 9 \cdot 10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wieder an. Dies entspricht der Ladungsträgerkonzentration, bei der das Fermi-Level-Pinning beobachtet wurde. Interessant ist, dass erst bei dieser Temperung ein Anstieg der Beweglichkeit auf $\mu \sim 700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ festzustellen ist.

Tabelle 7-1

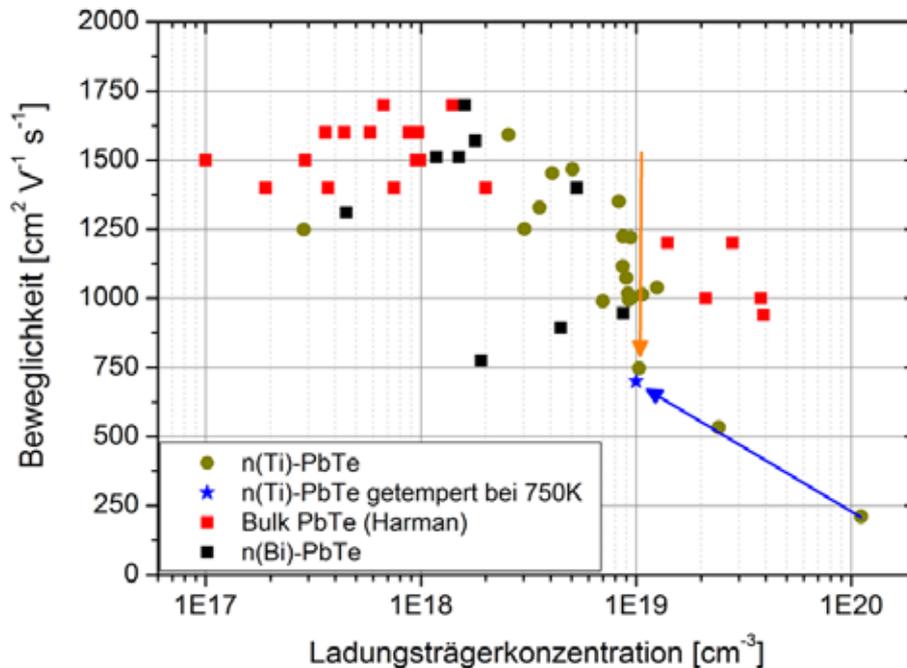
Berechnete Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit berechnet aus den elektrischen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten bei 300K der in-situ Stabilitätsuntersuchungen (Abbildung 6.47, Abbildung 6.48)

	T_{max}	$n_{300\text{K}}$	$\mu_{300\text{K}}$
As grown		$1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1. Messung	470 K	$1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2. Messung	510 K	$1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3. Messung	590 K	$4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
4. Messung	650 K	$6 \cdot 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
5. Messung	650 K	$6 \cdot 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
6. Messung	706 K	$8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
7. Messung	758 K	$9 \cdot 10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
8. Messung	750 K	$9 \cdot 10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Vergleicht man diese Beweglichkeit (blauer Stern in Abbildung 7.10) mit den Beweglichkeiten, der mit gleichen Wachstumsparametern hergestellten Ti-dotierten PbTe Schichten, so ist festzustellen, dass die getemperte Probe die geringste Beweglichkeit aufweist. Der blaue Pfeil in Abbildung 7.10 zeigt die Veränderung der elektrischen Eigenschaften der Schicht durch die Temperung bei 750 K an. Interessanter Weise ist eine kontinuierliche Abnahme der Beweglichkeit (oranger Pfeil in Abbildung 7.10) mit Zunahme der Ti-Dotierstoffmenge im Bereich des Fermi-Level-Pinnings zu beobachten.

Abbildung 7.10

Vergleich der Beweglichkeit diverser PbTe-Proben mit der bei 750 K getemperten Schicht (blauer Stern), deren Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit sich entsprechend des blauen Pfeils verändert hat. Der orange Pfeil zeigt die Abnahme der Beweglichkeit mit Ti-Zunahme im Bereich des Fermi-Level-Pinnings an.



Möglicherweise besteht auch ein direkter Zusammenhang zwischen dem Wechsel der Valenz des Titan-Ions und damit des Fermi-Level-Pinnings mit der Löslichkeit bzw. dem Einbau von Titan in das Kristallgitter von PbTe. Es könnte sein, dass sich ab einer bestimmten Dotierstoffkonzentration $N_{\text{Ti krit}}$ der Einbau des Titans verändert. Durch den kleineren oktaedrisch kovalenten Radius des Titans gegenüber Pb^{2+} kommt es zu Verspannungen des Gitters, wie es in dieser Arbeit durch Röntgenuntersuchungen gezeigt werden konnte. Ab einer kritischen Dotierstoffkonzentration $N_{\text{Ti krit}}$ könnte es möglich sein, dass Titan zum Beispiel interstitiell eingebaut wird.

7.4 Einbau von Titan in PbTe

Der Einbau von Titan in das Wirtsgitter von PbTe bzw. (Pb,Ge)Te wurde über Diffusionsuntersuchungen an chalkogenarmen und -reichen Proben untersucht. Dazu wurden verschiedene Dreischichtsysteme gewachsen, wobei in einer mittleren Schicht eine deutlich erhöhte Titan-Konzentration vorliegt. Die darunter liegenden epitaktischen Schichten waren entweder chalkogenarm oder chalkogenreich hergestellt worden. Durch SIMS-Tiefenprofile wurden die gewachsenen und getemperten Schichtsysteme analysiert. Trotz verschieden aufgebauter Schichtsysteme konnte kein eindeutiger Hinweis auf einen bestimmten Diffusionsmechanismus gewonnen werden. Die Untersuchungen hinsichtlich der Diffusion von Ti in PbTe deuten eher auf einen sehr komplexen Prozess hin. Beispielsweise wurde mittels XRD-Untersuchungen beobachtet (Abbildung 6.81 und Abbildung 6.82), dass nach den Temperungen bei 250 °C und 300 °C 111-orientierte Reflexe von Blei deutlich zu erkennen sind. Dies spricht für eine komplette „einfache“ chemische Umsetzung von $Ti + x PbTe \rightarrow TiTe_x + x Pb$ an den Grenzschichten. Dieser Befund ist unabhängig vom Metall/Chalkogen-Verhältnis.

Bei Auslagerungstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Blei unabhängig vom superstöchiometrischen Metall/Chalkogen-Verhältnis konnten keine zeitlich abhängigen Diffusionsverbreiterungen festgestellt werden. Bei Auslagerungstemperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Blei wurden zwar deutliche Diffusionsverbreiterungen beobachtet, diese waren jedoch ebenfalls unabhängig von der Auslagerungszeit und Temperatur, so dass angenommen wird, dass die Diffusionsverbreiterung im engen Zusammenhang mit dem bei den Temperungen oberhalb von 325 °C flüssig vorliegendem Blei zusammenhängt. Die umfangreichen Diffusionsuntersuchungen konnten somit nicht experimentell belegen, ob Titan in das Kristallgitter auf einem Pb-Platz, einem Te-Platz oder in das Zwischengitter eingebaut wird.

Auf Grund der Ergebnisse in dieser Arbeit würden letztendlich nur noch Diffusionsuntersuchungen an Hand des $TiTe_2 / (Pb,Ge)Te$ Systems Sinn ergeben. Für die Herstellung solcher Schichtsysteme müsste das heteroepitaktische Wachstum von $TiTe_2$ auf (Pb,Ge)Te untersucht werden¹⁷, um eine Diffusion entlang von Korngrenzen zu vermeiden. Dazu bedarf es für geeignete Abscheideraten allerdings einer $TiTe_2$ -Effusionszelle, die in dieser Arbeit nicht zur Verfügung steht. Es müsste bei den Temperungen auch der hohe Dampfdruck von $TiTe_2$ durch niedrige Temperaturen berücksichtigt

¹⁷ Das heteroepitaktische Wachstum von $TiTe_2$ auf 111-orientiertem (Pb,Ge)Te auf der PbTe reichen Seite der Mischungslücke scheint nach ersten Betrachtungen der Gitterkonstanten denkbar, zumal es sich bei $TiTe_2$ um einen Van-der-Waals Kristall handelt (Kim, M. Mizuno, & Adachi, 1998).

werden, wodurch nur sehr geringe Diffusionsraten erzielbar sind bzw. sehr lange Auslagerungsdauern benötigt werden.

Daher wurde in dieser Arbeit versucht, durch die Oberflächenoxidation auf den Einbau von Titan in Bleitellurid zu schließen. Anhand von XPS-Untersuchungen und einem Modell von Zyubina et al. (Zyubina, Neudachina, Yashina, & Shtanov, 2005) hinsichtlich der Oberflächenoxidation von PbTe konnte gefolgert werden, dass mit steigender Ti-Zellentemperatur der Anteil an Anionen-Leerstellen zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass Ti auf dem Gitterplatz von Pb eingebaut wird, was in Übereinstimmung mit den Betrachtungen der Elektronegativitäten (nach Pauling: Ti: 1,54; Pb: 1,8; Te: 2,1 (Haynes, 2012)) ist. Zu erwähnen ist aber auch unter Berücksichtigung der hohen Reaktionsenthalpie und des hohen Dampfdruckes von $TiTe_x$ -Verbindungen, dass es möglich ist, dass sich mit zunehmender Ti-Zellentemperatur mehr Tellur als eine $TiTe_x$ -Verbindung verflüchtigt und daher der Anteil an Anionen-Leerstellen zunimmt.

Für weitere Informationen der XPS-Untersuchungen hinsichtlich der chemischen Bindung von Titan in den Schichten war die Titan-Konzentration bei allen untersuchten Proben zu gering. Ein ähnliches Problem ist bei Elektronenspinresonanz-Untersuchungen, die an der Ohio State University in Columbus durchgeführt wurden, aufgetreten. Für diese Messungen sind die in dieser Arbeit hergestellten Schichten zu dünn, so dass keine ausreichende Materialmenge für ein ausreichendes Messsignal zur Verfügung steht. Momentan wird daher versucht, die Auflösung der Messinstrumentation für weitere Aussagen zu verbessern.

Festzustellen ist im Zusammenhang mit dem beobachteten Fermi-Level-Pinning und der starken Beeinflussung des epitaktischen Wachstums durch die Ti-Dotierung, dass viele der Dotierstoffe wie Ti, Cr und Ga, bei denen ein Festsetzen der Ladungsträgerkonzentration ebenfalls beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.6), einen sehr ähnlichen oktaedrisch-kovalenten Radius wie Ti nach den Berechnungen von Morelli et al. aufweisen. Da dieser an der unteren 5%-Löslichkeitsgrenze für die Substitution für Pb liegt, hängt möglicherweise der in diesen Materialien beobachtete Fermi-Level-Pinning Effekt eng mit der Löslichkeit der Elemente in PbTe zusammen.

In gesamt Würdigung aller Ergebnisse spricht vieles für den Einbau von Titan auf dem Blei-Platz in PbTe, jedoch kann dies nicht als endgültig gesichert angesehen werden.

7.5 Titan-dotierte Übergitter

In dieser Arbeit konnten erfolgreich Ti-dotierte PbTe/(Pb,Ge)Te Übergitter mit unterschiedlichen Übergitterperioden von 4 bis 80 nm mit einem Dickenverhältnis der PbTe-Lage zur (Pb,Ge)Te-Lage von 1:1 hergestellt werden. Die Übergitterstrukturen konnten mittels Röntgendiffraktogrammen und im Rahmen der Auflösungsgrenze mit SIMS-Analysen nachgewiesen werden.

Die Beweglichkeiten der Ladungsträger nehmen mit abnehmender Übergitterperiode zu (Abbildung 6.95), wobei die Ladungsträgerkonzentration bis auf die Probe mit der kleinsten Übergitterperiode konstant bleibt. Die geringere Ladungsträgerkonzentration dieses Übergitters führt zu einem höheren Seebeck-Koeffizienten, aber einer niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit. Trotzdem hat durch die geringere Ladungsträgerkonzentration das Übergitter mit der geringsten Periode von 4nm den höchsten Powerfaktor.

Die gemessene Wärmeleitfähigkeit der Übergitter nimmt mit abnehmender Übergitterperiode deutlich ab. Mittels eines parabolischen Bandmodells wurden die Lorenzzahl und damit der Elektronenanteil an der Wärmeleitfähigkeit berechnet. Über das Wiedemann-Franz-Gesetz wurde dann die Wärmeleitfähigkeit der Phononen berechnet. Die Gitterwärmeleitfähigkeit der Übergitter mit einer großen Übergitterperiode ist ungefähr $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und damit gleich der von Massivmaterial (siehe Kapitel 4.1). Es ist zudem ersichtlich, dass der Phononenanteil der Wärmeleitfähigkeit bei einer Übergitterperiode von 8 nm ein Minimum aufweist. Das Übergitter mit 4 nm Periode hat eine deutlich höhere Gitterwärmeleitfähigkeit ähnlich der von Massivmaterial. Dieser Befund entspricht den Beobachtungen an $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Übergittern (Venkatasubramanian, Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures, 2000). Bei diesen Beobachtungen wurde ebenfalls bei sehr kleinen Übergitterstrukturen (<5 nm) ein Angleichen der Gitterwärmeleitfähigkeit an die der Festlösung beobachtet.

Damit konnte gezeigt werden, dass trotz des kleinen Mischbereichs von PbTe und GeTe Übergitterstrukturen aus PbTe/(Pb,Ge)Te möglich sind und durch eine geeignete Übergitterperiode eine wenn auch geringe Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit erzielt werden kann.

Insgesamt gesehen, wurde an der Probe mit der geringsten Übergitterperiode die höchste thermoelektrische Gütezahl ZT gemessen. Hierbei überwiegt der Einfluss der geringeren Ladungsträgerkonzentration auf den Powerfaktor die die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit bei der Probe mit der Übergitterperiode von 8 nm. Daraus folgt, dass für optimale

thermoelektrische Eigenschaften die Ladungsträgerkonzentration durch Dotierung und die Gitterwärmeleitfähigkeit durch Nanostrukturen angepasst werden müssen.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist es erstmalig gelungen, Titan-dotierte epitaktische PbTe, (Pb,Ge)Te im bleitelluridreichen Existenzbereich der kubischen Mischphase und PbTe/(Pb,Ge)Te-Übergitter Schichten herzustellen. Dazu wurden mittels Molekularstrahlepitaxie bulk-ähnliche Schichten mit einer Dicke von $\sim 2 \mu\text{m}$ auf (111)-orientiertem, einkristallinen BaF_2 abgeschieden. Die epitaktischen Schichten wurden auf die strukturellen (XRD, TEM, REM, SIMS), galvanomagnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften untersucht.

Für die Experimente in dieser Arbeit wurden zu Beginn eine Ti-Hochtemperatur-Effusionszelle und eine Ge-Effusionszelle in Betrieb genommen. Der Einbau von Titan in die epitaktischen Schichten wurde mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) nachgewiesen. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie von hoch Ti-dotierten PbTe-Schichten konnte eine nahezu perfekte Kristallqualität der Schichten frei von Titan-Ausscheidungen oder von Ti-basierten Phasen beobachtet werden. Röntgendiffraktometrie- und Oberflächenmorphologie-Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigten jedoch eine starke Beeinflussung des epitaktischen Wachstums durch die Ti-Zugabe im Dotierstoffbereich. Als eine Ursache hierfür wurde die Bildung von TiTe_x -Verbindungen und deren zumindest teilweisen Desorption von der Oberfläche identifiziert. Daher wurden die Wachstumsparameter der Molekularstrahlepitaxie wie Substrattemperatur, PbTe-Flussraten und Te-Stabilisationsflussraten variiert und die Auswirkungen untersucht. Durch eine Verringerung der Substrattemperatur auf $350 \text{ }^\circ\text{C}$, einer Steigerung der PbTe-Flussrate um 25% sowie einer deutlichen Reduzierung des Te-Stabilisationsflusses konnten epitaktische PbTe-Schichten mit optimierten elektrischen Eigenschaften hergestellt werden.

Bemerkenswerter Weise konnte ein direkter Zusammenhang der Oberflächenmorphologie mit den Transporteigenschaften der bulk-ähnlichen Schichten aufgezeigt werden: Desto glatter und strukturfreier die Schichten bei Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen waren, desto höher war die Beweglichkeit der Ladungsträger.

Es ist in dieser Arbeit gelungen, über die Variation des Te-Stabilisationsflusses chalkogenarme und chalkogenreiche epitaktische Schichten in dem PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase von (Pb,Ge)Te darzustellen. Dabei wurde festgestellt, dass es mittels MBE möglich ist, Ladungsträgerkonzentrationen über $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für Elektronenleitung wohingegen für Defektelektronen-Leitung eine Ladungsträgerkonzentration von maximal $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mit den verwendeten Wachstumsparameter zu erzielen ist.

Ebenso wurde beobachtet, dass die maximale Beweglichkeit der Ladungsträger von undotierten und Ti-dotierten (Pb,Ge)Te-Schichten im PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase mit Zunahme des Germanium-Gehaltes durch Legierungsstreuung abnimmt.

Die chalkogenarmen und chalkogenreichen epitaktischen Schichten wurden als Ausgangspunkt für die Beurteilung der Wirkweise von Titan als Dotierstoff in PbTe-reichem (Pb,Ge)Te genutzt. Durch eine Erhöhung der Ti-Effusionszellentemperatur kann der Ti-Gehalt in den PbTe-Schichten erhöht werden. Es wurde beobachtet, dass mit steigender Ti-Effusionszellentemperatur auch die Ladungsträgerkonzentration ansteigt. Hall-Effekt und Seebeck-Effekt Messungen zeigen übereinstimmend, dass Elektronenleitung vorliegt. Temperaturabhängige Hall-Effekt Messungen in der Gruppe von Prof. J. Heremans an der Ohio State University bestätigten die Wirkungsweise des Titans in Bleitellurid als Donator. Durch die Untersuchungen an chalkogenarmen und chalkogenreichen (Pb,Ge)Te-Schichten im PbTe-reichen Existenzbereich der Mischphase kann es als gesichert angesehen werden, dass Titan als Donator in Bleitellurid und Blei-Germaniumtellurid-Festlösungen im PbTe-reichen Existenzbereich der kubischen Mischphase fungiert.

Dazu kann als gesichert angesehen werden, dass sich bei der Dotierung von PbTe mit Titan Resonanzzustände ausbilden, was sich in einem Festsetzen der Ladungsträgerkonzentration bei $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ äußert. Das Fermi-Niveau wird dadurch $\sim 52 \text{ meV}$ oberhalb der Leitungsbandkante festgesetzt (gepinnt). Da der Beitrag des Resonanz-Zustandes der tiefen Ti-Störstelle mit einem Großteil der Zustandsdichte von PbTe im Leitungsband zusammenfällt, wird der Seebeck-Koeffizient gegenüber einer herkömmlichen Dotierung mit z.B. Wismut nicht erhöht. Dies verdeutlichen auch die temperaturabhängigen Seebeck-Effekt Messungen. Allerdings wurde bei temperaturabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen ein Abweichen des für PbTe typischen $T^{-5/2}$ -Verlaufs beobachtet. Dies Verhalten konnte ähnlich eines Hopping-Transportes erklärt werden. Unterhalb einer Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sind die Elektronen lokalisiert, oberhalb dieser Ladungsträgerkonzentration überlappen sich die Wellenfunktionen und es bildet sich ein Störstellenband aus. Dies führt ähnlich eines Hopping-Transportes bei niedrigen Dotierstoffkonzentrationen zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit, oberhalb der kritischen Dotierstoffkonzentration erhöht sie sich. Dieses Modell zur Erklärung des beobachteten temperaturabhängigen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit ist konsistent mit dem in dieser Arbeit verwendeten Modell zur Beschreibung des Fermi-Level-Pinning.

Für das Fermi-Level-Pinning wurde ein Modell entsprechend einer Gleichgewichtsreaktion eines chemischen Puffers hinsichtlich der Valenzzustände des Dotierstoffes entworfen. In Abhängigkeit eines kritischen

Konzentrationswertes wird der Dotierstoff als Donator z.B. Ti^{4+} für Pb^{2+} oder bei Überschreiten des kritischen Wertes in einem neutralen Zustand z.B. Ti^{2+} für Pb^{2+} in das Kristallgitter eingebaut, wodurch sich die Ladungsträgerkonzentration nicht weiter erhöht.

Diese Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht (König, et al., 2011) und dienen zudem in einem Review-Artikel als exemplarisches Beispiel für Resonanzstreuung in PbTe (Heremans, Wiendlocha, & Chamoire, 2011).

Bei sehr hohen Titan-Zugaben wurde eine erneute Steigerung der Ladungsträgerkonzentration festgestellt. Hierfür sind mehrere Ursachen wie ein erneuter Valenz-Wechsel, Änderung des Einbaus oder Veränderungen des Wachstums möglich. Dies konnte nicht abschließend geklärt werden. Durch Annealing-Experimente mit in-situ Seebeck-Effekt- und elektrische Leitfähigkeitsmessungen an den höchsten Ti-dotierten PbTe Proben konnte jedoch gezeigt werden, dass sich durch die Auslagerung bei ~ 750 K eine Ladungsträgerkonzentration von $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ mit einer entsprechenden Beweglichkeit wieder einstellen lässt. So wird das epitaktische Wachstum, das nicht im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt, als eine maßgebliche Ursache für das beobachtete Verhalten angesehen.

Es konnten zudem erste Hinweise für direkte Zusammenhänge einer Löslichkeitsgrenze des Dotierstoffes und des beobachteten Fermi-Level-Pinnings beobachtet werden. Um diesen Befund zu sichern, bedarf es weiterführender Untersuchungen.

Der Einbau des Titans in Bleitellurid wurde mittels Diffusionsexperimenten und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Trotz verschiedener Experimente mit unterschiedlichen Schichtaufbauten wurde ein komplexes Diffusionsverhalten gefunden, das nicht durch einfache Leerstellen- bzw. Zwischengitterdiffusion beschrieben werden kann. Die Diffusionsexperimente zeigen beispielsweise in [111]-Richtung vorzugsorientierte Blei-Ausscheidungen nach Temperungen unterhalb des Schmelzpunktes von Blei bei 600 K. Dies wird auf eine komplette einfache chemische Umsetzung und die Bildung von TiTe_x -Verbindungen an den Grenzflächen zurückgeführt. Auf Basis der Ergebnisse der Diffusionsexperimente und der Beeinflussung des epitaktischen Wachstums durch Bildung von TiTe_x -Verbindungen konnte Titan als ein starker Tellur-Getter belegt werden.

Nach einem Modell von Zyubina et al. über das Oxidationsverhalten der Oberfläche von PbTe konnte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie gefolgert werden, dass mit steigender Ti-Effusionszellentemperatur und damit mit steigendem Ti-Gehalt der Anteil an Anionen-Leerstellen im PbTe-Kristallgitter zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass Titan auf dem Gitterplatz

von Pb eingebaut wird. Alle Ergebnisse dieser Arbeit sprechen für den Einbau von Titan auf dem Blei-Platz in PbTe, jedoch kann dies nicht als endgültig gesichert angesehen werden.

Im Sinne der Steigerung der thermoelektrischen Effektivität durch Nanostrukturen wurden Ti-dotierte PbTe/(Pb,Ge)Te-Übergitter hergestellt und deren thermoelektrische Eigenschaften analysiert. Es wurden Übergitterstrukturen mit Übergitterperioden von nominell 4 nm, 8 nm, 20 nm, 40 nm und 80 nm und einem 1:1-Verhältnis von PbTe und $\text{Pb}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}\text{Te}$ gewachsen. Die Übergitterstruktur konnte mit SIMS- und Röntgenuntersuchungen nachgewiesen werden. Die Beweglichkeit der Ladungsträger in diesen Übergitterschichten ist verhältnismäßig hoch, und nimmt mit kleiner werdender Übergitterperiode zu, während die Ladungsträgerkonzentration bis auf die Probe mit der kleinsten Übergitterperiode konstant bleibt. Die geringere Ladungsträgerkonzentration der Probe mit der kleinsten Übergitterperiode führt dazu, dass diese die besten thermoelektrischen Eigenschaften aufweist, obwohl die aus den experimentellen Werten berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit der Schicht mit der zweitkleinsten Übergitterperiode die größte Reduzierung aufgrund der Nanostrukturen aufweist. Somit konnte gezeigt werden, dass bereits kleine Massendifferenzen der einzelnen Lagen zu einer wenn auch geringen Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit bei geeigneter Übergitterperiode führen können.

In Anbetracht aller Ergebnisse muss geschlussfolgert werden, dass für die Erzielung der besten thermoelektrischen Eigenschaften die Ladungsträgerkonzentration durch Dotierung und die Gitterwärmeleitfähigkeit durch Nanostrukturen kombiniert optimiert werden müssen.

Mit dieser Arbeit konnten wesentliche Beiträge zur Aufklärung der Dotierung und des Einbaus von Titan in Bleitellurid geleistet werden. Insgesamt zeigt die Ti-Dotierung von epitaktischen (Pb,Ge)Te-Schichten im PbTe-reichen Existenzbereich der kubischen Mischphase in jeglicher Hinsicht ein deutlich komplexeres Verhalten als erwartet wurde und als es beispielsweise für Bi-Dotierung von PbTe der Fall ist.

9 Literaturverzeichnis

- Abou-Ras, D., Kirchartz, T., & Rau, U. (2011). *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Abrikosov, N., Bankina, V., Poretskaya, L., Shelimova, L., & Skudnova, E. (1969). *Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compounds*. New York: Plenum Press.
- Ahmad, S., Hoang, K., & Mahanti, S. D. (2006). Ab Initio Study of Deep Defect States in Narrow Band-Gap Semiconductors: Group III Impurities in PbTe. *Phys. Rev. Lett.* *96*, 056403.
- Akimov, B. A., Dmitriev, A. V., Kholkhlov, D. R., & Ryabova, L. I. (1993). Carrier Transport and Non-Equilibrium Phenomena in Doped PbTe and Related Materials. *Phys. Stat. Sol. (a)* *137*, 9.
- Alberici, S., Zonca, R., & Pashmakov, B. (2004). Ti diffusion in chalcogenides: a ToF-SIMS depth profile characterization approach. *Applied Surface Science* *231–232*, 821–825.
- Alchalabi, K. (2001). *Eigenschaften und Anwendung epitaktischer IV-VI Schichten*, Diss. ETH Nr. 14419. Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- Alekseeva, G. T., Vedernikov, M. V., Gurieva, E. A., Konstantinov, P. P., Prokof'eva, L. V., & Ravich, Y. I. (1998). Donorlike behavior of rare-earth impurities in PbTe. *Semiconductors Volume 32, Number 7*, 716-719.
- Allgaier, R., & Scanlon, W. (1958). Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe, and PbTe between Room Temperature and 4.2°K. *Phys. Rev. Vol. 111, 4*, 1029.
- Alt, H. C. (1990). Experimental Evidence for a Negative-U center in Gallium Arsenide Related to Oxygen. *Physical Review Letters*, *65, 27*, 3421–3424.
- Altenkirch, E. (1911). Über den Nutzeffekt der Thermosäule. *Physikalische Zeitschrift*, vol. 12, 920.
- Antcliffe, G., Parker, S., & Bate, R. (1972). cw operation and nitric oxide spectroscopy using diode lasers of Pb_{1-x}GexTe. *Appl. Phys. Lett.* *21*, 505-507.
- Appold, G., Grisar, R., Bauer, G., Burkhard, H., Ebert, R., Pascher, H., et al. (1979). Inter- and Intradband Magneto-optical Transitions in Pb_{1-x}Sn_xTe. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, *43*, 1101.
- Ashcroft, N., & Mermin, D. (2007). *Festkörperphysik 3. Auflage*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH.
- Baraff, G. A., Kane, E. O., & Schlüter, M. (1980). Theory of the silicon vacancy: An Anderson negative-U system. *Phys. Rev. B* *21*, 5662–5686.
- Beyer, H. (2001). *Dissertation „Thermoelektrische Effektivität von IV-VI Mehrfach-Quantentrog und Übergitter-Systemen“*. Johannes Kepler Universität Linz.
- Birkholz, U. (1967). Thermoelektrische Stromerzeuger. In K. J. Euler, *Energiedirektumwandlung* (S. 62ff). Gießen: Thiemig-Taschenbücher.
- Booker, R., & Unvala, B. A. (1965). Growth of epitaxial silicon layers by vacuum evaporation. *Philosophical Magazine*, *11:109*, 11-30.
- Braun, W. (1999). *Applied RHEED*. Berlin: Springer Verlag.
- Cahill, D. G., Ford, W. K., Goodson, K. E., Mahan, G. D., Majumdar, A., Maris, H. J., et al. (2003). Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, 793.
- Caillat, T. (kein Datum). *private Kommunikation*. 2009.
- Chen, G. (1997). Thermal Conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices. *Phys. Rev. B* *57*, 14958–14973.
- Cordes, H., & Schmid-Fetzer, R. (1994). Phase equilibria in the Ti-Te system. *Journal of Alloys and Compounds* *216*, 197-206.

- Cutler, M., & Mott, N. F. (1969). Observation of Anderson localization in an electron gas. *Phys. Rev.* *181*, 1336.
- D.M. Freik, V.I. Boychuk, & L.I. Mezhylovsjka. (2003). Atomic defects and physical-chemical properties of PbTe-InTe solid solutions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 454-457.
- Dalven, R. (1969). A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. *Infrared Physic, Vol. 9*, 141-184.
- Dashevsky, Z., Shusterman, S., Horowitz, A., & Dariel, M. (1998). The effect of a graded In profile on the figure of merit of PbTe. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* *545*, 513.
- Dugaev, V. K., Litvinov, V. I., & Łusakowski, A. (1999). Mixed-valence states in narrow-gap IV-VI semiconductors with rare-earth ions. *Physical Review B, Vol. 59*, 23, 15190.
- Eberl, M.-K. G. (Nov. 2004). *Temp. at vapor pressure*. Abgerufen am 12. Februar 2011 von www.mbe-kompo.de/applications/vap_data.html
- Elshabini-Riad, A., & Barlow, F. (1997). *Thin film technology Handbook*. New York: Mc Graw Hill.
- Feit, Z., Zemel, A., Eger, D., & Sternberg, I. (1982). Influence of impurity doping on the electrical properties of LPE grown (Pb,Sn)Te and Pb(Se,Te). *Physics of narrow gap semiconductors, Lectures Notes in Physics*, 69.
- Freik, D., Boychuk, V., & Mezhylovsjka, L. (2003). Atomic defects and physical-chemical properties of PbTe-InTe solid solutions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, V. 6, N. 4*, 454-457.
- Freik, D., Ruvinskii, M., Ruvinskii, B., & Galushchak, M. (2001). Crystallochemistry of defects in lead telluride films. *Semicon. Phys., Quant. Electr. and Optpelectr.*, 5-8.
- Freik, A. (2003). Atomic Defects and Physical-Chemical Properties on Lead Chalkogenides Thin Films (Review). *Physics and chemistry of solid state V. 4, No 2*, 191-212.
- Fritts, R. (1960). Lead Telluride alloys and junctions. In I. B. Cadoff, & E. Miller, *Thermoelectric materials and devices* (S. 143). New York: Reinhold Pub. Corp.
- Fritts, R. W., Grove, E., & Karrer, W. (1957). Thermoelectric Generator. *US Patent Office 2811571A1*.
- Gelbstein, Y., Dashevsky, Z., & Dariel, M. (2005). High performance n-type performance PbTe-based materials for thermoelectric applications. *Physica B*, *363*, 196-205.
- Goldsmith, J. (2010). *Introduction to Thermoelectricity*. Berlin: Springer.
- Grodzicka, E., Dobrowolski, W., Kossut, J., Story, T., & Witkowska, B. (1994). Peculiarities of transport properties in semiconductors with resonant impurities: HgSe:Fe versus PbTe:Cr. *Journal of Crystal Growth* *138*, 1034-1039.
- Harman, T. (2002). Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science* *297*, 2229.
- Harman, T. (2005). Nanostructured Thermoelectric Materials. *Journal of Electronic Materials*, *Vol. 34, No. 5*, L19.
- Harman, T., Spears, D., & Manfra, M. (1996). High Thermoelectric Figures of Merit in PbTe Quantum Wells. *J. Electr. Mater.* *25 (7)*, 1121-1127.
- Haynes, W. M. (2012). *CRC Handbook of Chemistry and Physics 92nd Edition (Internet Version 2012)*. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis.
- Heremans, J. P., Wiendlocha, B., & Chamoire, A. M. (2011). Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. *Energy Environ. Sci.*, DOI: 10.1039/c1ee02612g.
- Heremans, J., Jovovic, V., Toberer, E., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., et al. (2008). Enhancement of TE Efficiency in PbTe by distotion of the electronic density of states. *Science* *321*, 554.
- Hermann, M. A., & Sitter, H. (2004). *Molecular Beam Epitaxy. Fundamentals und Current Status*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag.

- Hicks, L. D., & Dresselhaus, M. (1993). Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B* 47, 16631.
- Hicks, L., & Dresselhaus, M. (1993). Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B* 47, 12727.
- Hjalmarson, H. P., Vogl, P., Wolford, D. ..., & Dow, J. D. (1980). Theory of Substitutional Deep Traps in Covalent Semiconductors. *Phys. Rev. Letters* 44, 810.
- Hsu, K., Loo, S., Guo, F., Chen, W., Dyck, J., Uher, C., et al. (2004). Cubic AgPbmSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science* 303, 818.
- Hubbard, J. (1963). Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proc. Roy. Soc. A* 276, 238, 238.
- Ibach, H., & Lüth, H. (2002). *Festkörperphysik*, 6. Auflage. Berlin: Springer Verlag.
- Ioffe, A. F. (1957). *Semiconductor thermoelements*. Infosearch Ltd.
- Ioffe, A. F., & Stil'bans, L. S. (1959). Physical problems of thermoelectricity. *Rep. Prog. Phys.* 22, 167.
- Jaworski, C., Kulbachinskii, V., & Heremans, J. (2009). Resonant level formed by tin in Bi₂Te₃ and the enhancement of room-temperature thermoelectric power. *Phys. Rev. B* 80, 233201.
- Joyce, B. A., Bradley, R. R., & Booker, G. R. (1967). A study of nucleation in chemically grown epitaxial silicon films using molecular beam techniques III. Nucleation rate measurements and the effect of oxygen on initial growth behaviour. *Philosophical Magazine*, 15:138, 1167-1187.
- Kaidanov, V., & Ravich, Y. (1985). Deep and resonance states in IV-VI semiconductors. *Soviet Physics Uspekhi* 28, , 31.
- Kane, E. (1957). Band structure of InSb. *J. Phys. Chem. Solids* 1, 249.
- Kendall, L., & Bredt, J. (1968). *Patentnr. 3,652,421*. USA.
- Khokhlov, D. (2003). *Lead Chalcogenides - Physics and Applications*. New York: Taylor & Francis Books Inc.
- Khokhlov, D., & Volkov, B. (2003). Fermi level pinning and long-term relaxation effects in doped IV-VI narrow-gap semiconductors. *Journal of Science and Engineering, Volume 1, Issue 2,* 266-273.
- Kim, Y.-S., Mizuno, I. T., & Adachi, H. (1998). Electronic Structures and Chemical Bonding of TiX₂ (X=S, Se, and Te). *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37*, 4878-4883.
- Kittel, C. (2006). *Einführung in die Festkörperphysik, 14. Auflage*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH.
- Koh, Y. K., Vineis, C. J., Calawa, S. D., Walsh, M. P., & Cahill, D. G. (2009). Lattice thermal conductivity of nanostructured thermoelectric materials based on PbTe. *Appl. Phys. Lett., Vol. 94*, 153101.
- Kohn, W. (1957). Effective Mass Theory in Solids from a Many-Particle Standpoint. *Phys. Rev.* 105, , 509-516.
- König, J. (2005). *Wärmeleitfähigkeit von IV-VI Epitaxieschichten*. Freiburg i.Br.: Albert-Ludwigs Universität Freiburg.
- König, J., Jacquot, A., & Böttner, H. (2010). Thermoelectric properties of n-type (Pb,Sn)Se thin films and bulk single crystals. *Proc. European Conference on thermoelectrics, Como, Italy*.
- König, J., Nielsen, M., Gao, Y., Winkler, M., Jacquot, A., Böttner, H., et al. (2011). Titanium forms a resonant level in the conduction band of PbTe. *Phys. Rev. B* 84, 205126.
- Koval'chik, T., & Maslakovets, Y. (1956). The influence of impurities on the electrical properties of lead telluride. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* 11 Vol 26, 2417-2431.
- Kröger, F. A. (1964). *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam: North Holland pub. Co.
- Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1958). Relation between the concentration of imperfections in solids. *Z. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press. Vol. 5,* 208-223.
- Landolt-Börnstein, G. (1983). *41C: Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. 10.1007/b71138: Springer materials.

- Lent, C. S., Bowen, M. A., Allgaier, R. S., Dow, J. D., Sankey, O. F., & Ho, E. S. (1987). Impurity levels in PbTe and (Pb,Sn)Te. *Solid State Communications, Vol. 61*, 83-87.
- Lide, D. R. (2007). CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version (87th Edition). *Taylor and Francis, Boca Raton, FL*.
- Lischka, K. (1986). Deep Level Defects in Narrow Gap Semiconductors. *phys. stat. sol. (b) 133*, , 17.
- Lutz, J. (2011). *Halbleiter-Leistungsbaulemente, 2. Auflage*. Berlin: Springer-Verlag.
- Mahan, G., & Sofo, J. (1996). The Best Thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 93*, 7437.
- Maier, H., & Hesse, J. (1980). *Growth, Properties and Applications of Narrow Gap Semiconductors*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Maissel, L., & Glang, R. (1983). *Handbook of thin film technology*. New York: Mc Graw-Hill Book Company.
- Matano, C. (1933). On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals (The Nickel-Copper System). *Jpn. J. Phys. 8*, 109.
- Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F., & Chen, G. (2009). Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy Environ. Sci., 2*, 466–479.
- Morelli, D. T., Heremans, J. P., & Thrush, C. M. (2003). Magnetic and thermal properties of iron-doped lead telluride. *Physical Review B 67*, 035206.
- Müller, P., Fach, A., John, J., Tiwari, A. N., Zogg, H., & Kostorz, G. (1996). Structure of epitaxial PbSe grown on Si(111) and Si(100) without a fluoride buffer layer. *J. Appl. Phys. 79*, 1911.
- Ngai, T. L., Marshall, D., Sharma, R. C., & Chang, Y. A. (1987). Thermodynamic properties and phase equilibria of Pb-Te binary system. *Monatshefte für Chemie 118*, 277-300.
- Nikolic, P. (1969). Solid solution of lead-germanium chalcogenide alloys and some of their optical properties. *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), Vol. 2*, 383-388.
- Novoselova, A., Zlomanov, V., Karbanov, S., Matveyev, O., & Gas'kov, A. (1972). Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides. *Progress in Solid State Chemistry, Vol. 7*, 85-115.
- Pankratova, O., Grigor'eva, L., Zvinchuk, R., & Suvorov, A. (1993). Thermodynamic submicroheterogeneity of hexagonal Titanium Selenides and Tellurides. *Zh. Neorg. Khim., vol. 38, no.3*, , 410.
- Parada, N. J., & Pratt, G. W. (1969). New Model for Vacancy States in PbTe. *Phys. Rev. Lett., VOL 22, 5*, 180.
- Pei, Y., Shi, X., LaLonde, A., Wang, H., Chen, L., & Snyder, G. J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature, Vol. 473*, 66.
- Peltier, J. C. (1834). Nouvelles experiences sur la caloricit  des courans  lectrique. *Ann. de Chim. et de Phys. 56*, 371.
- Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., et al. (2008). High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science 320*, S. 634.
- Queisser, H.-J. (1971). Deep impurities. *Advances in Solid State Physics, Vol. 11, Festk rperprobleme 11*, 45-64.
- Rabii, S. (1974). *Physics of IV-VI Compounds and Alloys*. London: Gordon & Breach Science Publisher Ltd.
- Ravich, Y. I. (1995). Selective carrier scattering in thermoelectric materials. *CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL, Chp. 7*, 67.
- Ravich, Y. I., Efimova, B. A., & Tamarchenko, V. I. (1971). Scattering of Current Carriers and Transport Phenomena in lead chalcogenides II. *phys. stat. sol. (b) 43*, 453.
- Ravich, Y., Efimova, B., & Smirnov, I. (1970). *Semiconducting Lead Chalcogenides*. New York: Plenum Press.

- Rogacheva, E., Pinegin, V., & Tavrina, T. (1997). Percolation effects in Pb_{1-x}GexTe solid solutions. *Proc. SPIE Vol. 3182*, 364.
- Roh, J. W., Jang, S. Y., Kang, J., Lee, S., Noh, J.-S., Kim, W., et al. (2010). Size-dependent thermal conductivity of individual single-crystalline PbTe nanowires. *Appl. Phys. Lett.* *96*, 103101.
- Rowe, D. M. (1995). *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC Press, Inc. ISBN 0- 8493- 0146- 7.
- Rowe, D., & Bhandari, C. M. (1986). Preparation and thermal conductivity of doped semiconductors. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, Vol. *13*, 233-289.
- Sankey, O. F., Dow, J. D., & Hess, K. (1982). Theory of resonant scattering in semiconductors due to impurity central-cell potentials. *Appl. Phys. Lett.* *41*, 664.
- Sauer, R. (2009). *Halbleiterphysik*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH.
- Schenk, M., Berger, H., Klimakow, A., Mühlberg, M., & Wienecke, M. (1988). Nonstoichiometry and Point defects in PbTe. *Cryst. Res. Technol.* *23*, 77-84.
- Schmidtke, H. (1975). *Diffusion in IV-VI Verbindungen PbSe, PbTe, SnTe, SnSe*. Dissertation an der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster.
- Seebeck. (1823). Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. *Abhandlungen der Preußischen Akademie der Wissenschaften*.
- Sizov, F. F., Teterkin, V. V., Prokof'eva, L. V., & Gurieva, E. A. (1980). Influence of a transition element impurity Ti on the energy band spectrum of PbTe. *Sov. Phys. Semicond* *14* (9), 1063.
- Slack, G. A., & Galginaitis, S. (1964). Thermal Conductivity and Phonon Scattering by Magnetic Impurities in CdTe. *Phys. Rev.* *133*, A253–A268.
- Sommerlatte, J., Nielsch, K., & Böttner, H. (2007). Thermoelektrische Multitalente. *Physik Journal* *6*, 35-41.
- Sootsman, J., Pcionek, R., Kong, H., Uher, C., & Kanatzidis, M. (2006). Strong Reduction of Thermal Conductivity in Nanostructured PbTe Prepared by Matrix Encapsulation. *Chem. Mater.* *18*, 4993.
- Springholz, G., & Bauer, G. (1992). Investigation of (Pb,Eu)Te molecular beam epitaxy by reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. *60*, 1600 - 1602 .
- Strauss, A. J. (1973). Effect of Pb- and Te-Saturation in Impurity-Doped PbTe. *Journal of Electronic Materials*, Vol. *2*, No. *4*, 553.
- Suzuki, A., & Wahlbeck, P. G. (1966). Vaporization Study of the Titanium-Tellurium System. *The Journal of Physical Chemistry*, 1914.
- Thomas, G., & Goringe, M. J. (1979). *Transmission Electron Microscopy of Materials*. ISBN 0-471-12244-0: John Wiley.
- Tritt, T. (2004). *Thermal conductivity*. New York: Kluwer Academic.
- Tsidil'kovskii, M. (1992). Zero-gap semiconductors with magnetic impurities forming resonance donor states. *Sov. Phys. Usp.* *35*, 85.
- Ueta, A., Springholz, G., Schinagl, F., Marschner, G., & Bauer, G. (1997). Doping studies for MBE of PbTe and (Pb,Eu)Te. *Thin Solid Films* *306*, 320-325.
- van der Pauw, L. (1958). A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech Rev*, 220.
- Venkatasubramanian, R. (2000). Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures. *PHYS. REV. B VOL* *61*, *4*, 3091.
- Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., & O'Quinn, B. (2001). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, Vol. *413*, 597.
- Vineis, C. J., Harman, T. C., Calawa, S. D., Walsh, M. P., Reeder, R. E., Singh, R., et al. (2008). Carrier concentration and temperature dependence of the electronic transport properties of epitaxial PbTe and PbTe/PbSe nanodot superlattices. *Phys. Rev. B* *77*, 235202.

- Vinogradova, M. N., Gurieva, E. A., Zharski, V. I., Zarubo, S. V., Prokof'eva, L. V., Dedegkaev, T. T., et al. (1978). Influence of transition element Ti impurities on transport properties of PbTe. *Sov. Phys. Semicond.* 12 (4), 387.
- Vogl, P. (1981). Chemical trends of deep impurity levels in covalent semiconductors. *Advances in Solid State Physics, Vol. 21*, 191-219.
- Volykhov, A. A., Yashina, L. V., & Shtanov, V. I. (2006). Phase Relations in Pseudobinary Systems of Germanium, Tin, and Lead Chalcogenides. *Inorganic Materials, Vol. 42, No. 6*, 596–604.
- W. Fritts, E. G. (1959). *Patentnr. 2,896,005*. USA.
- W. M. Haynes, e. (2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92. Ausgabe*. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis.
- Weißmantel, C., & Hamann, C. (1995). *Grundlagen der Festkörperphysik*. Berlin: Springer Verlag, ISBN 3 335 00421 3.
- Wiesauer, K. (2000). Spiral Growth of PbTe (111) in MBE far from thermodynamic equilibrium. *Proc. Material Research Society*.
- Wilamowski, Z., Swiatek, K., Dietl, T., & Kossut, J. (1990). Resonant states in semiconductors: A quantitative study of HgSe : Fe. *Solid State Communications, Vol. 74, No. 8*, 833-837.
- Winter, M. (2009). *WebElements Periodic Table of the Elements | Lead | lead telluride*. Abgerufen am 11. 06 2009 von http://www.webelements.com/compounds/lead/lead_telluride.html
- Yaraneri, H., Grasserie, A., & Loram, J. (1982). Coupled phase transition in (Pb,Ge)Te. *Physics of narrow gap semiconductors, Lectures Notes in Physics*, 270.
- Yu, P. Y., & Cardona, M. (1996). *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Heidelberg: Springer-Verlag.
- Zasavitsky, E. A. (2005). Thermoelectric power of Tl doped PbTe Monocrystal. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 0511289.
- Zawadzki, W. (1974). Electron transport phenomena in small-gap semiconductors. *Advances in Physics*, 23:3, , 435 - 522.
- Zlomanov, V., Sheiman, M., Demin, V., & Legendre, B. (2001). Phase Diagram and Thermodynamic Properties of Phases in the In-Te System. *Journal of Phase Equilibria Vol. 22 No. 3*, 339.
- Zogg, H., Blunier, S., Fach, A., Maissen, C., Müller, P., Teodoropol, S., et al. (1994). Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF₂, BaF₂/CaF₂, and PbSe/BaF₂/CaF₂ layers on Si(111) after many temperature cycles. *Phys. Rev. B. Vol. 50*, 10 801.
- Zogg, H., Mueller, P., Fach, A., John, J., Paglino, C., & Tiwari, A. N. (1995). Epitaxy of narrow gap IV-VI materials on Si(111) and Si(100) substrates: Growth, properties, and thermal mismatch strain accommodation. *Proc. SPIE Vol. 2554, Growth and Characterization of Materials for Infrared Detectors II, Randolph E. Longshore; Jan W. Baars; Avishai Kepten; Eds.*, 35-42.
- Zyubina, T., Neudachina, V., Yashina, L., & Shtanov, V. (2005). XPS and ab initio study of the interaction of PbTe with molecular oxygen. *Surface Science* 574, 52–64.

10 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl, der diese Arbeit ermöglichte und mich bei der Durchführung dieser Arbeit durch wertvolle Hinweise und Diskussionen unterstützte.

Mein großer Dank gilt zudem Dr. Harald Böttner für die Anregung zum Thema und den zahlreichen Diskussionen, die zur erfolgreichen Fertigstellung dieser Arbeit beitrugen.

Zudem möchte ich mich bei Prof. Dr. Elmar Wagner und Prof. Dr. Karsten Buse bedanken, dass sie mir es ermöglichten, die Arbeit am Fraunhofer IPM durchzuführen. Zudem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Fraunhofer IPM für die zahlreiche Unterstützung bedanken. Herrn Dipl. Phys. M. Winkler danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit innerhalb der letzten Jahre und wünsche ihm alles Gute bei seiner Promotion. Zudem möchte ich mich bei Dr. A. Jacquot und Dr. H.-F. Pernau für die Unterstützung bei der Durchführung zahlreicher Messungen danken.

Prof. Dr. Joseph Heremans und seiner Gruppe von der Ohio State University in Columbus, OH, USA, vor allem Michele Nielsen und Yi-Bin Gao, danke ich für wertvolle Diskussionen und der Durchführung der Tieftemperaturmessungen der Transporteigenschaften.

Prof. Dr. Lorenz Kienle und Dr. Ulrich Schürmann von der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel möchte ich herzlich für die TEM-Untersuchungen danken.

Prof. Dr. Wolfgang Bensch und seiner Gruppe von der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, vor allem S. Buller und Dr. Xi Liu danke ich für die temperaturabhängigen Röntgendiffraktogramme und wertvolle Diskussionen.

Prof. Dr. Jürgen Janek und Prof. Dr. Sabine Schlecht von der Justus-Liebig Universität Gießen, Prof. Dr. Yuri Grin, Direktor des Max-Planck-Institutes für Chemische Physik fester Stoffe und Priv.-Doz. Dr. Peter Zahn vom Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V. möchte ich mich besonders für hilfreiche Diskussionen danken.

Prof. Dr. Ulrich Birkholz danke herzlich für die vielen interessanten Gespräche über die Historie der Thermoelektrik und die fröhlichen Stunden mit ihm und seiner Frau Roswita Birkholz.

Dr. Lutz Kirste vom Fraunhofer IAF in Freiburg danke ich für unterschiedlichste Röntgen- und SIMS-Untersuchungen.

Dr. Uwe Vohrer und Joachim Mayer vom Fraunhofer IGB in Stuttgart danke ich für die Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie.

Großer Dank gilt meiner Familie, die immer zu mir gestanden ist und mich liebevoll unterstützt hat, meine Interessen zu fördern und meinen Weg zu gehen.

Allen, die mich unterstützt haben und die hier nicht namentlich erwähnt wurden, sei auch herzlichst gedankt und ich bitte um Verständnis!

11 Publikationen / Vorträge

11.1 Publikationen / Vorträge im Rahmen der Arbeit

König, J. ; Nielsen, M. ; Gao, Y. ; Winkler, M. ; Jacquot, A. ; Böttner, H. ; Heremans, J.; Titanium forms a resonant level in the conduction band of PbTe, Phys. Rev. B 84 (2011), No. 20, Art. 205126, 5 pp. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.205126>)

König, J. D. ; Winkler, M. ; Boettner, H.; Transport properties of doped, nanostructured IV-VI epitaxial films grown by MBE, Journal of Electronic Materials 38 (2009), No.7, pp.1418-1422 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-0717-3>)

König, J. D.; Nielsen, M. ; Gao, Y. ; Winkler, M. ; Jacquot, A. ; Böttner, H. ; Heremans, Investigations on the Fermi-Level Pinning effect in Ti doped PbTe, oral presentation, XXXI International Conference on Thermoelectrics 2012, July 9-12, 2012, Aalborg, Denmark

Schürmann, U.; König, J.; Winkler, M.; Böttner, H.; Kienle, L.; TEM Investigations on PbTe and BiTe/SbTe for Thermoelectric Applications, Z. Anorg. Allg. Chemie 2010, (2010), p. 2045

Gao, Yi-Bin; Koenig Jan D.; Nielsen, Michele D.; Wiendlocha, Bartlomiej; Boettner, Harald; Heremans, Joseph P.; Fermi level pinning in Ti doped PbTe; APS March Meeting 2012, Volume 57, Number 1, February 27–March 2, 2012; Boston, Massachusetts, Abstract ID: BAPS.2012.MAR.L17.2, <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2012.MAR.L17.2>

Jaegle, M.; Jacquot, A.; Bayer, B.; Tarantik, K.; Herm, O.; Drost, S.; Pernau, H.F.; König, J.; Böttner, H.; Innovative characterization and optimization techniques for thermoelectric thin films, oral presentation, XXX International Conference on Thermoelectrics 2011, June 18 - 21, 2011, Traverse City, USA

11.2 Weitere referierte Publikationen, Buchbeiträge und eingeladene Vorträge

König, J.; Hahn, R.; Thermoelectric Generators; Buchkapitel in Spieß, P. (Editor); Handbook of Energy Harvesting Power Supplies and Applications, Pan Stanford Pub., 30.04.2013, Print-ISBN: 9789814241861

Böttner, H.; König, J.; Nanoscale Thermoelectrics - A Concept for higher energy efficiency?, Buchkapitel in Lambauer, J. (Editor); Nanotechnology and Energy - Science, Promises and Limits, Pan Stanford Pub., 31.08.2012, Print-ISBN: 9789814310819

König, J. ; Jacquot, A. ; Böttner, H.; High temperature thermoelectric properties of IV-VI MBE films alloyed with tin, Korean Thermoelectric Society -KTS-; International Thermoelectric Society -ITS-; Institute of Electrical and Electronics Engineers -IEEE-; IEEE Components, Packaging, and Manufacturing Technology Society; ICT 2007, XXVI International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ; June 3 - 5, 2007, Shineville Luxury Resort, Jeju, Korea Piscataway/NJ; IEEE, 2008, pp.55-60 (DOI; <http://dx.doi.org/10.1109/ICT.2007.4569422>)

König, J. ; Jacquot, A. ; Böttner, H.; N-type lead-chalcogenide thermoelectric materials alloyed with tin, Hogan, T.P.; Thermoelectric power generation; Symposium held November 26 - 29, 2007, Boston, Massachusetts, U.S.A. Warrendale, Pa.; MRS, 2008, pp.147-154 (Materials Research Society Symposium Proceedings 1044)

König, J. ; Winkler, M. ; Buller, S. ; Bensch, W. ; Schürmann, U. ; Kienle, L.; Böttner, H.; Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 superlattices grown by nanoalloying, Journal of Electronic Materials 40 (2011), No.5, pp.1266-1270 (DOI; <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-011-1578-0>)

Winkler, M. ; König, J.D. ; Buller, S. ; Schuermann, U. ; Kienle, L. ; Bensch, W.; Boettner, H.; Nanoalloyed Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films and $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Multilayers, MRS proceedings (2011) mrss11-1329-i10-15, pp. 1329 (DOI; [10.1557/opl.2011.1237](http://dx.doi.org/10.1557/opl.2011.1237))

König, J. ; Böttner, H. ; Tomforde, J. ; Bensch, W.; Thermoelectric properties of phase-change materials, Korean Thermoelectric Society -KTS-; International Thermoelectric Society -ITS-; Institute of Electrical and Electronics Engineers -IEEE-; IEEE Components, Packaging, and Manufacturing Technology Society; ICT 2007, XXVI International Conference on Thermoelectrics, Proceedings; June 3 - 5, 2007, Shineville Luxury Resort, Jeju, Korea Piscataway/NJ; IEEE, 2008, pp.390-393 (DOI; <http://dx.doi.org/10.1109/ICT.2007.4569502>)

Hinsche, N. F.; Yavorsky, B. Yu.; Gradhand, M.; Czerner, M.; Winkler, M.; König, J.; Böttner, H.; Mertig, I.; Zahn P.; Thermoelectric transport in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ superlattices, Phys. Rev. B 86, 085323 (2012)

Schürmann, U., Winkler, M. ; König, J.D. ; Liu, X. ; Duppel, V. ; Bensch, W. ; Böttner, H.; Kienle, L; In-situ TEM Investigations on Thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Multilayers, Adv. Eng. Mater. 14 (2012), pp. 14

Winkler, M. ; Liu, X. ; König, J.D. ; Kirste, L. ; Böttner, H. ; Bensch, W. and Kienle, L.; Sputtered p-Type $\text{Sb}_2\text{Te}_3/(\text{Bi,Sb}_2)\text{Te}_3$ Soft Superlattices Created by Nanoalloying, *Journal of electronic materials* 41 (2012), pp. 1322

Winkler, M. ; Liu, X. ; König, J.D. ; Buller, S. ; Schürmann, U. ; Kienle, L. ; Bensch, W. ; Böttner, H.; Electrical and structural properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films grown by the nanoalloying method with different deposition patterns and compositions, *J. Mater. Chem.* 22 (2012), pp. 11323 - 11334

Peranio, N. ; Winkler, M. ; Bessas, D. ; Aabdin, Z. ; König, J. ; Böttner, H. ; Hermann, R.P. ; O. Eibl; Room-temperature MBE deposition, thermoelectric properties, and advanced structural characterization of binary Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 521 (2012), pp. 163-173

Aabdin, Z. ; Peranio, N. ; Eibl, O. ; Töllner, W. ; Nielsch, K. ; Bessas, D. ; Hermann, R.P. ; Winkler, M. ; König, J. ; Böttner, H. ; Pacheco, V. ; Schmidt, J.; Hashibon, A. ; Elsässer C.; Nanostructure, excitations, and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based nanomaterials, *Journal of Electronic Materials* (2012) (DOI;10.1007/s11664-012-1997-6)

Peranio, N. ; Aabdin, Z. ; Töllner, W. ; Winkler, M. ; König, J. ; Eibl, O. ; Nielsch, K. ; Böttner, H. ; Low loss EELS and EFTEM study of Bi_2Te_3 based bulk and nanomaterials, *MRS Proceedings* 1329 (2011), mrss11-1329-i10-21 (DOI;10.1557/opl.2011.1238)

Peranio, N.; Winkler, M.; Aabdin, Z.; König, J.; Böttner, H.; Eibl, O.; Room temperature MBE deposition Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films with low charge carrier densities, *Physica Status Solidi A* (2011) (DOI; 10.1002/pssa.201127440)

Aabdin, Z.; Winkler, M.; Bessas, D.; König, J.; Peranio, N.; Eibl, O.; Hermann, R.P.; Böttner, H.; Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy at Room Temperature, *MRS Proceedings* 1329 (2011), mrss11-1329-i04-04 (DOI;10.1557/opl.2011.1251)

Aabdin, Z.; Peranio, N.; Winkler, M.; Bessas, D.; König, J.; Hermann, R.P.; Böttner, H.; Eibl, O; Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films grown by room-temperature MBE, *J. Electr. Mat.* (2011) (DOI; 10.1007/s11664-011-1870-z)

Bartholomé, K.; Jägle, M.; Ebling, D.; König, J.; Jacquot, A.; Böttner, H.; Energieautarke Sensorik im Flugzeug, *Technisches Messen ; TM* 77 (2010), No.9, pp.445-451 (DOI; <http://dx.doi.org/10.1524/teme.2010.0038>)

Scholdt, M.; Do, H.; Lang, J.; Gall, A.; Colsmann, A.; Lemmer, U.; Koenig, J. D.; Winkler, M.; Boettner, H.; Organic semiconductors for thermoelectric

applications, *Journal of Electronic Materials* 39 (2010), No.9, pp.1589-1592 (DOI; <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1271-8>)

Schmidt, J.; Koenig, J.; Jacquot, A.; Boettner, H.; Weissgaerber, T.; Kieback, B.; Application of spark plasma sintering for manufacturing of thermoelectric materials, European Powder Metallurgy Association -EPMA-; EURO PM 2007, International Powder Metallurgy Congress & Exhibition. Proceedings. Vol. 3; Powder pressing ; sintering ; full density & alternative consolidation ; modelling ; secondary & finishing operations ; PM in Toulouse - at the forefront of european technology; 15 - 17 October 2007, Pierre Baudis Congress Centre, Toulouse, France Shrewsbury; EPMA, 2007, pp.105-109

Böttner, H.; Ebling, D.G.; Jacquot, A.; König, J.; Kirste, L.; Schmidt, J.; Structural and mechanical properties of spark plasma sintered n- and p-type bismuth telluride alloys, *Physica status solidi. Rapid research letters* 1 (2007), No.6, pp.235-237 (DOI; <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.200701170>)

Jacquot, A.; Jägle, M.; König, J.; Ebling, D.G.; Böttner, H.; Theoretical Study of the Harman- Method for Evaluating the Thermoelectric Performance of Materials and Components at High Temperature, European Thermoelectric Society -ETS-; ECT 2007. Online proceedings ; Odessa, Ukraine, September 10-12, 2007,

König, J. D.; Böttner, H.; Tomforde, J.; Bensch, W.; Thermoelectric properties of phase-change materials, *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings* 2007, pp.390-393 (DOI; <http://dx.doi.org/10.1109/ICT.2007.4569502>)

König, J. D.; Böttner, H.; Nanotechnological concepts for new thermoelectric materials, Invited Talk, Materials Science & Technology MS&T conference, Pittsburg, USA, 06. November 2008

König, J. D.; Böttner, H.; Stand und Entwicklungsbedarf für thermoelektrische Werkstoffe und Module, Invited Talk, 1. Fachtagung Thermische Rekuperation im Kraftfahrzeug, München, 05. November 2009

König, J. D.; Böttner, H.; Thermoelektrik – Von der Synthese der Materialien bis in die Anwendung, Invited Talk, ATZ Live: Werkstoffe im Automobilbau, Stuttgart, 19. Mai 2011

König, J. D.; Nanoscale Thermoelectrics, Invited Talk, DS 59.2, Symposium DS 59: Thermoelectric Materials, Thin Films, and Nanostructures, DPG-Frühjahrstagung 2011, Dresden, 18. März 2011

König, J. D.; Bi₂Te₃ related Nanostructures, Invited Talk, I4.3, Symposium I: Nanoscale Heat Transfer---Thermoelectrics, Thermophotovoltaics, and

Emerging Thermal Devices, 2011 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA,
27. April 2011

König, J. D.; High-Temperature Thermoelectrics, Invited Talk, HiTemp 2012
Conference, München, 11. September 2012

