

Thermoelektrische Eigenschaften von binären und
ternären Schichten der Materialsysteme
 $\text{Cu}_y\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
M. Sc. David Hartung

-ANNO 2018-

Betreuer:
Prof. Dr. P. J. Klar

Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich 07:
I. Physikalisches Institut
AG Mikro- und Nanostrukturphysik

Abstract

In order to find cost-effective, sustainable, environmentally friendly and thus mass-suitable materials for thermoelectric applications, the thermoelectric properties of sputtered thin films of copper oxides, copper sulfides, copper oxysulfides and zinc oxysulfides were investigated. Copper, ZnO and ZnS served as target material, while oxygen and hydrogen sulfide were used as reactive gases. Due to the presence of copper vacancies in the crystal lattice the copper oxides/sulfides/oxysulfides exhibit *p*-type conductivity, while the zinc oxide and ternary zinc oxysulfide are *n*-type conducting caused by shallow donor states of hydrogen. Both material classes could be the basis for future sustainable and ecologically harmless thermoelectric generators. Thin films are excellent suitable to determine and evaluate the thermoelectric properties as function of the stoichiometry and doping. Parameters such as Seebeck coefficient S , electrical conductivity σ , charge carrier concentration (n or p) and thermal conductivity κ were determined in a temperature range from about 150 to 300 K. With these results, it was possible to determine the relevant thermoelectric parameters, the power factor and for some sample series also the figure of merit ZT . To classify the material classes X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used.

For the undoped copper oxide system, the influence of the phase transitions from Cu_2O to Cu_4O_3 and from Cu_4O_3 to CuO on the thermoelectric properties was studied. The stoichiometry was adjusted by increasing the O_2 reactive gas flow in the growth process. An improvement of the thermoelectric properties has been realized with nitrogen doping, which was achieved by an additional constant N_2 -flow in the process chamber. By changing the reactive gas to H_2S , copper sulfide thin films were deposited. At low H_2S -flows $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ was deposited, while with increasing gas flow a transition to $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ occurs, which also exhibit signatures of further copper sulfide phases. Copper oxysulfides were realized by an additional constant O_2 -flux. As the H_2S -flux increases, an exchange of anions occurs in the cubic Cu_2O lattice resulting in the composition $\text{Cu}_2\text{O}_{0.45}\text{S}_{0.55}$. At higher fluxes $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ forms with a small amount of oxygen. The introduction of small amounts of foreign atoms, such as sulfur, in the ZnO or Cu_2O lattice leads to the reduction of the thermal conductivity and thus to an increase of the figure of merit compared to the binary compounds. This effect was studied on the ternary $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$.

Based on the investigations of the thermoelectric properties as a function of the material composition, carried out in this work, future doping studies will allow to achieve a higher electrical conductivity and thus an increase of the thermoelectric figure of merit ZT .

Zusammenfassung

Mit dem Ziel kostengünstige, nachhaltige, umweltfreundliche und somit massentaugliche Materialien für thermoelektrische Anwendungen zu finden, wurden in dieser Arbeit Dünnschichten der Kupferoxide, Kupfersulfide, Kupferoxisulfide und Zinkoxisulfide mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden und auf thermoelektrische Eigenschaften untersucht. Als Targetmaterial wurde Kupfer, ZnO und ZnS verwendet, während als Reaktivgase Sauerstoff und Schwefelwasserstoff eingesetzt wurden. Die Kupferoxide/Sulfide/Oxisulfide sind aufgrund der vorliegenden Kupferleerstellen im Kristallgitter p -leitend, während das Zinkoxid und das ternäre Zinkoxisulfid aufgrund von flachen Donatorzuständen des Wasserstoffs n -leitend sind. Beide Materialklassen könnten die Basis zukünftiger nachhaltiger und ökologisch unbedenklicher thermoelektrischer Generatoren sein. Die abgeschiedenen Schichten sind exzellent geeignet, um thermoelektrische Eigenschaften als Funktion der Stöchiometrie und Dotierung zu bestimmen und zu bewerten. Dabei wurden Parameter wie Seebeck-Koeffizient S , elektrische Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration (n oder p) und Wärmeleitfähigkeit κ temperaturabhängig im Bereich von ca. 150 bis 300 K untersucht. Mit diesen Ergebnissen konnten die für die Thermoelektrik relevanten Größen Leistungsfaktor und bei einigen Probenreihen auch die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl ZT bestimmt werden. Zur Klassifizierung der Materialklassen wurde die Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie verwendet.

Bei dem undotierten Kupferoxidsystem wurde der Einfluss der Phasenübergänge von Cu_2O zu Cu_4O_3 und von Cu_4O_3 zu CuO auf die thermoelektrischen Parameter studiert. Das Einstellen der Stöchiometrie erfolgte mittels Erhöhung des O_2 -Reaktivgasflusses im Wachstumsprozess. Eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften ist mit einer Stickstoffdotierung realisiert worden, welche durch einen zusätzlichen konstanten N_2 -Fluss in der Prozesskammer erreicht wurde. Mit dem Wechsel zum H_2S als Reaktivgas wurden Kupfersulfiddünnschichten abgeschieden. Bei niedrigen Flüssen wurde β - Cu_2S abgeschieden und mit der Erhöhung des Reaktivgasflusses erfolgte ein Übergang zum $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Es finden sich Anzeichen für weitere Kupfersulfidphasen. Mittels einem zusätzlichen konstanten O_2 -Fluss wurden Kupferoxisulfide realisiert. Mit steigendem H_2S -Fluss erfolgt ein Austausch an Anionen im kubischen Cu_2O -Gitter bis zu der Komposition $\text{Cu}_2\text{O}_{0,45}\text{S}_{0,55}$. Darüber hinaus bildet sich β - Cu_2S mit einem geringen Anteil an Sauerstoff. Das Einbringen von geringen Mengen an Fremdatomen, wie z. B. Schwefel, in das ZnO- oder Cu_2O -Gitter führt zu der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit und somit zur Erhöhung des Gütefaktors gegenüber den binären Ausgangsverbindungen. Dieser Effekt wurde am ternären $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ studiert.

Basierend auf den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Materialzusammensetzungen können zukünftige Dotierversuche unternommen werden, um eine höhere elektrische Leitfähigkeiten und damit eine Steigerung des thermoelektrischen Gütefaktors ZT zu erzielen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	5
2	Theoretische Grundlagen und Transportphänomene	11
2.1	Seebeckeffekt anhand des Drudemodells	11
2.2	Transport anhand der Boltzmann - Transport - Gleichung	12
2.3	Wärmetransport	17
2.4	Elektrischer Transport durch Korngrenzen	19
3	Experimentelle Methoden	23
3.1	Kathodenzerstäubung	23
3.2	Tieftemperatur Seebeck-Messsystem	24
3.3	Magnetkryostatsystem	28
3.4	3ω -Messsystem	31
3.5	Röntgendiffraktometrie	34
3.6	Raman-Spektroskopie	35
4	Materialsysteme und Probenpräparation	39
4.1	Kupfer-basierte Systeme	39
4.1.1	Cuprit - Kupfer(I)oxid - Cu_2O	40
4.1.2	Paramelaconit - Cu_4O_3	40
4.1.3	Tenorit - Kupfer(II)-oxid - CuO	42
4.1.4	Stickstoff-dotiertes Kupferoxid - $\text{Cu}_x\text{O:N}$	42
4.1.5	Kupfersulfide Cu_xS	43
4.1.6	Kupferoxisulfid - $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$	44
4.2	Zink-basierte Systeme	46
4.2.1	Zinkoxid - ZnO	46
4.2.2	Zinksulfid - ZnS	47
4.2.3	Zinkoxisulfid - $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	48
4.3	Schichtserien und Herstellungsparameter	49
5	Ergebnisse und Diskussion	51
5.1	Kupferoxide auf Glas- und Saphirsubstrat	51
5.1.1	Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an Cu_xO	52
5.1.2	Thermoelektrische Charakterisierung der Cu_xO	58
5.2	Stickstoff-dotierte Kupferoxide	68
5.2.1	Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an Stickstoff-dotierten Cu_xO	69
5.2.2	Thermoelektrische Charakterisierung der Stickstoff-dotierten Cu_xO	75

5.3	Zinkoxisulfide $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	85
5.3.1	Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	86
5.3.2	Thermoelektrische Charakterisierung der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	91
5.4	Kupfersulfide: β -Chalkosin und Digenit	98
5.4.1	Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an Cu_xS . .	98
5.4.2	Thermoelektrische Charakterisierung der Cu_xS	104
5.5	Kupferoxisulfide $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$	112
5.5.1	Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$	115
5.5.2	Thermoelektrische Charakterisierung der $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$	119
	Zusammenfassung und Ausblick	129
	Literaturverzeichnis	133
	Publikationsliste	149
	Danksagung	151

1 Einleitung und Motivation

Jedes System in einem Gleichgewicht reagiert auf Zwänge, die darauf einwirken, und strebt danach diese Zwangskräfte zu minimieren. Dieses Prinzip des kleinsten Zwangs wurde bereits zum Ende des 19. Jahrhunderts unabhängig von Henry Louis Le Châtelier und Karl Ferdinand Braun erkannt und dokumentiert. Dieses Phänomen lässt sich auch auf den Umgang des Menschen mit seiner Umgebung übertragen. Seit der Entdeckung der Elektrizität und deren Nutzung entstanden zahlreiche Erfindungen, die das Alltagsleben vereinfachten. Wo vor Jahrtausenden das Feuer ausreichend war, sind fossile und elektrische Energie heutzutage aus dem Alltagsleben nicht mehr wegzudenken, besonders die daraus folgende Nutzung von elektrischen Geräten.

Der globale Energiebedarf im Jahr 2015 lag bei über 150000 TWh [1], davon im Mittel 86 % durch fossile Energieträger, 4 % durch Kernkraft und nur 10 % durch regenerative Energie-Technologien. Diese Werte variieren jedoch für Regionen und Länder. Der jahrzehntelange und steigende Ausstoß von CO₂ [2] und weiteren Treibhausgasen aufgrund der Nutzung fossiler Energieträger zur Energieerzeugung verändert das Klimasystem der Erde, indem es die weltweite Durchschnittstemperatur erhöht, der Effekt der sogenannten „globalen Erderwärmung“, und damit auch unser empfindliches Ökosystem. Die stetig wachsende Weltbevölkerung und der damit verbundene steigende Energiebedarf erfordern neue Maßnahmen, um weltweit die Energieversorgung und den damit verbundenen Wohlstand nachhaltig gewährleisten zu können. Durch den Verzicht auf Nuklearenergie in Deutschland, den damit geprägten Begriff der „Energiewende“ und den Blick auf die erschöpfliche und umweltverschmutzende fossile Energie ist die Entwicklung und der Einsatz von Technologien zur Erzeugung von „regenerativer“, umweltfreundlicher Energie erforderlich. Zum Einsatz kommen bereits viele saubere Technologien, jedoch reichen diese bisher nicht aus, um annähernd den Weltbedarf zu decken, zumal der Ausbau dieser Technologien langsam erfolgt und die erstrebenswerten Effizienzen ebenfalls noch nicht erreicht sind. Abgesehen von der Effizienzsteigerung muss ebenfalls auf die Art der verwendeten Materialien geachtet werden, welche in solchen Anlagen verbaut sind. Oft kommen leider ressourcen-kritische und damit teure Materialien zum Einsatz, z. B. die sogenannten „seltene Erden“. Da diese Materialien irgendwann zur Neige gehen werden und die Rückgewinnung dieser mit enormem Aufwand verbunden sein wird, wäre es von enormen Vorteil nachhaltige, zumeist jedoch weniger effiziente, Ausgangsstoffe zu verwenden, die sogenannten „elements of hope“. Die geringere Effizienz entsprechender Bauelemente (Solarzellen etc.) könnte zumeist durch eine höhere Anzahl kompensiert werden, wobei sich diese Diskrepanz in Effizienz durch Forschung in den nächsten Jahrzehnten sicherlich mindern lässt. Doch damit die Forschung Erfolge bringt, muss diese nicht nur finanziert, sondern ebenfalls das Bewusstsein dafür in der Gesellschaft, der Politik und der meist gewinnorientierten Wirtschaft geschaffen werden. Nachhaltige Materialwirtschaft ist nicht nur für regenerative Energien [3–7], sondern auch im Bereich „Verbraucher“-Elektronik [8–10] von großer Bedeutung. Anhand erster

Abschätzungen im Bereich Photovoltaik [11–13] und Thermoelektrik [14, 15] zeigt sich, dass die Nutzung vieler Massentechnologien aufgrund knapper Materialressourcen oder hoher Material- und Herstellungskosten stark limitiert ist.

Die Erzeugung von Energie aus regenerativen Quellen ist nicht die einzige Möglichkeit zur Sicherung des Bedarfs, Energierückgewinnung ist ebenso von großer Bedeutung. Eine Möglichkeit wäre das Themengebiet der Thermoelektrik. Dieser Bereich befasst sich mit der Korrelation von Wärme und Elektrizität und ihrer Wandlung ineinander. Dabei ist das Ziel der Rückgewinnung, ungenutzte und oft ungewollt freigesetzte Abwärmeenergie zurück in elektrische Energie umzuwandeln. Drei Effekte stehen dabei im Vordergrund, welche im Kapitel 2 näher erläutert werden: Der Seebeck-Effekt, der Peltier-Effekt und der Thomson-Effekt. Thomas Johann Seebeck entdeckte 1821 [16] zufällig den später gedeuteten und nach ihm benannten Seebeck-Effekt. Meist genutzt wird dieser Effekt bei der Bestimmung von Temperaturen mittels sogenannter Thermopaare. Jean Charles Athanase Peltier publizierte 1834 einen Artikel [17] über einen ihm unbewussten Effekt, den später nach ihm benannten Peltier-Effekt. In den 50er Jahren des neunzehnten Jahrhunderts stellte William Thomson, 1. Baron Kelvin, in seiner Abhandlung über die thermodynamische Theorie, einen nach ihm benannten Effekt vor und brachte alle drei Effekte mittels der heute nach ihm benannten Thomson-Relation in Abhängigkeit [18]. In Fahrt kam die Thermoelektrik erst über 100 Jahre nach der Entdeckung des Seebeck-Effekts, aufgrund des Fortschritts in der Halbleitertechnologie in der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts. Prinzipiell können Bausteine aus zwei unterschiedlichen Materialien, elektrisch in Reihe (im Wechsel aus p - und n -Materialien) und thermisch parallel, zur Maximierung der erzeugten elektrischen Leistung geschaltet werden. Solch ein Konstrukt wird als thermoelektrischer Generator (TEG) bezeichnet. Dazu werden n -leitende Materialien mit Elektronen und p -leitende Materialien mit Defektelektronen (Löcher) als Majoritätsladungsträger benötigt. Die Qualität eines thermoelektrischen Materials wird mit dem Gütefaktor ZT ausgedrückt, welcher bereits um 1910 von E. Altenkirch hergeleitet wurde [19, 20]. Dieser Faktor umfasst folgende (thermo-)elektrische Parameter in der Form:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} T, \quad (1.1)$$

wo S der Seebeck-Koeffizient, σ die elektrische Leitfähigkeit und κ die thermische Leitfähigkeit, welche sich aus einem phononischen und einem elektronischen Anteil zusammensetzt ($\kappa = \kappa_{\text{Phonon}} + \kappa_{\text{Elektron}}$), sind. Es gilt, je höher der ZT -Wert ist, desto höher ist die Effizienz bei der Energieumwandlung des verwendeten thermoelektrischen Materials, bzw. die Effizienz des TEGs, vorausgesetzt die thermoelektrischen Parameter der p - und n -Schenkel ähneln sich im Anwendungstemperaturbereich ΔT [21]:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_k/T_h}. \quad (1.2)$$

Hierbei bezeichnet T_k die kalte und T_h die heiße Seite des Generators. Einige Generatoren können bereits bei bestimmten Temperaturen Wirkungsgrade von etwa 10 % erreichen. Eine Steigerung kann mittels Erhöhung des sogenannten Leistungsfaktors $P = S^2 \cdot \sigma$ im Zähler und der Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit κ im Nenner des Gütefaktors erfolgen. Meist sind diese Größen jedoch aneinander gekoppelt. In

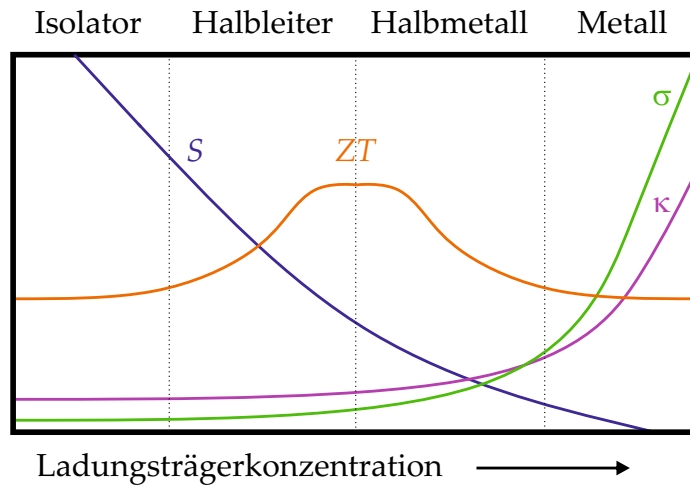


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Gütefaktors ZT und dessen Beiträge in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration. Der resultierende Gütefaktor hat das meiste Potential im Bereich entarteter Halbleiter, bzw. am Übergang zu dem halbmetallischen Verhalten [nach [22]].

Abbildung 1.1 ist schematisch der Verlauf der einzelnen thermoelektrischen Größen in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration dargestellt. Gerade bei metallischen Proben koppelt die thermische Leitfähigkeit besonders stark an die elektrische Leitfähigkeit, was durch das Wiedemann-Franz Gesetz [23, 24] beschrieben wird. Da die Isolatoren aufgrund der fehlenden elektrischen Leitung ungeeignet sind, fällt die Wahl auf Halbleiter als geeignetes thermoelektrisches Material. Diese haben eine Größenordnung höheren Seebeck-Koeffizienten und viele weitere Vorteile gegenüber den Metallen. Die Ladungsträgerkonzentration kann mittels geeigneter Dotierung angepasst werden, sodass die elektrische Leitfähigkeit steigt und der thermische Transport weiterhin durch den phononischen Anteil dominiert wird. Die thermische Leitfähigkeit kann durch Phononstreuung gesenkt werden fast ohne eine Beeinflussung des elektrischen Transportes. Ein Ansatz zur Optimierung ist bekannt als „phonon glass/electron crystal“ (PGEC) [25]. Das Model basiert darauf, dass die thermische Leitfähigkeit vergleichbar mit der geringen Wärmeleitfähigkeit von amorphen Materialien wie z. B. Gläsern ist, wohingegen eine hohe elektrische Leitfähigkeit von Ladungsträgern wie in kristallinen Materialien auftritt. Ein Vertreter der Glas-artigen Materialien ist die Kristallklasse der Skutterudite [26, 27], welche aus käfigartigen Einheiten aufgebaut sind. Im Innerem dieser Käfige befinden sich schwere Atome, die sogenannten „rattling atoms“, welche lokale Schwingungen ausführen und somit den Phononentransport der ausgedehnten Phononenmoden stören [28]. Das PGEC Konzept führte zu zahlreichen neuen Fortschritten zur Steigerung des Gütefaktors ZT an vielen Legierungen, z. B. den Clathraten [29–32] und Chalkogeniden [33, 34]. Weitere Möglichkeiten zur Steigerung des ZT -Wertes sind Nanostrukturierung zur Reduzierung der Dimension [35–37], z. B. mittels Zermahlen von Volumenmaterialien und anschließendem Pressen zu Presslingen [38–40], angewendet bei PbTe-, BiSb- und BiSbTe-Systemen ($ZT=1,2$ bei 300 K [41]), und das Einbringen von Grenzflächen zur Reduzierung von κ („Multilayers/Superlattices“) [42–44], z. B. an $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (ZT -Werten um 2,4

bei 300 K [45]). Die Ausbreitung von Phononen durch Grenzflächen mit unterschiedlichen Phonondispersionsrelationen kann durch Grenzflächenoptimierung unterdrückt werden [46, 47]. Das Erzeugen, bzw. Steuern, kann direkt bei der Abscheidung erfolgen oder durch Lithografieverfahren [48, 49]. Einige der gängigsten verwendeten thermoelektrischen Materialsysteme sind z. B. Bi_2Te_3 , PbTe und $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Im Bereich der Massenanwendungen stößt man schnell an die Grenzen der Materialressourcen von Elementen wie Bi, Ge und Te, insbesondere dann, wenn diese auch bei anderen Massenanwendungen gebraucht werden. Somit ist eine Effizienzsteigerung gängiger thermoelektrischer Generatoren allein durch die Steigerung des Gütefaktors ZT nicht ausreichend, zumal eine geltende Richtlinie der Europäischen Union die Verwendung Blei-haltiger Elektrogeräte und -bauteile beschränkt [50]. Für die zukünftigen thermoelektrischen Anwendungen ist es daher essentiell auf häufige Elemente und deren Verbindungen zurückzugreifen [51]. Diese müssen mit gängigen Strategien gezielt verbessert werden, welche die Beeinflussung der Morphologie, der Band- und Phononenstruktur durch Mischkristallbildung, der Kristallinität, der Kristallorientierung, der Dotierung und Nanostrukturierung oder eine Kombination aus allem beinhalten. Im Prinzip müssen TEGs nicht aus Materialien mit den besten ZT -Werten bestehen, sondern aus massentauglichen Materialien. Diese zeichnen sich durch Nachhaltigkeit, Umweltfreundlichkeit und Kosten der Förderung der Elemente und anschließender Verarbeitung aus. Mögliche thermoelektrische Materialklassen der Zukunft auf Basis von TiS_2 , Mg_2Si , $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ und das im Fokus dieser Arbeit stehende $\text{Cu}_x(\text{O},\text{S})$ könnten mittels Kompaktierungsverfahren aus pulverförmigen Ausgangsstoffen oder Dünnschichtdepositionsverfahren hergestellt werden.

Metall-Oxide sind ideale Kandidaten für zukünftige Thermoelektrika, denn diese sind leicht abzuscheiden und sind auch bei hohen Temperaturen beständig. Kupfer-Oxide (z. B. Li-dotiertes CuO : $ZT=0,03$ bei 1246 K [52]) und Zinkoxide ($ZT=0,65$ bei 1247 K [53]) gehören zu den Materialklassen, die nachhaltig vorhanden sind, Kupfer und Zink in der Erdkruste und Sauerstoff in der Luft. Ebenso sind die in dieser Arbeit verwendeten Dotierelemente, Stickstoff und Wasserstoff, ausreichend präsent. Des Weiteren sind diese ungiftig und umweltfreundlich. Die Materialklasse der Metall-Sulfide ($\text{Cu}_{2\pm\delta}\text{S}$: ZT -Werte um 0,6-1,7 bei 1000 K) bietet ebenfalls enormes Potential, ebenso die Kombination aus den binären Ausgangsmaterialien zu den ternären Verbindungen Zinkoxisulfid $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ [54] und Kupferoxisulfid $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$. Letzteres wurde thermoelektrisch nie zuvor untersucht, während das Mischsystem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ besonders wegen der lückenlosen Mischbarkeit interessant ist. Das Einbringen von schweren Elementen in eine bestehende Verbindung führt zu der Erhöhung der Phononstreuung (z. B. Halb-Heusler-Legierungen [55]). Des Weiteren führt das Einbringen von geringen Mengen an Fremdatomen, z. B. Schwefel in das ZnO -Gitter bzw. Sauerstoff in das ZnS -Gitter, wo das zugesetzte Element als eine lokale Störstelle agiert [56] auch zu der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit und somit zur Erhöhung des ZT -Wertes. Dies entspricht den Senken der Wärmeleitfähigkeit in $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, wo das Mischsystem auch ein Zwei-Moden-Verhalten aufweist.

Die Ausgangsstoffe der hier im Fokus stehenden Verbindungen können relativ kostengünstig bezogen werden. Metall-Oxide/Sulfide, bzw. Metall-Oxisulfide, lassen sich mit zahlreichen einfachen Synthesemöglichkeiten herstellen, z. B. durch die hier verwendete Kathodenzerstäubung („Sputter-Verfahren“). Diese Methode ist einfach, reproduzierbar und relativ kostengünstig. Somit ergeben sich ideale Voraussetzungen

für kontrollierte Evaluation von Materialien im Bezug auf thermoelektrische Eigenschaften als Funktion der Stöchiometrie und Dotierung für eine mögliche Übertragung der Befunde auf Volumenmaterialien.

Mit dem Ziel der Überprüfung der möglichen Anwendbarkeit der binären und ternären Verbindungen auf Basis von Kupfer als zukünftiges, nachhaltiges und massentaugliches thermoelektrisches Material wurden dünne Filme auf Glas- und Saphirsubstraten abgeschieden. Das Kupferoxidsystem Cu_xO wurde bisher thermoelektrisch kaum untersucht, weder der Einfluss der Stöchiometrie ($x=1$ bis 2) noch die Variation der Herstellungsparameter und der Dotierung. Rechnungen von Chen *et al.* [57] ergaben, dass p -dotiertes Cu_2O theoretisch einen hohen Seebeck-Koeffizienten aufweisen sollte ($ZT=1,1$ bei 500 K). Das Valenzband des Cuprits ist geprägt durch die Cu-3d- und O-2p-Orbitale. Dabei entsteht eine Hybridisierung mit hoher Zustandsdichte nahe der Valenzbandkante und bietet im entarteten Fall ($\approx 10^{20}\text{ cm}^{-3}$) möglicherweise enorme Vorteile für die thermoelektrische Leistung. Das ZnO-System gehört zu den sogenannten transparenten, leitfähigen Oxiden (engl. „transparent conducting oxides“: TCO). Die Kombination aus dem n -leitendem Materialsystem ZnO mit dem p -leitenden Materialsystem Kupferoxid könnte die Basis für oxidische und saubere Thermoelektrika sein. Die ersten thermoelektrischen Untersuchungen wurden an einer reinen Kupferoxidserie auf Glassubstrat durchgeführt, um mit den darauffolgenden Probenreihen zu vergleichen. Durch die Variation des Sauerstoffflusses während der Abscheidung wurde der gesamte Stöchiometriebereich präpariert. Dadurch war es möglich, die thermoelektrischen Eigenschaften der Übergänge von Cu_2O zu Cu_4O_3 und anschließend zu CuO zu untersuchen. Eine zweite Serie wurde auf Saphirsubstrat abgeschieden und mit der ersten verglichen [58]. Erste Verbesserungen der thermoelektrischen Eigenschaften erfolgten mit der Stickstoff-dotierten Schichtserie. Des Weiteren wurden Kupfersulfide (Cu_2S und $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) und Kupferoxisulfide ($\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$) auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht, inspiriert durch die Ergebnisse der Vorarbeit an dem ternären Zinkoxisulfidsystem ($\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$), welche hier ebenfalls vollständig als Einleitung aufgeführt werden.

Die Wahl der Herstellungsmethode und die niedrigen Abscheidungstemperaturen begünstigen kolumnares Wachstum der Dünnschichten. Dabei entstehen säulenartige Kristallite, die senkrecht zum Substrat und parallel zueinander ausgerichtet sind. Die Parameter S und σ wurden parallel zum Substrat und somit senkrecht zu den Säulen vermessen und somit wird hier der Transport über Korngrenzen bestimmt (ähnlich zu nanostrukturierten Materialien). Die Wärmeleitfähigkeit wurde mittels der 3ω -Methode vermessen, wobei die Wärmeleitfähigkeit κ durch den Wärmetransport entlang der Wachstumsrichtung der Säulen bestimmt wurde. Für industrielle Anwendungen müssen TE-Materialien zu höheren Temperaturen hin optimiert werden. Die hier vorhandenen Messmethoden sind jedoch nur auf Tieftemperaturuntersuchungen ausgelegt. Dies ist kein Nachteil, denn üblicherweise lassen sich Rückschlüsse auf das Verhalten bei höheren Temperaturen aus den Ergebnissen der Raumtemperatur ziehen. Der Gütefaktor der meisten Materialien erreicht ein Maximum bei höheren Temperaturen. Zur Klassifizierung der Materialklassen wurden weitere Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Darunter waren die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction: XRD) und die Raman-Spektroskopie. Die Anlagen werden im Kapitel 3 genauer erläutert. Die Herstellungsparameter und nähere Informationen zu den untersuchten Materialklassen sind in dem Kapitel 4 zu finden. Die Diskussion

1 Einleitung und Motivation

der thermoelektrischen Eigenschaften der Kupfer-basierten Systeme im Bezug auf Stöchiometrie, Stickstoffdotierung und den Einbau von Schwefel ist in dem Kapitel 5 dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen und Transportphänomene

In diesem Kapitel werden die Phänomene erklärt, welche für das Themengebiet der Thermoelektrik von Bedeutung sind. Die Transportphänomene werden durch eine Anzahl von unterschiedlichen Beiträgen aus mikro-, meso- und makroskopischen Strukturen beeinflusst. Somit spielen theoretische Ansätze der unterschiedlichen Längenskalen und deren Wechselwirkung untereinander eine wichtige Rolle. Das Phänomen des Auftretens einer Spannung entlang eines Temperaturgradienten begründet das Forschungsgebiet der Thermoelektrik, daher ist neben den Parametern elektrische Leitfähigkeit und thermische Leitfähigkeit die theoretische Beschreibung der Entstehung der Thermospannung im Fokus dieses Kapitels. Die mit der Thermoelektrik zusammenhängenden Phänomene werden mit der Zuhilfenahme der Literatur [59–65] ausreichend umrissen, für detaillierte Herleitung wird auf die Quellen verwiesen. Zunächst wird die Herleitung des Seebeckeffektes kurz über das Drude-Modell angegeben, welches ein um einige Größenordnungen abweichendes Ergebnis liefert, aber die Physik dahinter gut widerspiegelt. Danach wird der Effekt mittels der Boltzmann-Transport-Gleichung umrissen. Beide Modelle finden Anwendung in der Abschätzung, Simulation und Anpassung von Messwerten. Danach folgt eine kurze Erläuterung zum Thema Wärmeleitfähigkeit und abschließend wird der Transport über Korngrenzen betrachtet. Das Thema elektrische Leitfähigkeit wird als weitläufig bekannt betrachtet und nur im Kapitel 3 in Verbindung mit der Messmethode betrachtet. Ebenfalls wird die experimentelle Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten in Verbindung mit der verwendeten Anlage näher erläutert.

2.1 Seebeckeffekt anhand des Drudemodells

Der Ausgangspunkt dieses Modells ist ein Metallgitter, wo die Metallatome ihre äußeren Leitungselektronen abgeben, welche ein gemeinsames Elektronengas (Elektronensee) um die Ionenrümpfe bilden. Der Begriff Elektronengas kommt daher, dass sich die Elektronen wie Teilchen in einem Gas beschreiben lassen. Diese Elektronen bewegen sich frei in dem Ionengitter und werden im Mittel nach der Zeit τ gestreut. Wird ein elektrisches Feld \mathbf{E} angelegt, so wirkt eine Kraft $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$ auf jedes Elektron, welches dann beschleunigt wird. Die Elektronen erfahren Stöße mit den Ionen und werden somit wieder abgebremst. Im statistischen Mittel geht der Impuls der Ladungsträger in Feldrichtung beim Stoß verloren. Dies führt zu einer mittleren Geschwindigkeit der Elektronen, der sogenannten Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_D :

$$\mathbf{v}_D = -\frac{e\tau}{m}\mathbf{E}, \quad (2.1)$$

wo e die Elementarladung und m die Masse des Elektrons ist.

Ein Elektronenfluss kann ebenfalls mittels eines Temperaturgradienten ∇T , anstatt eines elektrischen Potentialgradienten, erzeugt werden. Wenn ein Temperaturunterschied zwischen den gegenüberliegenden Seiten des Metalls anliegt, so haben die Elektronen am heißen Ende eine geringfügig höhere thermische Geschwindigkeit als am kalten Ende und die Bewegung der Elektronen erfolgt asymmetrisch. Die heißen Elektronen diffundieren zum kalten Ende ein wenig schneller als die kalten zum heißen Ende, wodurch ein Elektronenüberschuss am kalten Ende entsteht. Aus diesem Ungleichgewicht entsteht ein elektrisches Feld, was der Thermodiffusion entgegenwirkt, beschrieben durch:

$$\mathbf{E} = S \nabla T, \quad (2.2)$$

wobei S der bereits erwähnte Seebeck-Koeffizient ist. Dieses Gegenfeld führt zu dem bereits eingeführten elektrischen Driftstrom mit der Geschwindigkeit \mathbf{v}_D , wodurch sich das stationäre Gleichgewicht einstellt mit unterschiedlichen Elektronendichten entlang des Temperaturgradienten. Die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit ist gegeben durch die gemittelte Differenz der Teilchengeschwindigkeiten \mathbf{v} im Bereich zweifacher freier Weglängen $\mathbf{l} = \mathbf{v}\tau$. In erster Näherung ist die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit \mathbf{v}_{diff} der Ladungsträger dann gegeben durch:

$$\mathbf{v}_{\text{diff}} = -\frac{\tau}{6} \frac{d\langle v^2 \rangle}{dT} \nabla T. \quad (2.3)$$

Mit der bereits angenommenen Bedingung für den stationären Fall $\mathbf{v}_{\text{diff}} + \mathbf{v}_D = 0$, folgt mit den Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 der Ausdruck für den Seebeck-Koeffizienten mit dem Beitrag der kinetischen Energie ϵ :

$$S = -\frac{1}{3e} \frac{d\epsilon}{dT}, \quad (2.4)$$

Mit dem Ausdruck für die thermische Energie für klassische ideale Gase $\epsilon = \frac{3}{2} k_B T$, mit der Boltzmann-Konstante k_B , wird der Seebeckkoeffizient für Metalle mit etwa $-43,1 \mu\text{VK}^{-1}$ abgeschätzt. Dieser Wert ist eine Größenordnung größer als bei reinen Metallen, da nicht alle Elektronen einen Beitrag zum Transport liefern (Pauli-Prinzip [66]). Das Vorzeichen des Koeffizienten ist nicht immer in Übereinstimmung mit den Voraussagen der Theorie freier Elektronen und ebenso fehlt der Beitrag der Bandstruktur. Abhilfe schafft die quantenmechanische Beschreibung durch die Sommerfeld-Theorie.

2.2 Transport anhand der Boltzmann - Transport - Gleichung

Unter der Berücksichtigung der Fermistatistik kann mit Hilfe der Boltzmann-Transportgleichung ein genauerer Ausdruck für den Seebeck-Koeffizienten hergeleitet werden. Als Ausgangspunkt dient hier wieder ein Stromfluss in einem isotropen Festkörper, der durch äußere Kräfte hervorgerufen wird. Dieser Strom der Ladungsträger wird durch Stöße an Phononen und Störstellen gehemmt. Einfachheitshalber wird ein Kristall mit parabolischen Energiebändern und einer Art von Ladungsträgern der Energie ϵ

angenommen. Wenn sich der Festkörper im thermischen Gleichgewicht befindet, kann die Verteilungsfunktion der Elektronen mit der Fermifunktion

$$f_0 = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu_c)/k_B T} + 1}, \quad (2.5)$$

beschreiben werden, wobei ϵ der Energie der Elektronen und μ_c dem chemischen Potential entspricht. Sobald äußere Felder und/oder Temperaturgradienten auftreten, weicht die Verteilungsfunktion von der obigen Form ab. Änderungen durch äußere Felder werden durch Stöße kompensiert. So stellt sich ein quasi-stationärer Zustand mit der Nichtgleichgewichts-Verteilungsfunktion f ein. Für den quasi-stationären Zustand im Rahmen der Boltzmann-Gleichung gilt:

$$\left[\frac{df}{dt} \right]_{\text{Feld}} = \left[\frac{df}{dt} \right]_{\text{Stoß}}. \quad (2.6)$$

In der Relaxationszeitnäherung wird angenommen, dass ein Elektron innerhalb eines infinitesimalen Zeitintervalls dt mit der Wahrscheinlichkeit dt/τ stößt und dass sich das elektronische System durch diese Stöße auf ein Gleichgewicht hin entwickelt. Der Stoßterm kann in der Form angegeben werden:

$$\left[\frac{df}{dt} \right]_{\text{Stoß}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2.7)$$

Die allgemeine Nichtgleichgewichts-Verteilungsfunktion ist abhängig von der Energie ϵ , der Temperatur T und dem chemischen Potential μ_c . Diese Größen hängen wiederum vom Wellenvektor \mathbf{k} , dem Ort \mathbf{r} der Elektronen und der Zeit t ab. Für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion f folgt somit:

$$\left[\frac{df}{dt} \right]_{\text{Feld}} = \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mu_c} \frac{\partial \mu_c}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \quad (2.8)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 2.6, 2.7, 2.8 und der Annahme, dass die Störungen durch elektrische Felder und/oder einem Temperaturgradienten sehr klein sind ($|f - f_0| \ll f_0$), so dass f nur wenig von f_0 abweicht, folgt der Ausdruck für die quasi-stationäre Verteilungsfunktion der Elektronen:

$$f = f_0 + \tau \mathbf{v} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \left[-e\mathbf{E} - \nabla \mu_c - \left(\frac{\epsilon - \mu_c}{T} \right) \nabla T \right]. \quad (2.9)$$

Als allgemeinen Ausdruck für die Stromdichte im Impulsraum kann hergeleitet werden:

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \mathbf{v} f d\mathbf{k} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \tau \mathbf{v} \circ \mathbf{v} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \left[-e\mathbf{E}^* - \left(\frac{\epsilon - \mu_c}{T} \right) \nabla T \right] d\mathbf{k}, \quad (2.10)$$

mit einem verallgemeinerten (elektrochemischen) Feld $\mathbf{E}^* = \mathbf{E} + \nabla \mu_c/e$. In sehr vielen praktischen Fällen können \mathbf{j} und \mathbf{E} als parallel zu einander betrachtet werden, der Leitfähigkeitstensor hat dadurch eine diagonale Form mit gleichen Matrixelementen. Im allgemeinen Fall muss die Stromdichte nicht notwendigerweise diese Bedingung erfüllen, sodass die elektrische Leitfähigkeit als ein Tensor berechnet werden muss.

In dem Ausdruck der Stromdichte \mathbf{j} treten Integrale der Art

$$K^{(r)} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int (\epsilon - \mu_c)^r \tau \mathbf{v} \circ \mathbf{v} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\mathbf{k} \quad (2.11)$$

auf mit $r = 0, 1, 2$. Im Allgemeinen sind diese Ausdrücke Elemente einer Matrix \mathbf{L}^{ij} :

$$\mathbf{L}^{11} = K^{(0)}, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{L}^{21} = T\mathbf{L}^{12} = -\frac{1}{e}K^{(1)}, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{L}^{22} = \frac{1}{e^2 T}K^{(2)}. \quad (2.14)$$

Die Stromdichte aus der Gleichung 2.10 kann somit mit der Hilfe von 2.11, 2.12 und 2.13 vereinfacht dargestellt werden in der Form:

$$\mathbf{j} = \mathbf{L}^{11}\mathbf{E}^* - \mathbf{L}^{12}\nabla T. \quad (2.15)$$

Falls kein Temperaturgradient existiert, entspricht das Matrixelement \mathbf{L}^{11} der elektrischen Leitfähigkeit $\boldsymbol{\sigma}$, welche mit der Relation $\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{E}$ angegeben werden kann. Die Annahme, dass ein Temperaturgradient anliegt und, unter Messbedingungen, ein vernachlässigbarer kleiner elektrischer Strom fließt ($\mathbf{j} \approx 0 \text{ Am}^{-2}$), ist für isotrope Kristalle der Tensor \mathbf{L}^{ij} diagonal und es ergibt sich der bekannte Ausdruck aus der Gleichung 2.2:

$$\mathbf{E}^* = \frac{\mathbf{L}^{12}}{\mathbf{L}^{11}}\nabla T = S\nabla T. \quad (2.16)$$

In diesem Fall fließt der Strom nicht aufgrund des elektrischen Feldes \mathbf{E} , sondern aufgrund des verallgemeinerten Feldes \mathbf{E}^* , welches die lokale Änderung des chemischen Potentials beinhaltet. Für Metalle kann der Ausdruck $(\partial f_0/\partial \epsilon)$ vernachlässigt werden, sowie einige Faktoren in K^0 und K^1 aufgrund von $\epsilon \approx \mu_c$ verschwinden. Mit Hilfe der Sommerfeld-Entwicklung ergeben sich Ausdrücke der Matrixelemente mit einer Genauigkeit von $(k_B T/\epsilon_F)^2$:

$$\mathbf{L}^{11} = \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.17)$$

$$\mathbf{L}^{12} = T\mathbf{L}^{21} = -\frac{(\pi k_B T)^2}{3e} \left[\frac{\partial \boldsymbol{\sigma}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_F}, \quad (2.18)$$

$$\mathbf{L}^{22} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\boldsymbol{\sigma}}{e^2}, \quad (2.19)$$

wobei ϵ_F die Fermienergie ist.

Aus Gleichung 2.16 kann mit Hilfe von 2.17 und 2.18 der Seebeck-Koeffizient angegeben werden:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \boldsymbol{\sigma}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_F} \quad (2.20)$$

Der Seebeck-Koeffizient hängt somit von der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit ab. Hängt die Streuzeit nur geringfügig von der Energie ab, so bestimmt das Vorzeichen der effektiven Masse (Elektronen oder Löcher) gemittelt über die Fermifläche das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten. Wird die Streuzeit τ als unabhängig

von der Energie betrachtet, reduziert sich der Seebeckkoeffizient im Grenzfall für freie Elektronen zu:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2e\epsilon_F} \quad (2.21)$$

Mit diesem Ausdruck lässt sich für Metalle die richtige Größenordnung des Seebeck-Koeffizienten bestimmen, da nur die am Transport beteiligten Elektronen nahe der Fermienergie berücksichtigt werden. Weiterhin liefert dieses Modell nur negative Seebeck-Werte, ähnlich dem Drude-Modell. Die hier genutzte Näherung freier Elektronen und die bisherige Annahme über die Energieabhängigkeit von τ sind für Metalle gut anwendbar¹. Für nicht-entartete Halbleiter muss jedoch der Beitrag der Bandstruktur und deren Besetzung berücksichtigt werden. Zur Leitfähigkeit tragen sowohl die Elektronen (n) im Leitungsband (ϵ_L) als auch die Defektelektronen (p) im Valenzband (ϵ_V) bei. Die entsprechenden Ausdrücke der Streuzeit haben in der Energieform vom speziellen Streumechanismus abhängigen Exponenten r : $\tau_n(\epsilon) = \tau_{n,0}(\epsilon - \epsilon_L)^r$ und $\tau_p(\epsilon) = \tau_{p,0}(\epsilon_V - \epsilon)^r$. Die Gesamtwirkung aller unabhängiger Streuprozesse wird über die Matthiessenschen Regel angegeben. Bei entsprechenden Temperaturregimen dominieren jedoch einzelne Prozesse. Bei nicht-entarteten Halbleitern ist der Streumechanismus bei hohen Temperaturen (Raumtemperatur) durch Streuung an Phononen geprägt mit dem Streuexponenten $r = -1/2$, während bei tiefen Temperaturen die Streuung an ionisierten Störstellen dominiert mit $r = 3/2$. Die Fermienergie ϵ_F befindet sich innerhalb der verbotenen Zone, dort wo keine besetzbaren Zustände vorliegen. Das chemische Potential wird mit der Fermienergie angenähert, da $\epsilon_F \ll k_B T$. Somit folgt für die bisherigen Ausdrücke: $\epsilon_F = \mu_c$. Dem entsprechend müssen die Integrale der Form 2.11 aufgrund der Energieabhängigkeit der Streuzeit nun über die Energie ausgewertet werden. Dabei transportieren die Ladungsträger der entsprechenden Bändern im Mittel folgende Energie: $\epsilon = \epsilon_{L/V} \pm \hbar^2 k^2 / 2m_{n/p}^*$, mit der effektiven Masse der Elektronen oder Löcher m^* und dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar . Nach der mathematischen Auswertung der Relation $S = \frac{L^{12}}{L^{11}}$, welche in der Literatur zu finden ist [63], folgen die Ausdrücke der Seebeck-Koeffizient der nicht-entarteten n - und p -Halbleiter:

$$S_n = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{\epsilon_L - \epsilon_F}{k_B T} + \left(\frac{5}{2} + r \right) \right], \quad (2.22)$$

$$S_p = +\frac{k_B}{e} \left[\frac{\epsilon_F - \epsilon_V}{k_B T} + \left(\frac{5}{2} + r \right) \right]. \quad (2.23)$$

Dabei nimmt der Parameter r Werte der Größenordnung 1 an, je nach angenommenem Transport und Streumechanismus.

Unter der Wirkung eines Temperaturgradienten ∇T tritt in Festkörpern eine Wärmestromdichte \mathbf{q} auf. Vom Bereich hoher Temperatur wird Energie zum Bereich mit niedriger Temperatur transportiert. Für die Wärmestromdichte gilt allgemein:

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T, \quad (2.24)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor κ die thermische Leitfähigkeit ist. Zur Wärmeleitfähigkeit tragen sowohl Phononen als auch die Ladungsträger bei. Während bei

¹Im Allgemeinen ist eine exakte theoretische Beschreibung des Seebeck-Koeffizienten problematisch, da das Verständnis der energieabhängigen Relaxationszeit τ ungenügend ist und Phononen den Wärmetransport zusätzlich beeinträchtigen können.

Isolatoren und Halbleitern der phononische Anteil überwiegt, dominiert bei Metallen der Wärmetransport durch Ladungsträger, welcher hier näher erläutert wird. Ausgangspunkt ist eine effektiv konstante Temperatur in einem kleinen Bereich eines Festkörpers, wo die Rate, mit welcher Wärme in diesen Bereich einströmt, gegeben ist durch das Produkt aus der Temperatur T und der Rate, mit welcher sich die Entropie der Elektronen innerhalb dieses Bereichs ändert. Die Erzeugung der Entropie mittels Joulescher Wärme wird hierbei vernachlässigt. Mit einem festen Volumen und der thermodynamischen Identität ($TdS = dU - \mu_c dN$) folgt für die Wärmestromdichte:

$$\mathbf{q} = T\mathbf{j}^S = \mathbf{j}^U - \mu_c \mathbf{j}^N, \quad (2.25)$$

mit den Stromdichten der Energie \mathbf{j}^U und der Teilchenzahl \mathbf{j}^N . Diese sind gegeben durch:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{j}^U \\ \mathbf{j}^N \end{pmatrix} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \begin{pmatrix} \epsilon \\ 1 \end{pmatrix} \mathbf{v} f \quad (2.26)$$

Mit der quasi-stationären Verteilungsfunktion f der Elektronen folgt ein ähnlichen Ausdruck wie in Gleichung 2.10, woraus wieder die Darstellung mittels der Elemente der Matrix \mathbf{L}^{ij} möglich ist.

$$\mathbf{q} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} (\epsilon - \mu_c) \mathbf{v} f = \mathbf{L}^{21} \mathbf{E}^* - \mathbf{L}^{22} \nabla T \xrightarrow{j \approx 0} \left(\frac{1}{T} \frac{(\mathbf{L}^{21})^2}{\mathbf{L}^{11}} - \mathbf{L}^{22} \right) \nabla T = -\kappa \nabla T \quad (2.27)$$

Im Allgemeinen ist κ ein Tensor $\boldsymbol{\kappa}$, dessen Matrixelemente proportional zu den Matrixelementen des Tensors der elektrischen Leitfähigkeit $\boldsymbol{\sigma}$ sind. Mit den gleichen Annahmen für Metalle folgt für den thermischen Leitfähigkeitstensor:

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{L}^{22} = \left(\frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \right) T \boldsymbol{\sigma} = L T \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.28)$$

wobei L die Lorenz-Zahl ist. Die Gleichung 2.28 beschreibt wieder das Wiedemann-Franz'sches Gesetz, welches seine Gültigkeit bei Metallen aufweist. Für Halbleiter ist es kein korrektes Ergebnis, wenn $\boldsymbol{\kappa}$ als Summe aus phononischen und elektrischen Beitrag angesehen wird, jedoch kann mit der vorherigen Vorgehensweise für nicht-entartete Halbleiter ein entsprechender Ausdruck für den elektrischen Beitrag κ_{Elektron} mit dem Korrekturterm der Form $(r + \frac{5}{2})$ hergeleitet werden [63].

Ein weiterer thermoelektrischer Effekt, bei dem Wärme mittels eines elektrischen Stromes transportiert wird, ist der sogenannte Peltier-Effekt welcher gewissermaßen die Umkehrung des Seebeck-Effektes darstellt. Die einfachste Annahme ist, dass ein in ein Material eintretender elektrischer Strom Wärmeenergie aufnimmt und der am anderen Ende austretende Strom gleichviel Wärme wieder an die Umgebung oder den daran gekoppelten Körper abgibt. Allgemein tritt der Peltier-Effekt nicht in homogenen Materialien auf, wobei die Inhomogenität der Eigenschaften in einem realen chemisch homogenen Material, die durch deren Temperaturabhängigkeit hervorgerufen wird, ausreichend ist, um im Inneren des Materials Peltier-Wärme auftreten zu lassen (=Thomson-Wärme). Dieser Effekt tritt auf, weil der elektrischer Strom in einem leitenden Material von einem Wärmestrom begleitet wird. Beide Größen sind über eine Proportionalitätskonstante Π , den Peltierkoeffizienten, verknüpft:

$$\mathbf{q} = \Pi \mathbf{j}. \quad (2.29)$$

Bei konstanter Temperatur und mit Hilfe der Gleichungen 2.15 und 2.27 folgt der einfache Ausdruck für den Peltier-Koeffizienten:

$$\Pi = \frac{L^{21}}{L^{11}}. \quad (2.30)$$

Der Vergleich des Seebeck- mit dem Peltier-Koeffizienten, aus den Gleichungen 2.16 und 2.30, liefert die Thomson-Relation für beide Größen:

$$\Pi = TS \quad (2.31)$$

2.3 Wärmetransport

Die Wärmeleitfähigkeit κ ist eine Stoffeigenschaft, die angibt, wie gut Wärmeenergie von einem Material transportiert wird. Die Gleichung 2.24 drückt die allgemeine Form mit $\mathbf{q} = \dot{Q}/A$ aus, wo \dot{Q} der Wärmestrom und A die Querschnittsfläche ist. Der Wärmetransport ist ein statistischer Prozess. Dabei diffundiert die Wärmeenergie vom warmen zum kalten Bereich der betrachteten Probe und trifft dabei auf Widerstand. Im Fall von elektrisch leitenden Materialien setzt sich die thermische Wärmeleitfähigkeit aus einem phononischen (Gitter-) Beitrag und einem Beitrag der freien Elektronen zusammen: $\kappa = \kappa_{\text{Ph}} + \kappa_{\text{El}}$. Je nach Temperaturbereich und Dotierung tragen unterschiedliche Transportprozesse mit den jeweiligen Anteilen zum Energietransport bei. Bei Metallen wird der Wärmetransport durch Elektronen dominiert und kann mit Hilfe des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes nach Gleichung 2.28 ausgedrückt werden. Der Beitrag der Elektronen kann prinzipiell in gleicher Weise für nicht-entartete Halbleiter mit dem Korrekturterm $(r+5/2)$ entsprechend angepasst werden. Allerdings dadurch, dass die Elektronendichten in Halbleitern um Größenordnungen kleiner sind als in Metallen, kann κ_{El} vernachlässigt werden, somit dominiert der phononische Anteil die Wärmeleitfähigkeit in nicht-entarteten Halbleitern. Phononen sind Gitterschwingungen und können wie Teilchen Energie transportieren. Der Wärmetransport durch Phononen kann analog zu dem durch Elektronen im Drude-Modell beschrieben werden.

Aus der kinetischen Gastheorie folgt nach Näherungen der Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Wärmekapazität C_V pro Volumeneinheit (Wärmekapazität der Phononen), der mittleren freien Weglänge $l = v\tau$ zwischen zwei Stößen und der mittleren Geschwindigkeit eines Teilchens, hier eines Phonons:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v l. \quad (2.32)$$

Um 1907 entwickelte Einstein eine Methode zur Beschreibung von Gitterschwingungen und deren Beitrag zur Wärmekapazität von kristallinen Festkörpern. Dabei werden die Gitterschwingungen als gequantelt angesehen, d. h. die Schwingungen können nur in diskreten Energieportionen angeregt werden ($\hbar\omega$). Der Festkörper wird dabei beschrieben als ein System aus N quantenharmonischen Oszillatoren (Anzahl der Atome) derselben Frequenz ω (optische Phononen), welche in drei Richtungen unabhängig schwingen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist eine temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität, welche nur im Grenzfall hoher Temperaturen ein korrektes Ergebnis

liefert, nämlich das Dulong-Petit-Gesetz (1819) $C_V = 3Nk_B$, bei tiefen Temperaturen allerdings eine falsche Abhängigkeit der Zunahme der Wärmekapazität von der Temperatur aufweist. Debye nutzte um 1912 den Ansatz aus der kinetischen Gastheorie (Gleichung 2.32) zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von dielektrischen Festkörpern. Das Debye-Modell (1912) basiert auf einem ähnlichen quantenmechanischen Ansatz, beinhaltet jedoch auch akustische Phononen des Kristalls, d. h. alle möglichen Frequenzen. Dabei wird eine lineare Dispersionsrelation $\omega = vk$ bis zu einer Grenzfrequenz, der Debye-Frequenz ω_D , angenommen, welche sich aus der Summe aller möglichen Schwingungsmoden ergibt. Dabei wird die Schallgeschwindigkeit für jeden Polarisationsstyp als konstant angenommen. Das Debye-Modell liefert somit ein besseres Ergebnis für die spezifische Wärmekapazität:

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (2.33)$$

mit $x = \hbar\omega_D/k_B T$. Dieses Modell liefert korrekte Ergebnisse für C_V , jedoch nur für hohe (Dulong-Petit) und sehr tiefe Temperaturen (T^3 -Gesetz). Das annähernd reine T^3 -Verhalten wird oft unterhalb von $T = \Theta_D/50$ beobachtet.

$$C_V \cong \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 & \text{für } T \ll \Theta_D \\ 3Nk & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (2.34)$$

Die bisher betrachteten Ansätze beruhen auf der Annahme, dass das Wechselwirkungspotential zwischen benachbarten Atomen quadratischer Natur, also harmonisch, ist. Somit existiert keine gegenseitige Beeinflussung der Gitterwellen. Aufgrund der Anharmonizität des realen Potentials der Gitteratome ergeben sich die Phonon-Phonon-Wechselwirkungen, welche im wesentlichen, neben Kristallfehlern, die mittlere freie Weglänge begrenzen. In Allgemeinen werden hierzu in einem Festkörper Dreiphononen-Prozesse berücksichtigt, die Normalprozesse (N-Prozesse) und die Umklapp-Prozesse (U-Prozesse), letztere als erstes von Peierls [67] entdeckt. Im Wesentlichen finden zwischen zwei Phononen Stöße statt, wodurch ein neues Phonon in der Form $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{g}$ erzeugt wird, mit den Wellenvektoren \vec{k}_i der Phononen aus der 1. Brillouin-Zone und einem reziproken Gittervektor \vec{g} (Impulsraum). Für N-Prozesse gilt der folgende Zusammenhang $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$. Bei solchen Stößen bleibt der Phononenimpuls erhalten. Wenn der resultierende Wellenvektor \vec{k}_3 jedoch aus der ersten Brillouin-Zone herausragt, wird dieser aufgrund der Symmetriebetrachtung mittels eines Gittervektors \vec{g} zurück in die 1. BZ reduziert, d. h. effektiv zurück in Richtung der heißen Seite der Probe. Der zurückgeführte Impulsvektor kann sogar kleiner sein, als die Summe der beiden miteinander wechselwirkenden Impulse zuvor. Bei beiden Stoß-Prozessen bleibt die Energie erhalten. Während bei tiefen Temperaturen die N-Prozesse dominieren, welche nicht zum Wärmewiderstand beitragen, gewinnen die U-Prozesse (mit entsprechend großen Impulsänderungen) mit steigender Temperatur ($T > \Theta_D$: alle Phononen angeregt) an Bedeutung, sodass diese den wesentlichen Anteil ausmachen. Diese U-Prozesse ergeben den Wärmewiderstand, welcher zu der Erniedrigung des phononischen Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit und zu lokalen thermischen Gleichgewichtsverteilungen der Phononen innerhalb einer Probe führt. Die U-Prozesse führen zu der Begrenzung der mittleren freien Weglänge, welche

einen Einfluss auf das Temperaturverhalten der Wärmeleitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen (Gleichung 2.32) in der Form hat: $\kappa \propto l \propto T^{-1}$. Damit ein U-Prozess stattfinden kann, müssen die beiden beteiligten Phononen eine Mindestenergie in der Größenordnung $\frac{1}{2}k_B\Theta_D$ besitzen. Die Anzahl dieser geeigneten Phononen sinkt mit der Temperaturerniedrigung entsprechend dem Boltzmann-Faktor und die Wärmeleitfähigkeit hat somit die Form $\kappa \propto e^{-\Theta_D/2T}$ im mittleren Temperaturbereich. Bei sehr tiefen Temperaturen, d. h. niedrigen \vec{k} -Vektoren und damit niedrigen Phononenergien, folgt die Wärmeleitfähigkeit dem bereits erwähnten T^3 -Gesetz. In diesem Regime werden die Wärmetransporteigenschaften durch die Streuung der Phononen an Kristallfehlern bestimmt, wodurch die mittlere freie Weglänge einen konstanten Wert annimmt.

Des Weiteren haben geometrische Effekte einen begrenzenden Einfluss auf die mittlere freie Weglänge, d. h. Phononen interagieren mit Grenzflächen, wie Korngrenzen und Fehlstellen, und Fremdatomen im Wirtskristall. Im Falle der Körner, hängt der Wärmewiderstand von der mechanischen Kopplung der Kristallite ab, d. h. bei einer guten Ankopplung ist der Einfluss der Korngrenzen im Allgemeinen gering.

2.4 Elektrischer Transport durch Korngrenzen

Elektrische Ladungsträger in einem Festkörper können ebenfalls an akustischen und optischen Phononen streuen. Stöße zwischen Ladungsträgern und optischen Phononen sind im Allgemeinen inelastischer Natur und beeinträchtigen den Transport erst bei hohen Temperaturen. Sowohl optische als auch akustische Phononen deformieren lokal das periodische Kristallgitter und können bei polaren Kristallen Polarisations-effekte erzeugen. Die Deformation hat Auswirkungen auf die Beweglichkeit μ der Ladungsträger. Näheres zum Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und einem Deformationspotential ist in der Literatur [68–70] zu finden. Ladungsträger können ebenfalls an neutralen und ionisierten Störstellen, sowie an Kristallstörungen (wie z. B. Versetzungen, Fehlstellen oder Zwischengitteratomen) streuen. Streuungen an neutralen Störstellen werden wie Stöße von Punktteilchen betrachtet. Streuung an ionisierten Störstellen entsteht aufgrund von Coulomb-Potentialen. Näheres dazu ist in der Literatur [71, 72] zu finden. Des Weiteren können die Ladungsträger mit anderen freien Ladungsträgern streuen. Diese Elektron-Elektron-Streuung ist in den meisten Festkörpern jedoch vernachlässigbar. Die größte Auswirkung auf den Transport der Ladungsträger haben jedoch Streuungen an Störstellen bei tiefen und an Phononen bei hohen Temperaturen, ähnlich zu dem Phononentransport. Bei polykristallinen Festkörpern kann der Einfluss der Korngrenzen auf den Streuprozess überwiegen.

Korngrenzen sind Grenzflächenbereiche mit einer gewissen Ausdehnung, welche die vorhandene Kristallperiodizität unterbrechen. Diese haben einen ähnlichen Charakter zu Oberflächenatomen eines Volumenmaterials und können lokalisierte Grenzflächen-zustände enthalten, die als Zentren für Einfang und Rekombination der Ladungsträger wirken [73]. Extrinsische lokalisierte Zustände gehen auf Fremdatome zurück, die in den Korngrenzen eingelagert sind, während intrinsische lokalisierte Zustände auf die Versetzung an den Korngrenzen zurückzuführen sind und unter anderem mit den aufgebrochenen Atombindungen zusammenhängen (engl.: dangling bonds). Während intrinsische Defekte meist flache Niveaus ausbilden, die zu „band tails“ führen, und einen geringen Einfluss auf den Transport haben, haben die tiefen, meist durch Frem-

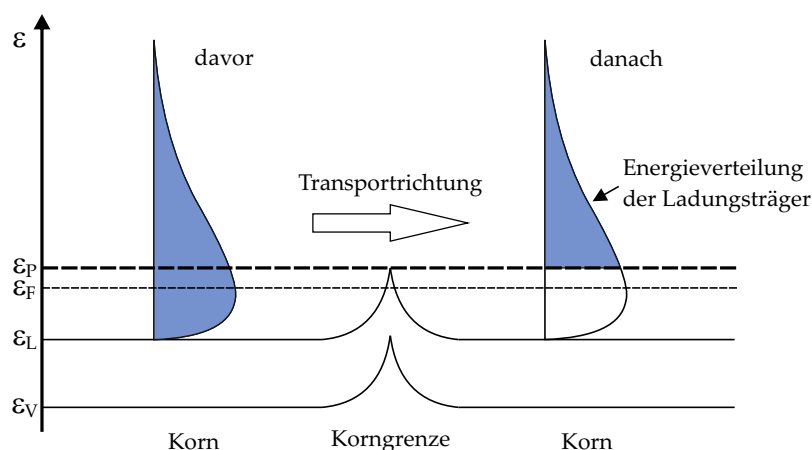


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Modells der Energiefilterung an Korngrenzen anhand eines n -Leiters [nach [74]].

datome verursachten Niveaus, einen großen Einfluss auf den Transport, da diese die Ladungsträger einfangen und sie somit nicht mehr am Transport teilnehmen können („Trap“-Zustände). Bei n -dotierten Halbleitern im thermischen Gleichgewicht mit Akzeptor-artigen Niveaus an den Korngrenzen werden Elektronen aus dem Leitungsband von diesen Zuständen eingefangen, welche dann ganz oder teilweise besetzt sind (analoge Erklärung für p -dotierte Halbleiter mit Donator-artigen Trap-Zuständen). Das Korninnere verarmt somit an Elektronen, wodurch es zur Ausbildung einer Raumladungszone an der Grenzfläche und eines ortsabhängigen elektrostatischen Potentials für Elektronen und Löcher kommt. In der Verarmungszone befinden sich positiv geladene Donatorionen, wodurch sich die Bandkante nahe der Korngrenze erhöht. Durch die Bandverbiegung entsteht an der Korngrenze eine Potentialbarriere, welche den elektrischen Transport durch diese Korngrenzen erschwert. Die durch die Korngrenzen verursachten Verarmungszonen führen somit zur Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit. In der Abbildung 2.1 ist dieser Prozess schematisch dargestellt. Ladungsträger mit Energien kleiner als die Barriere können an dieser gestreut oder gestoppt werden und nur Ladungsträger mit höheren Energien bewegen sich ungestört fort. Tunnel-Effekte sind aber ebenfalls möglich. Die ungestörten Ladungsträger folgen weiterhin den Überlegungen aus dem Kapitel 2.2 über Boltzmann-Transportgleichungen mit der Höhe der Potentialerhöhung ϵ_P als neue unterste Integrationsgrenze.

Die Streuung der Elektronen und Phononen an Korngrenzen erniedrigt im Allgemeinen die thermische Leitfähigkeit [75]. Obwohl die elektrische Leitfähigkeit erniedrigt wird, können Potentialbarrieren aber gleichzeitig zur Verbesserung der Seebeck-Spannung führen, wodurch thermoelektrische Materialien mit Korngrenzen meist bessere Gütefaktoren ZT als ihre kristallinen Gegenstücke besitzen. Dabei spielen Größe, Form, Orientierung, Dotierung und räumliche Verteilung der Körner eine wichtige Rolle. Durch gezieltes Tempern lassen sich die Energiebarrieren beeinflussen [76]. Die den Atomen durch Wärmebehandlung zugeführte Energie führt zum Wachstum der Körner und Neuordnung der Atome und somit zum Ausbau neuer Bindungen an Korngrenzen. Fremdatome an den Grenzen, wie Stickstoff und Wasserstoff, werden beim Ausheizen ebenfalls entfernt. Der Effekt der Korngrenzenstreuung hat bei stark

entarteten Halbleitern weniger Einfluss auf den Transport der Ladungsträger. Für die Leitfähigkeit spielt außerdem das Verhältnis der Korngröße zu der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger eine Rolle, ähnlich zu der phononischen Betrachtung, d. h. ist die mittlere freie Weglänge viel kleiner als ein Korndurchmesser, so ist der Anteil der Korngrenzenstreuung am Transport vernachlässigbar [77].

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden erläutert, die notwendig für die Charakterisierung von thermoelektrischen Materialien sind. Die wohl wichtigste ist die selbst entwickelte Seebeck-Anlage zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten S . Mit einem supraleitendem Magnetkryostatsystem werden Parameter wie elektrische Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerbeweglichkeit μ und Ladungsträgerkonzentration (n oder p) gemessen. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit κ wird eine 3ω -Anlage verwendet, wo jedoch nur der Wärmetransport entlang der Wachstumsrichtung im Falle dünner Schichten vermessen werden kann. Aus diesen Werten kann der thermoelektrische Gütefaktor ZT abgeleitet werden. Zur strukturellen Charakterisierung werden optische Anlagen, wie Röntgendiffraktometrie oder Ramanspektroskopie, hinzugezogen. Im folgenden werden die wichtigsten Messprinzipien und die häufig genutzten experimentellen Anlagen kurz erläutert. Doch zuerst folgt eine kurze Beschreibung der Herstellungsanlagen, womit alle Schichten erzeugt wurden.

3.1 Kathodenzerstäubung

Alle hier untersuchten Proben wurden mit der Methode der Kathodenzerstäubung (engl. sputtern) hergestellt. Das „Sputter“-Verfahren gehört zu der Gruppe der feinvakuumbasierten Beschichtungstechnik, der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD), und ist in der Industrie weit verbreitet [78]. Im Vergleich zu anderen Methoden bietet das Sputterverfahren den Vorteil der schnellen und einfachen Probenherstellung bzw. Beschichtung von Oberflächen. Im Allgemeinen gibt es verschiedene Varianten der Kathodenzerstäubungsanlagen. Die prominentesten darunter sind Gleichstrom- (engl.: DC: direct current), Magnetron- und HF-Sputtern (HF: Hochfrequenz/ engl.: RF: radio frequency). Alle Prozesse finden im Vakuum, mit der Zugabe eines Arbeitsgases (meist Argon) statt. Die einfachste Realisierung des Sputterprozesses ist das DC-Sputtern. Dabei wird zwischen dem abzutragendem Festkörper (engl.: Target) und dem Substratteller eine Spannung angelegt, wodurch das Arbeitsgas Argon teilweise ionisiert und somit ein Plasma gezündet wird. Die Ar^+ -Ionen werden zum Target hin beschleunigt und sorgen für den entsprechenden Materialabtrag. Durch den Impulsübertrag werden Atome aus dem Target herausgeschlagen, welche sich in Richtung Substrat bewegen und dort niederschlagen. Der Nachteil der DC-Variante ist, dass nur leitfähige Substrate und Targets genutzt werden können. Für nicht leitfähige Substrate und Targets eignet sich die hier verwendete HF-Methode (13,56 MHz). Nach der Zündung des Plasmas oszillieren die Elektronen im Feld und ionisieren dabei weitere Argonatome. Die Elektronen können dem Wechselfeld folgen, während die schweren Argonionen dafür zu träge sind. Da die Elektrode am Substrat auf Masse liegt, entsteht eine dauerhafte negative Vorspannung an der Targetseite (Kathode), welche die positiv geladenen Argonionen hin zum Target beschleunigt. Dabei wird die Oberfläche des

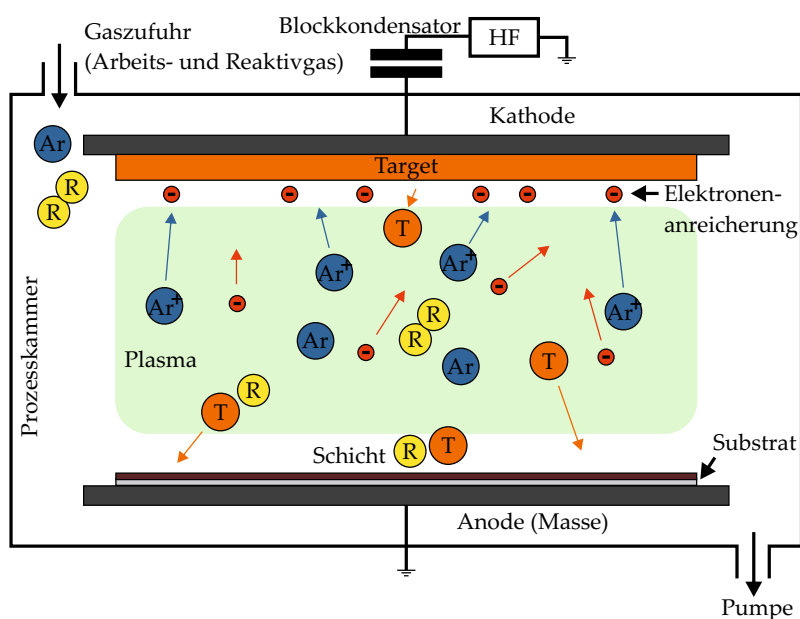


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Schichtherstellung mittels Kathodenzerstäubung.

Targets, wie beim DC-Sputtern, mit Ionen beschossen. Für den Materialabtrag müssen die auftreffenden Ionen eine gewisse Mindestenergie besitzen, mit welcher der Impuls an das Material übertragen wird. Nach einigen Stoßkaskaden besitzen einige Atome des Trägermaterials einen Impuls, welcher aus dem Target heraus zeigt. Sind diese Atome nahe der Oberfläche, können diese den Festkörper verlassen. Das zerstäubte Material setzt sich dabei überall in der Kammer ab und agglomeriert zu geschlossenen Schichten. Im Gegensatz zu dem Aufdampfverfahren wird aufgrund der hohen Energie der auftreffenden Teilchen gute Haftung der abgeschiedenen Schicht am Substrat erzeugt.

Oft werden weitere Gase zum Arbeitsgas hinzugegeben, um z. B. Oxidverbindungen herzustellen und Dotierungen zu realisieren (Reaktiv-Sputtern). Mit entsprechenden Substraten, Gasen und Prozessbedingungen kann die Morphologie und Struktur der Schichten gesteuert werden.

Eine Erweiterung ist das Magnetron-Sputtern, dabei werden Magnete hinter dem Target angebracht, welche aufgrund der Lorentzkraft die Sekundärelektronen auf Kreisbahnen zwingen. Dadurch steigt die Ionisierungsrate des Plasmas und somit die Ausbeute, jedoch wird das Target dann ungleichmäßig abgetragen.

3.2 Tieftemperatur Seebeck-Messsystem

Wie bereits im Kapitel 2 diskutiert, erfolgt in einem elektrischen Leiter, an dem ein Temperaturgradient anliegt, eine ortsabhängige Geschwindigkeitsverteilung der Ladungsträger. Dadurch verschieben sich diese Ladungsträger (Thermoeffusion), wodurch sich ein elektrisches Feld entlang des Leiter ausbildet. In einem geschlossenen elektrischen Kreislauf bestehend aus zwei unterschiedlichen Materialien und unterschiedlichen Temperaturen T_k (kalte Seite) und T_w (warme Seite) an den Kontakt-

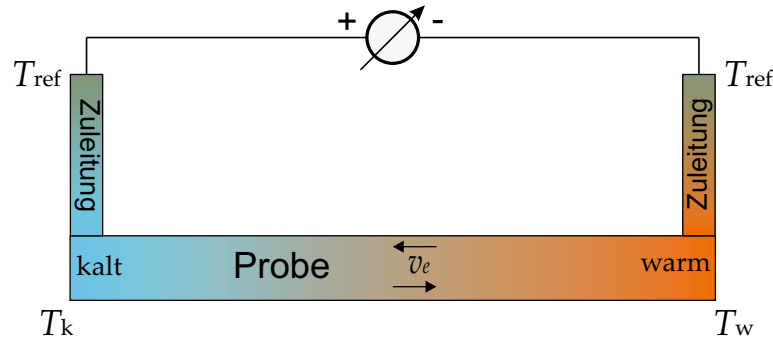


Abbildung 3.2: Schema von einer Probe mit Zuleitungen. Ein Temperaturgradient führt zu einem Ladungsungleichgewicht entlang der Probe und den Zuleitungen.

stellen würde somit ein Kreisstrom fließen. Bei Materialien des gleichen Leitungstyps bestimmt das Material mit dem höheren Seebeck-Koeffizienten die Richtung des Stromes im Kreislauf.

Der Seebeck-Koeffizient ist ein Materialparameter, welcher die angelegte Temperaturdifferenz und die entstehende Spannung entlang eines Leiters in Verbindung bringt:

$$S(T) = - \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U}{\Delta T}. \quad (3.1)$$

Für die experimentelle Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wird der eingeführte Kreislauf durch ein Spannungsmessgerät geöffnet, wie in Abbildung 3.2, dadurch fließt effektiv kein Kreisstrom im Gleichgewichtszustand. Eine direkte Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten der zu untersuchenden Leitung, hier Probe, ist nicht möglich, da die zum Spannungsmessgerät mit der Referenztemperatur T_{ref} verlaufenden Zuleitungen ebenfalls Thermospaltungen aufweisen¹.

Über das Umlaufintegral des verallgemeinerten Feldes \mathbf{E}^* (Gleichung 2.16) bzw. des elektrischen Feldes² \mathbf{E} über den gesamten Messkreislauf (– zu +) folgt die gemessene Spannung U_G :

$$U_G = - \oint \mathbf{E} \, d\mathbf{s} = - \int_{T_{\text{ref}}}^{T_w} S_Z(T) \, dT - \int_{T_w}^{T_k} S_P(T) \, dT - \int_{T_k}^{T_{\text{ref}}} S_Z(T) \, dT. \quad (3.2)$$

Während einer Messung dürfen keine großen Temperaturdifferenzen angelegt werden, denn im Allgemeinen ist der Seebeck-Koeffizient eine temperaturabhängige Größe. Für die experimentelle Bestimmung bei hinreichend kleinen Temperaturunterschieden (linearer Bereich des $S(T)$) zwischen den Probenenden kann dieser jedoch als Mittelwert passend zu der mittleren Temperatur $T = (T_w - T_k)/2$ betrachtet werden und somit als eine konstante im Integral:

$$U_G = -S_Z(T_w - T_{\text{ref}}) - S_P(T_k - T_w) - S_Z(T_{\text{ref}} - T_k). \quad (3.3)$$

¹Tatsächlich laufen die Zuleitungen zu einem Referenzpunkt der Temperatur T_{ref} . Von dort aus gehen entsprechende Leitungen zum Spannungsmessgerät. Diese tragen jedoch nicht zum Endergebnis bei, da sie aus dem selben Material bestehen und die gleiche Temperaturdifferenz erfahren.

²Das Umlaufintegral des chemischen Potentials ausgedrückt mit der Fermienergie wird Null, da ϵ_F eine Zustandsgröße ist [63].

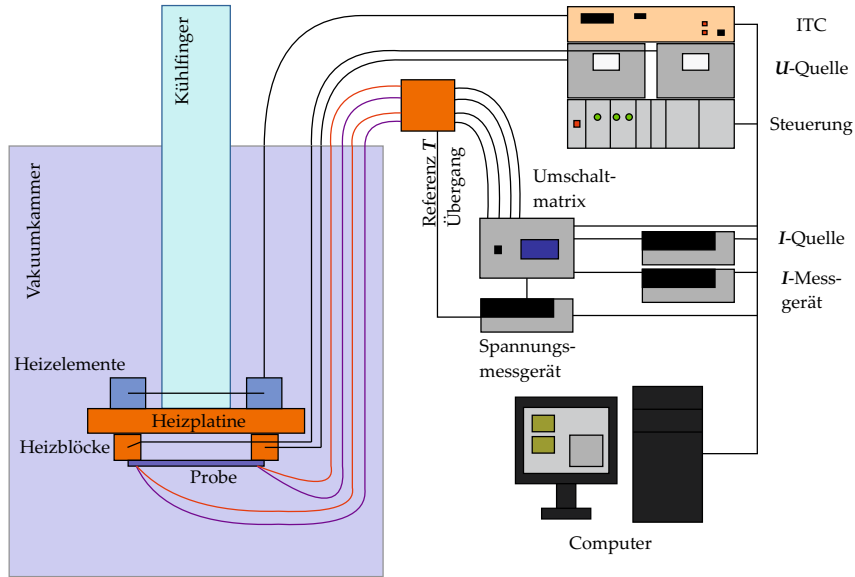


Abbildung 3.3: Schematische Abbildung der Tieftemperatur-Seebeck-Anlage.

Das vom Spannungsmessgerät gemessene Ergebnis ist somit eine Überlagerung der einzelnen Beiträge und gibt nur Aufschluss über einen differentiellen Seebeck-Koeffizienten in der Form:

$$U_G = (S_P - S_Z)(T_w - T_k). \quad (3.4)$$

Um den Seebeck-Koeffizienten der reinen Probe S_P zu bestimmen, muss der Seebeck-Koeffizient der Zuleitung S_Z bekannt sein. Dann kann die gemessene Thermospannung S_G um den Beitrag der Zuleitungen korrigiert werden:

$$S_P = S_G + S_Z. \quad (3.5)$$

Das beschriebene Messprinzip bilden die Grundlage des hier verwendeten experimentellen Messsystems. In der Darstellung 3.3 ist eine schematische Zeichnung der Tieftemperaturanlage gezeigt. Mit dieser Anlage ist es möglich, sowohl dünne Schichtproben auf Substraten als auch Volumenmaterial (engl. bulk), wie gepresste Tabletten aus Pulver, zu messen, solange diese eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Der Seebeck-Koeffizient kann von 300 K bis, je nach Kühlmittel, 20 K tief gemessen werden. In der Regel wird eine Temperatur von 120 K mit einem konstanten Stickstoffkühlfluss erreicht. Die zuvor hergestellten rechteckigen Proben sollten eine Mindestlänge von 5 mm und maximal 5 mm Breite besitzen. Diese werden wie in Abbildung 3.3 mit den zwei entgegengesetzten Rändern auf zwei Heizblöcke aus Kupfer gesetzt. In die Heizblöcke sind Widerstände eingeklebt, mit denen die Temperatur T_i eingestellt werden kann. Diese Widerstände werden über konstante DC-Spannung des externen Gerätes betrieben und geben als Joulesche Wärme die elektrische Leistung an die Blöcke ab. Die beiden Heizblöcke sind wiederum an eine Kupfer-Heizplatine montiert, welche über ein ITC-Steuergerät (engl. Intelligent Temperature Controller) automatisch die benötigte mittlere Messtemperatur einstellt. Der Kühlfinger, welcher thermischen Kontakt zur Kupfer-Heizplatine hat, sorgt für eine konstante Kühlung

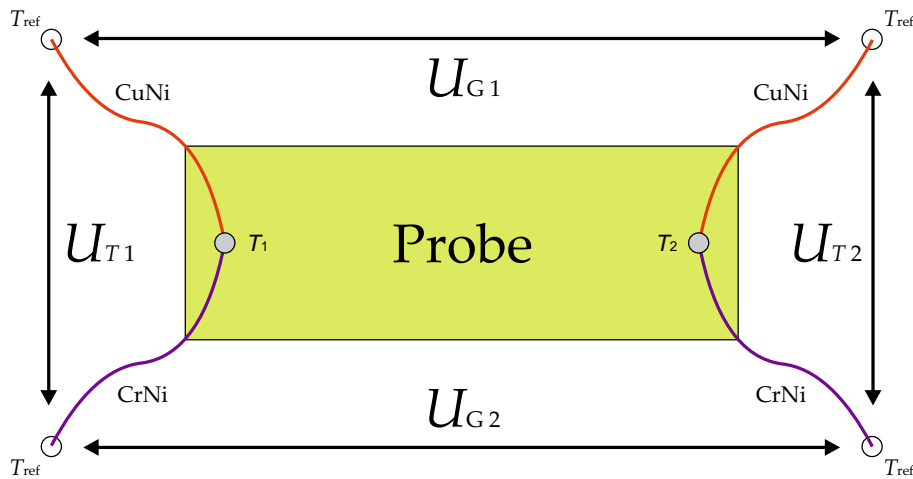


Abbildung 3.4: Schematische Abbildung einer Probe mit den jeweiligen möglichen Messkonfigurationen.

dieser über den konstant eingestellten flüssigen Stickstofffluss. Da die Probe sich in der Vakuumkammer kopfüber befindet, wird diese mit Teflonbrücken an den Blöcken fixiert. Das Vakuum sorgt für stabile Temperaturen und verhindert die Wärmeabfuhr durch Konvektion. Der Arbeitsdruck beträgt dabei einige 10^{-5} mbar. An die beiden Enden der Probe werden zuvor Thermopaare mit Indium auf die Schicht gelötet, relativ symmetrisch. Die beiden Thermopaare bestehen jeweils aus einem dünnen Chromel-Draht (Chrom-Nickel-Legierung) und einem dünnen Konstantan-Draht (Kupfer-Nickel-Legierung mit geringem Magnesiumanteil). Diese zwei Materialarten bilden jeweils als Kreislauf die bereits erwähnten Zuleitungen. Diese haben einen Durchmesser von etwa $30 \mu\text{m}$ und sind fest an dickere Leitungen des gleichen Materials gewickelt. Zuvor wurden die dünnen Drähte unter einem optischen Mikroskop verknotet und bilden somit am Übergang (Knoten) einen temperaturabhängigen Spannungsabfall (Kontaktspannung) zwischen den Enden der Drähte. Die nötige konstante Referenztemperatur (Pt100) des vollständigen Thermoelements wird am Übergang zu den Verbindungen zur Schaltmatrix in einem thermisch isolierten Gefäß neben der Anlage ermittelt. Mittels der Referenzspannungen für Typ-E Thermoelemente lassen sich somit die beiden Temperaturen der Probenenden an den Heizblöcken bestimmen. Die zwei Thermopaare können über die Schaltmatrix so geschaltet werden, dass neben der Temperatur auch der Spannungsabfall über dem Messkreislauf (Zuleitung-Probe-Zuleitung) am Spannungsmessgerät bestimmt werden kann. Alle Komponenten werden von einem Computer mit einem selbst programmierten Messprogramm (LabVIEW) automatisch gesteuert. In der Abbildung 3.4 ist die Probe mit den möglichen Schaltungen schematisch dargestellt. Die Spannungen U_{T1} und U_{T2} geben Auskunft über die Temperatur, während die Spannungen U_{G1} und U_{G2} die eigentlichen Messkonfigurationen sind. So können zwei unkorrigierte Seebeckspannungen jeweils über das gleiche Zuleitungsmaterial gemessen werden, die aus dem Anteil der Zuleitungen und der Probe bestehen. Mit den Heizblöcken wird pro Messtemperatur eine positive, keine und eine negative Temperaturdifferenz eingestellt und die dazugehörige Spannung über mehrmaliges Messen gemittelt aufgezeichnet. In einem Spannung-Temperaturdifferenz-Diagramm entstehen somit zwei Geraden durch jeweils

drei Messpunkte mit einem Schnittpunkt. Dadurch, dass die temperaturabhängigen Verläufe der Seebeck-Koeffizienten der Zuleitungsmaterialien bekannt sind, können die gemessenen Werte S_G nach Gleichung 3.5 korrigiert werden. Die korrigierten Geraden sind im Idealfall identisch und die resultierende Steigung $S_P = \frac{\Delta U}{\Delta T}$ ist der gesuchte Seebeck-Koeffizient der Probe, welcher üblicherweise nur noch als S angegeben wird. Bei parabolischen Bändern gibt das Vorzeichen der Steigung³ Aufschluss über den Leitungstyp des Materials: $-$ für Elektronleitung und $+$ für Lochleitung.

3.3 Magnetkryostatsystem

Um die elektrischen Eigenschaften der verwendeten Proben zu erhalten, wird ein Kryostatsystem der Firma Oxford mit eingebauter supraleitender Spule zur Erzeugung eines Magnetfeldes verwendet. Der Aufbau ist schematisch in der Abbildung 3.5 dargestellt. Unter der Ausnutzung der Van-der-Pauw-Methode (VdP-Methode) [79, 80] und des Hall-Effektes werden die elektrische Größen wie spezifischer Widerstand ρ , Hall-Konstante R_H , Beweglichkeit μ und Ladungsträgerkonzentration (n oder p) bestimmt. Um beide Methoden anwenden zu können, ist es wichtig, dass die Zusammensetzung der geschlossenen Schichten homogen ist und die aufgebracht Kontakte eine quadratische Anordnung aufweisen. Ebenso muss die Dicke der Filme konstant sein. Die vier Indium-Lötstellen müssen sich an Rändern befinden und sehr klein sein. Für die VdP-Methode ist die Probenform und die quadratische Kontaktposition weniger wichtig, während sich exakte Hall-Messungen bei hochohmigen Proben als schwieriger erweisen können. Meistens wird daher eine Kleeblatt- oder Hall-Bar-Struktur auf die Schichten mittels lithographischen Methoden übertragen, um eine genauere Geometrie der Kontakte zu gewährleisten. Jedoch reicht bei den hier verwendeten Proben die quadratische Anordnung der Kontakte. Für die einfache Handhabung sind die Kontakte im Uhrzeigersinn mit den Buchstaben A bis D benannt. Dabei wird zwischen den Kontakten A und B ein konstanter Strom I_{AB} angelegt und die resultierende Spannung U_{CD} über die Probe an den Kontakten C und D abgegriffen. Über das Ohmsche Gesetz (ausgehend von Ohmschen-Kontakt zwischen Indium und Probe) folgt so den Ausdruck für den Widerstand $R_{AB,CD}$:

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}}. \quad (3.6)$$

Um die Messung zu vervollständigen, werden die Anschlüsse der Kontakte mittels einer Schaltmatrix zyklisch getauscht (90° -Drehung), um den Wert $R_{BC,DA}$ zu erhalten. Um Fehler zu reduzieren, kann über beide Stromrichtungen gemittelt werden. Diese Werte, mit dem Wissen über die Schichtdicke d , reichen aus, um den spezifischen Widerstand zu bestimmen. Um ganz sicher zu gehen, können die Anschlüsse zwei weitere Male zyklisch getauscht werden. Van der Pauw zeigte mit der Methode der konformen Abbildung, dass aus den beiden Widerständen der spezifischer Widerstand der Schicht mit folgendem Ausdruck berechnet werden kann:

$$e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{BC,DA}} = 1. \quad (3.7)$$

³Laut einer Konvention (-) muss die Plusklemme immer an die warme Seite angeschlossen werden und das Vorzeichen von $S = (-) \frac{\Delta U}{\Delta T}$ gibt die Polarität der kalten Seite an. Bei dem hier verwendeten Verfahren wird diese Konvention nicht verwendet.

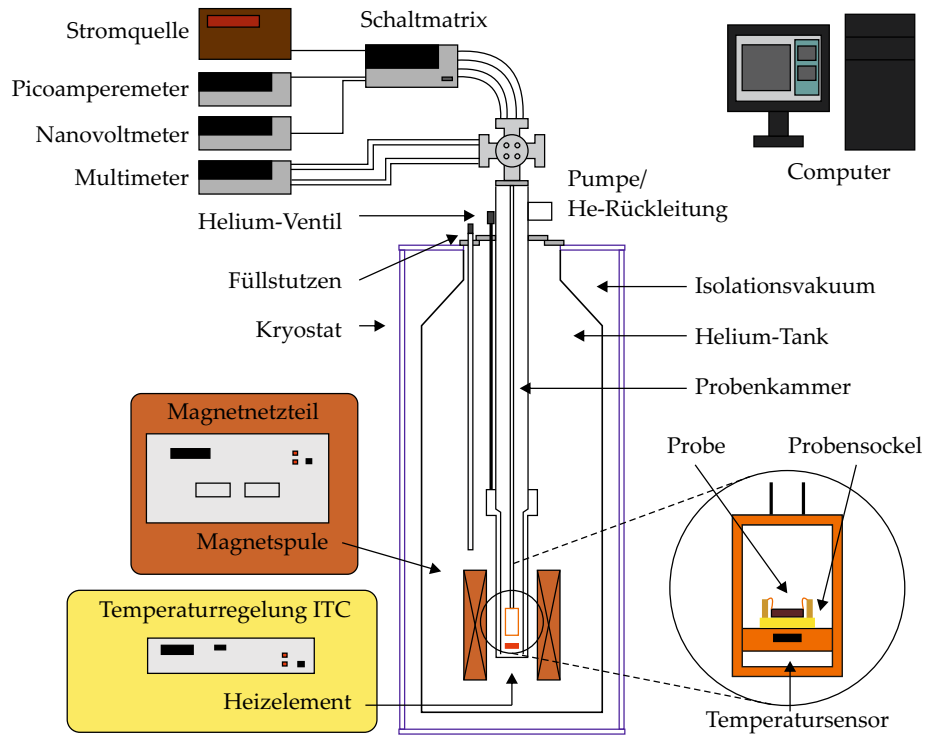


Abbildung 3.5: Schematische Abbildung des Kryostaten zur Bestimmung von elektrischen Eigenschaften.

Der spezifische Widerstand kann näherungsweise mit der Formel

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \quad (3.8)$$

berechnet werden, wobei f ein geometrischer Korrekturterm ist. Dieser lässt sich für jede Messung mit der Gleichung

$$\cosh \left[\frac{\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} - 1}{\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} + 1} \frac{\ln 2}{f} \right] = \frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \quad (3.9)$$

graphisch oder numerisch bestimmen. Der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ist die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (3.10)$$

Mit der heliumgekühlten Messanlage lassen sich die elektrischen Eigenschaften für beliebige Temperaturen im Bereich von 1,5 K bis 284 K bestimmen (Indiumdichtungen limitieren das Messen oberhalb von Raumtemperatur). Zusätzlich lassen sich senkrecht zur Probenoberfläche Magnetfelder von -10 T bis 10 T in gewünschten Schritten anlegen (mittels Magnetnetzteil). Diese Felder erzeugen aufgrund der Lorentzkraft $\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B}$ eine Ablenkung der Ladungsträger in einem stromdurchflossenen elektrischen Leiter, welche mit einem Spannungsmessgerät detektiert werden kann. Dieses Phänomen wird als Hall-Effekt bezeichnet, benannt nach Edwin Hall [81]. Aufgrund der Verschiebung baut sich ein entgegengesetztes elektrisches Feld \vec{E}_H (senkrecht

zur Stromrichtung und Magnetfeld) und damit verbundener Kraft $\vec{F} = q\vec{E}_H$ auf die Ladungsträger auf, welche die Lorentzkraft kompensiert, wodurch die Verschiebung zum Erliegen kommt (stationärer Zustand). Das entstehende elektrische Feld lässt sich als Hall-Spannung $U_H = \vec{E}_H \vec{s}$ detektieren, wo \vec{s} die Strecke der senkrechten Ablenkung bezeichnet und zugleich mit der senkrecht dazu stehenden Probendicke \vec{d} eine vom Strom durchflossene Fläche A aufspannt. Zur Messung der Hall-Spannung wird der Stromfluss zwischen den gegenüberliegenden Kontakten A und C der Probe angelegt und die Spannung senkrecht zwischen den Kontakten B und D abgegriffen. Für eine höhere Genauigkeit der Messung wird diese Konfiguration vertauscht und zusätzlich für entgegengesetzte Strom- und Magnetfeldrichtung gemessen. Die Hall-Spannung ist abhängig von der angelegten Stromstärke I und dem angelegten Magnetfeld \vec{B} . Die einfache Herleitung im Rahmen des Drude-Modells beschränkt sich auf elektrische Leiter mit nur einer Sorte von Ladungsträgern. Alle vektoriellen Komponenten stehen idealerweise senkrecht zu einander und können somit in skalarer Form angegeben werden. Mit den oben angegebenen Zusammenhängen und der Beziehung für die Stromdichte $\vec{j} = I/A = I/(ds) = ne\vec{v}$ lässt sich somit die Hall-Konstante bestimmen, welche eine temperaturabhängige und materialspezifische Größe ist:

$$R_H = \frac{1}{ne} = \frac{U_H d}{IB}. \quad (3.11)$$

Das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten R_H gibt Aufschluss über die Art der Majoritätsladungsträger (im 1-Band-Modell); bei einem negativem Vorzeichen handelt es sich um Elektronen und bei einem positivem Vorzeichen um Defektelektronen, bzw. Löcher. Über die Hallkonstante lässt sich ebenfalls die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen n bzw. der Löcher p berechnen. Mit der Messung der Leitfähigkeit kann ebenfalls die Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt werden:

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \sigma R_H. \quad (3.12)$$

Die zu untersuchende Probe muss vor der Messung auf einen Probensockel geklebt werden. Die Sockel bestehen aus einem Plastikboden und an den Rändern hindurch gesteckten Metallstiften. Die Anordnung der 8 Metallstifte ist kompatibel zu dem IC-Sockeln des Probenhalters und erleichtert somit den Probenwechsel. Die Kontaktierung der Probe erfolgt mittels dünnen Kupferdrähten, die an der Probenseite mit Indium und an der Stiftseite mit Zinn angelötet werden. Die Probe wird samt Sockel in den Probenkopf des Probenhalters eingesteckt, welcher von oben in den Probenraum eingeführt wird. Während der Messung sorgt eine Pumpe für einen konstanten Heliumfluss durch den Probenraum. Der Heliumfluss kann manuell an einem Ventil eingestellt werden. Der konstante Fluss und ein Heizelement (über ITC geregelt) am Boden der Probenkammer sorgen für die gewünschte Temperatur im Probenraum. Die Probentemperatur wird mit einem Temperatursensor unterhalb der Probe im Probenkopf bestimmt. Dessen Widerstand wird mit einem Multimeter gemessen und mit Hilfe eines LabVIEW-Programms in die Temperatur umgerechnet. Das Messprogramm (LabVIEW) am PC steuert, neben dem Magnetnetzteil und der ITC, die Komponenten der eigentlichen Messschaltung, Schaltmatrix und Stromquelle. Der an der Probe anliegende elektrische Strom I wird mit einem Picoamperemeter verifiziert und die an der Probe abfallende Spannung U detektiert. Die Ergebnisse

werden am PC aufgezeichnet und mit einem anschließenden Auswerteprogramm in die entsprechenden gesuchten Größen umgerechnet.

3.4 3ω -Messsystem

Die 3ω -Methode ist ein dynamisches Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von elektrisch isolierenden Materialien, kann jedoch auch auf leitende Materialien ausgeweitet werden. Ausgangspunkt der Methode ist ein dünner Metalldraht, welcher auf der zu untersuchenden Schicht oder dem Substrat aufgebracht wird. Dies wurde in dieser Arbeit mit Fotolithografie und thermischen Aufdampfen realisiert. Ein Streifen mit den Abmessungen von $10\ \mu\text{m} \times 2\ \text{mm}$ wird dabei auf die isolierende Schicht lithografiert und im letzten Schritt mit Chrom ($\sim 5\ \text{nm}$) als Haftvermittler und Gold ($\sim 70\text{-}100\ \text{nm}$) bedampft. An den Enden des Drahtes befinden sich vier Flächen als Anschlüsse für Spannung und Strom. Das fertige Gebilde ist ein sogenannter Bolometer. Der Draht dient während der Messung sowohl als Heizer als auch als Temperatursensor. Dabei wird die Temperaturänderung unter der Ausnutzung der Nichtlinearität der eingespeisten Spannung, welche proportional zur Amplitude der Temperaturosillation am Bolometer ist, bestimmt. Dieser Sachverhalt wurde bereits am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts entdeckt und zu Untersuchungen von thermischen Eigenschaften ausgenutzt. In den 80er Jahren wurde die Methode von Cahill für Volumenmaterialien weiterentwickelt und einige Jahre später auf dünne Schichten ausgeweitet. Im folgenden werden kurz das Messprinzip und die Messanlage erläutert, genauere Herleitung und die Zwischenschritte findet sich in der Literatur [82–84].

Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit mit der 3ω -Methode wird in den Draht ein Wechselstrom $I(t)$ der Frequenz ω eingespeist, welcher zu einer periodische Temperaturänderung $T(t)$ am Heizer führt:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t), \quad (3.13)$$

$$T(t) = T_0(t) + \Delta T \cos(2\omega t + \varphi). \quad (3.14)$$

Die Änderung der Temperatur hat die Frequenz 2ω und die Beziehung ihrer Amplitude ΔT samt Phase φ zum eingespeisten Strom hängt von der thermischen Leitfähigkeit κ und der Wärmekapazität C des unterliegenden Materialsystems/Substrates und, streng genommen, auch des Heizers ab. Die eingespeiste Leistung in den Heizer ergibt sich zu:

$$P(t) = I(t)^2 R = \frac{I_0^2 R}{2} (1 + \cos(2\omega t)). \quad (3.15)$$

Die periodische Temperaturänderung führt ebenfalls zur Änderung des elektrischen Widerstandes $R(t)$ des Heizers:

$$R(t) = R_0 [1 + \alpha(T(t) - T_0(t))] = R_0 + \Delta R \cos(2\omega t + \varphi), \quad (3.16)$$

wobei T_0 die mittlere Temperatur der Temperaturosillation (Nulllage) ist, welche von der Umgebungstemperatur der Probe, der Ankopplung der Probe an die Umgebung und dem zeitunabhängigen Leistungsanteil abhängt [84]. Es kommt zu einer Überlagerung der Änderung des Widerstandes und dem Eingangssignal, welche eine

Spannungskomponente mit der dreifachen Einspeisefrequenz, die namensgebende Frequenz 3ω , erzeugt, welche proportional zur Amplitude der Temperaturoszillation des Heizers ist:

$$U(t) = R(t)I(t) = \dots = R_0 I_0 \cos(\omega t) + \frac{\Delta R I_0}{2} \cos(\omega t + \varphi) + \frac{\Delta R I_0}{2} \cos(3\omega t + \varphi), \quad (3.17)$$

wobei $\Delta R = \alpha R_0 \Delta T$ die Widerstandsamplitude der Schwingung, α der Temperaturkoeffizienten des Bolometers und R_0 der Widerstand (Nulllage) bei T_0 ist. Somit ergeben sich eine Spannungskomponente der Anfangsfrequenz $U_{1\omega} \approx R_0 I_0 + \frac{\Delta R I_0}{2} \approx R_0 I_0$, eine Komponente der dreifachen Frequenz $U_{3\omega} = \frac{\Delta R I_0}{2}$ und die Temperaturoszillation $\Delta T \approx \frac{2U_{3\omega}}{\alpha U_{1\omega}}$. Um die thermische Leitfähigkeit des Materials zu bestimmen, darf die Phase φ des Temperatursignals nicht vernachlässigt werden. Dazu wird ΔT als eine komplexe Größe mit einem Phasenfaktor $e^{i\varphi}$ betrachtet. In [82] lässt sich die Herleitung für die Temperaturamplitude im Abstand r vom Heizer $\Delta T(r)$ unter der Annahme eines unendlich langen und schmalen Heizers für ein halbunendlich ausgedehntes Substrat finden, wodurch der Ausdruck mit der thermische Diffusivität $D = \frac{\kappa}{\rho C}$ ergänzt und somit der Zusammenhang, mit der Dichte des Materials ρ , zu der gesuchten thermischen Leitfähigkeit hergestellt wird. Für reale Messungen ist dieser Ausdruck unzureichend. Unter Berücksichtigung einer Heizerbreite $2b$ und numerischer Berechnung, folgt ein anwendbarer Ausdruck [84]:

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l \kappa} \left\langle \ln \frac{1}{b} - \frac{1}{2} \ln \frac{i}{D} + \text{const.} \right\rangle + \frac{P}{2\pi l \kappa} \ln \omega. \quad (3.18)$$

Wird der so erhaltene Ausdruck für ΔT in Abhängigkeit von $\ln(\omega)$ aufgetragen, lässt sich aus der Steigung des Imaginärteils oder des Realteils die thermische Leitfähigkeit bestimmen. Letzteres ist nach Cahill [83] die genauere Methode. Die Wahl des Frequenzbereiches ist jedoch entscheidend, da aufgrund der endlichen Heizerbreite die Eindringtiefe der Wärmewelle bei hohen Frequenzen kleiner wird und der lineare Zusammenhang für die Steigungsbestimmung verloren geht. Die Eindringtiefe sollte größer als die Heizerbreite, aber kleiner als die Dicke der zu messenden Probe sein. Dieses Messverfahren eignet sich ebenfalls zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit dünner Schichten auf dem ursprünglichen Substrat. Die Schichtdicke muss jedoch klein gegenüber der Heizerbreite sein, da dann von einem senkrechten thermischen Transport zur Oberfläche ohne eine laterale Aufweitung innerhalb der Schicht ausgegangen werden kann. Aufgrund der Annahme, dass die Wärmewelle die Zusatzschicht komplett durchdringt, kann diese einfach als zusätzlicher Wärmewiderstand betrachtet werden und die gemessene Temperaturoszillation setzt sich dann aus der Summe der Temperaturoszillationen der verwendeten Schichten zusammen $\Delta T_{\text{gemessen}} = \sum_i \Delta T_i$. Bei elektrisch leitenden Proben muss eine dünne isolierende Deckschicht⁴ zwischen

⁴Die Deckschichten aller untersuchten Proben wurden mittels RF-Kathodenzerstäubung realisiert. Als Material wurde elektrisch isolierendes ZnO verwendet. Die zusätzlichen Schichten liefern nur einen Temperaturoffset. Die Deckschichten dürfen eine gewisse Dicke (~ 50 - 60 nm) nicht überschreiten, da die Zunahme der Dicke einen negativen Effekt auf die Diffusivität der Wärmewellen haben kann. Zur Abscheidung wurde eine RF-Sputteranlage verwendet. Die Sputterleistung betrug 200 W mit 75 sccm Argon und 10 sccm Sauerstoff als Reaktivgas, bei ungeheiztem Probenhalter. Die Abtragszeit betrug 1-2 min von einem ZnO-Target. Mit diesen Parametern werden Deckschichten von ca. 30 nm abgeschieden.

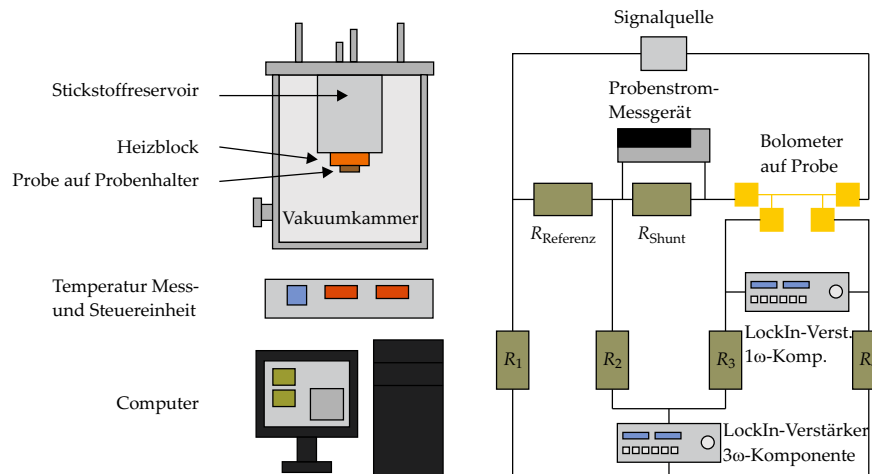


Abbildung 3.6: Schematische Abbildung der 3ω -Messanlage und der verwendeten Brückenschaltung zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit durch eine Schicht [nach [84]].

dem zu messenden Material und dem Bolometer aufgebracht werden (Substrat - zu untersuchende Schicht - Deckschicht - Bolometer). Mit einer weiteren Messung der identischen Deckschicht (Substrat - Deckschicht - Bolometer), kann der Einfluss dieser bei der Auswertung korrigiert werden. Daher ist es wichtig, dass die Abscheidung der Deckschicht auf die zu untersuchenden Schichten und ein separates Substrat im gleichen Herstellungsschritt erfolgt. Somit ist die Wärmeleitfähigkeit samt Dicke des Substrates und der isolierenden Deckschicht irrelevant für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit κ des zu untersuchenden Materials:

$$\kappa = \frac{Pd}{2bl\Delta T}, \quad (3.19)$$

mit der Einspeisleistung P , der Bolometerbreite $2b$, der Bolometerlänge l , der Schichtdicke d und Amplitude der Temperaturoszillation ΔT des zu untersuchenden Materials. Allgemein ist die Wärmeleitfähigkeit bei nicht isotropen Proben richtungsabhängig, somit kann mit diesem Verfahren nur die senkrecht zur Schicht stehende Komponente angegeben werden.

Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit erfolgt in einem Kryostaten, welcher mit flüssigem Stickstoff auf etwa 90 K gekühlt werden kann. In Abbildung 3.6 ist eine schematische Darstellung des 3ω -Aufbaus dargestellt. Die zuvor mittels Mikrostrukturierung präparierte Probe wird auf einen portablen Probenhalter aus Kupfer befestigt (z. B. mit Vakuumschmelzlot). Der Bolometer wird elektrisch mit einem IC-Sockel mittels dünner Kupferdrähte verbunden. An der Sockelseite werden die Drähte mit Zinn gelötet, während an der Probenseite Leitsilber verwendet wird. Der Probenhalter wird an einen Heizblock verschraubt, welcher in thermischer Verbindung zum Stickstoffreservoir steht. Ein Typ-K-Thermopaar, welches auf der Probe befestigt wird, dient zur Einstellung der mittleren Temperatur über Heizpatronen (Widerstandsheizker) im Heizblock. Nachdem ein Vakuum von 10^{-5} mbar erreicht ist, wird das Reservoir mit Stickstoff gefüllt. Sobald die Probentemperatur 100 K erreicht hat, kann in beliebigen Temperaturschritten der Messablauf gestartet werden. Die Standardschrittweite liegt

bei 20 K und die Messung wird bei 340 K automatisch gestoppt. Alle elektrischen Leitungen führen über vakuumdichte Anschlüsse zu den entsprechenden Geräten. Diese sind eine Temperatursteuereinheit, zwei LockIn-Verstärker (als Signalquelle, zur Messung der 1- und 3- ω -Komponente), ein Multimeter und weitere elektrische Komponenten, darunter eine Brückenschaltung, um die 3 ω -Komponente herauszufiltern zu können. Die Messung läuft automatisiert mittels einem dafür erstellten Programm (via LabVIEW) ab. Die Auswertung erfolgt mit einem weiteren Programm. Genauere Informationen über den Aufbau sind in der Quelle [84] zu finden.

3.5 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction: XRD) ist ein Verfahren zum Charakterisieren der Kristallstrukturen von Festkörpern mittels Röntgenstrahlung. Die auf die Probe gerichtete monochromatische Röntgenstrahlung wird am Kristallgitter elastisch gestreut. Entspricht die Wellenlänge λ der eingestrahlten Röntgenstrahlung etwa einem Netzebenenabstand d im Kristallgitter, so treten Beugungseffekte auf. Bei kristall-spezifischen Einstrahlwinkeln Θ kommt es zu konstruktiven Interferenzen, welche als Intensitätsmaxima detektiert werden. Die Bragg-Gleichung, benannt nach William Lawrence Bragg und dessen Vater William Henry Bragg [85], gibt den Zusammenhang zwischen dem Einstrahlwinkel und der Wellenlänge (Reflexionsbedingung) an:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (3.20)$$

wobei n die Ordnung der Beugungsmaxima bezeichnet. Aus einem gemessenem Diffraktogramm mit den charakteristischen Reflexen ergeben sich Informationen über die Kristallstruktur des untersuchten Materials, wie z. B. die Strukturtyp, Gitterparameter, Kristallorientierung und Verspannung.

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage ist von der Firma Siemens (Diffraktometer D5000) und arbeitet nach der Bragg-Brentano-Methode. Die Erzeugung der Röntgenstrahlen erfolgt mittels einer Kupferröntgenröhre mit den Wellenlängen $K_{\alpha 1} = 1,5405981 \text{ \AA}$ und $K_{\alpha 2} = 1,54443 \text{ \AA}$. In Abbildung 3.7 ist die Messmethode schematisch dargestellt. Dabei ist die Röntgenquelle starr in der Anlage verbaut, während sich die Probe, die sich auf einem Teller befindet, um einen Winkel Θ und der Detektor um 2Θ gegenüber der Quelle verdrehen.

An dieser Stellen wird darauf verwiesen, dass aufgrund des fehlenden Monochromators der verwendeten Anlage Cu- K_{β} -Reflexe (Anodenmaterial) bei besonders kristallinen Schichten mit besonders intensiven Reflexen detektiert werden. Aufgrund von Alterungseffekten lagert sich Wolfram aus der Glühkathode an der Kupferanode an, wodurch auch die W- L_{α} -Reflexe bei kristallinen Schichten in den Diffraktogrammen auftauchen. Wie im Kapitel 5 zu sehen sein wird, befinden sich diese beiden Artefakte immer in einem gewissen Abstand zu kleineren Winkeln zum Hauptreflex. Bei größeren Reflexwinkeln ist der Abstand relativ weiter weg vom Hauptreflex.

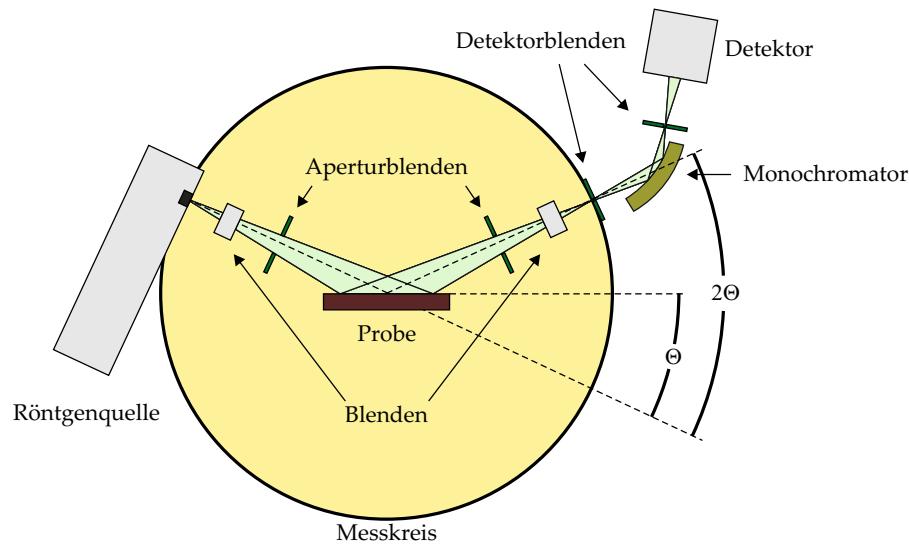


Abbildung 3.7: Schematische Abbildung des XRD-Aufbaus für Messungen nach Bragg-Brentano-Methode [86].

3.6 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie, benannt nach dem indischen Physiker C. V. Raman, ist eine Analysemethode zur Materialcharakterisierung. Dabei wird die inelastische Streuung von Licht an Gitter- oder Molekülschwingungen im Festkörper ausgenutzt. Nach einer Bestrahlung einer Probe mit intensivem monochromatischem Laserlicht ($E = h\nu$), wird das zurück gestreute Licht detektiert, welches nicht nur die eingestrahlte Frequenz ν (Rayleigh-Streuung) sondern auch höhere (Anti-Stokes-Streuung) und niedrige Frequenzen ν' (Stokes-Streuung) enthält. Die Unterschiede in der Frequenz entsprechen den charakteristischen Energien von unterschiedlichen Anregungsprozessen im Material, z. B. Phonon-, Rotations-, Schwingungs- und „Spin-Flip“-Prozessen. Grundprinzip ist die Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie (Atome/Moleküle), wo Energie übertragen wird, vom Laser an Kristallgitter oder von Kristallgitter an das Licht. Die elastische Rayleigh-Streuung, bei der kein Energieübertrag stattfindet, findet dabei statistisch um ein Vielfaches öfter statt. Bei der Rayleigh-Streuung werden Elektronen aus dem Grundzustand in virtuelle Niveaus angehoben, fallen dann zurück auf ihr ursprüngliches Niveau und geben somit die aufgenommene Energie wieder als Strahlung ab:

$$h\nu' = h\nu. \quad (3.21)$$

Bei der Stokes-Streuung fallen die angeregten Elektronen nicht in ihr Grundniveau zurück, sondern in einen angeregten Vibrationszustand, wodurch ein Phonon erzeugt wird. Das von der Probe zurückgestrahlte Licht hat somit eine kleinere Frequenz gegenüber dem eingestrahltten Licht:

$$h\nu' = h\nu - \Delta E. \quad (3.22)$$

Bei dem Anti-Stokes-Prozess werden Elektronen, welche sich bereits im angeregten Vibrationszustand befinden, durch ein Photon weiter angeregt. Nach der Anregung

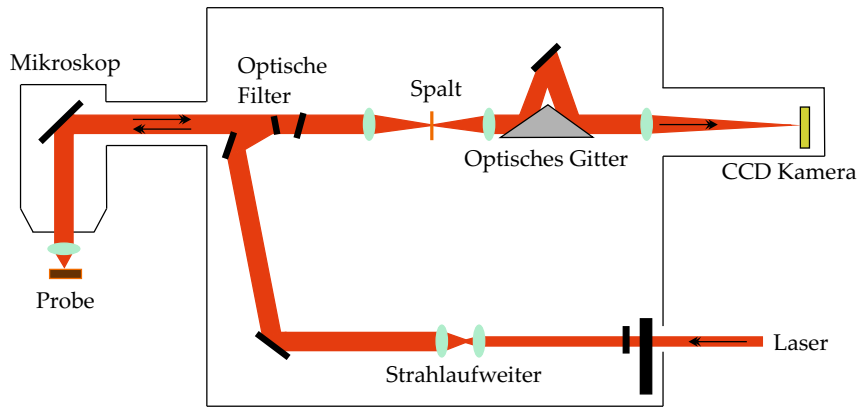


Abbildung 3.8: Schematische Abbildung des Funktionsprinzips der Raman-Anlage [nach [77]].

kehren diese zurück in ihr Grundniveau (ein Phonon wird vernichtet) und das rückgestreute Licht hat somit eine höhere Frequenz:

$$h\nu' = h\nu + \Delta E \quad (3.23)$$

ΔE ist die Energie, die vom oder zum Phononensystem übergeht und h ist das Plancksche Wirkungsquantum. Diese Energieübertragung bewirkt die eben erwähnte Frequenzänderung, die auch als Raman-Verschiebung bezeichnet wird. Mit geeigneten Mikroskop-Systemen können Auflösungen von einigen Mikrometern erreicht werden. Aus dem so erhaltenem Spektrum und der Polarisierung des gestreuten Lichtes können unter anderem Rückschlüsse auf die Kristallinität, Zusammensetzung, Verspannung, Relaxation, Kristallorientierung und Dotierung von Festkörpern gezogen werden. Aufgrund der steilen Dispersionsrelation der elektromagnetischen Strahlung sind in Einphononprozessen nur optische Phononen anregbar (Γ -Punkt). Es gibt verschiedene Arten von optischen Phononen, abhängig von der Schwingungssymmetrie. Diese können infrarot-, Raman-aktiv oder beides sein. Im Falle von Raman-aktiven Moden muss die Ableitung der Polarisierbarkeit nach der Auslenkung ungleich null sein, während im Falle der infrarot-aktiven Moden die Ableitung des Dipolmomentes ungleich null sein muss. Akustische Phononen werden mit der Raman-Methode nur bei Zweiphononprozessen beobachtet.

Die hier verwendete Anlage ist ein inVia Raman Mikroskopsystem der Firma Renishaw. In der Abbildung 3.8 ist schematisch der optische Strahlengang des Gerätes skizziert. Als Lichtquelle stehen Laser mit den Wellenlängen 325 nm, 488 nm, 514,5 nm (532 nm) und 633 nm zur Verfügung. Die unterschiedlichen optischen Fokussier- und Verarbeitungsoptiken (Filter, Spalte, Detektionsgitter, Linsen,...) für die Laser sind bei der verwendeten Anlage nur für die Stokes-Streuung ausgelegt. Das vom Laser stammende Licht wird durch die Fokussieroptiken auf die Probe geleitet. Das rückgestreute Licht wird auf ein optisches Gitter gerichtet, wo es spektral zerlegt wird und anschließend die CCD-Kamera trifft. Die digitalisierten Signale können dann mit einer Software dargestellt und ausgewertet werden. Mit zusätzlichen Aufbauten sind

Tieftemperatur- und Atmosphärenmessungen möglich. In dieser Arbeit wurden die Proben bei Raumtemperatur in Luft untersucht.

4 Materialsysteme und Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die relevanten Materialinformationen und die Herstellungsparameter zu den hier verwendeten Dünnschichten zusammenfassend dargestellt. Alle Proben wurden an der Justus-Liebig-Universität am I. Physikalischen Institut von Mitarbeitern der damaligen Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bruno K. Meyer mittels Sputterverfahren hergestellt [87–89]. Es lassen sich in zahlreichen anderen Arbeiten und Veröffentlichungen zusätzliche Ergebnisse finden und es wird an den entsprechenden Stellen darauf verwiesen. Alle hier verwendeten nominell undotierten Proben können sowohl Wasserstoff als auch Stickstoff enthalten, bedingt durch die Herstellungsmethode. Die Bilder der Kristallstrukturen sind mit dem Programm VESTA angefertigt worden [90].

4.1 Kupfer-basierte Systeme

Kupfer bildet in Kombination mit Sauerstoff zwei stabile Phasen (Cuprit Cu_2O und Tenorit CuO) und eine metastabile Phase (Paramelaconit Cu_4O_3) [91]. Die metastabile Phase kann, wie die beiden stabilen Phasen, z. B. mittels der Methode der Kathodenzerstäubung abgeschieden werden. Das Tenorit ist bis 1000°C stabil, danach erfolgt eine Umwandlung zu Cuprit unter der Abgabe von Sauerstoff. Das Cuprit ist bei Raumtemperatur ebenfalls stabil, wandelt sich in feuchter Umgebung jedoch zu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ um [92]. Das abgeschiedene Paramelaconit ist in Luft bis 250°C stabil, darüber hinaus erfolgt eine Oxidation zum Tenorit. Bei einer Erhitzung ohne Sauerstoff erfolgt eine Zersetzung zum Cuprit (400 bis 530°C [93]).

In dem Cu_xO -System liegen sowohl Sauerstoffleerstellen als auch Kupferleerstellen vor, wobei letztere überwiegen. Die intrinsische p -Leitung beruht auf diesen Kupferleerstellen im Gitter, welche aus thermodynamischen Gründen entstehen, da die Bildungsenergien dieser Leerstellen niedriger sind als die der Sauerstoffdefekte [94–96]. In Bezug auf thermoelektrische Eigenschaften ist das System Kupferoxid wenig untersucht. Es gibt nur einige Untersuchungen zu den beiden stabilen Phasen, jedoch wenige Kenntnisse über den Zwischenbereich [91, 97]. Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften im gesamten stöchiometrischen Bereich im Hinblick auf ein besseres Verständnis des Materialsystems und eine Bewertung des Anwendungspotentials.

Eine weiteres interessantes Materialsystem ist das der Kupfersulfide Cu_xS ($x = 1; 1,75; 1,8; 1,96$ und 2), welches je nach Zusammensetzung unterschiedliche Phasen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen und somit unterschiedlichen Eigenschaften bildet. Schwefel ist isovalent zum Sauerstoff und daher interessant für eine mögliche ternäre Legierung Kupferoxisulfid. Alle bekannten Kupfersulfidphasen sind p -leitend,

ebenso wie im Falle der Kupferoxide aufgrund von Kupferleerstellen. Das Materialsystem Cu_xS ist ebenfalls wenig hinsichtlich seiner thermoelektrischen Eigenschaften erforscht, insbesondere im Falle von abgeschiedenen Schichten und bietet somit viel Forschungspotential [98].

4.1.1 Cuprit - Kupfer(I)oxid - Cu_2O

Cuprit kristallisiert in einer kubischen Kristallstruktur, die zur Raumgruppe $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ gehört [92, 94, 95]. In Abbildung 4.1 ist das kubische Kristallgitter dargestellt. Jedes Kupferatom ist dabei mit zwei Sauerstoffatomen linear koordiniert, welche wiederum von jeweils vier Kupferatomen in Tetraederform umgeben sind. Die Verbindung zeigt eine ausgeprägte ionische Bindung und die Gitterkonstante des kubischen Cu_2O -Gitters beträgt $a = 4,2696 \text{ \AA}$. Der Schmelzpunkt von Cuprit liegt bei etwa $1235 \text{ }^\circ\text{C}$ und seine Dichte bei $5,749\text{-}6,14 \text{ g/cm}^3$ [89, 99]. Cu_2O ist ein intrinsischer p -Typ Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von etwa $1,71\text{-}2,1 \text{ eV}$ am Γ -Punkt bei Raumtemperatur ($2,17 \text{ eV}$ bei $4,2 \text{ K}$) [91, 100]. Das Leitungsbandminimum hat einen $\text{Cu}4\text{s}$ -artigen Charakter, während das Valenzbandmaximum überwiegend $\text{Cu}3\text{d}$ -artigen Charakter aufweist [57, 89, 101]. Die intrinsische Lochleitung beruht auf Kupferfehlstellen im Gitter. Dabei können sich, zusätzlich zu den normalen Kupferleerstellen V'_{Cu} ¹, auch sogenannte „Kupfer-split“-Konfigurationen V''_{Cu} ($V_{\text{Cu}}^{\text{split}}$) ausbilden [94]. Die einfache Leerstelle hinterlässt bei ihrer Bildung zwei dreifach koordinierte Sauerstoffatome, während bei der „split“-Leerstelle das verbleibende Kupferatom sich zwischen zwei Leerstellen schiebt und von vier Sauerstoffatomen koordiniert wird. Berechnungen zeigen, unter Berücksichtigung von Polaronen [96], dass beide Leerstellen stark lokalisierte Löcher erzeugen, wobei Löcher der „split“-Konfiguration stärker als die der „normalen“ Kupferleerstelle lokalisiert sind. Mittels DLTS-Messungen („Deep Level Transient Spectroscopy“) [102] wurden Bindungsenergien der Polaronen bestimmt, welche laut Theorie beiden Leerstellen zugeordnet werden können. Die Löcher besitzen eine Bindungsenergie von $0,23$ und $0,47 \text{ eV}$ für die einfache und die split-Kupferleerstelle. Die Bildungsenergien beider Defekte sind mit $1,14 \text{ eV}$ für die $V_{\text{Cu}}^{\text{split}}$ -Leerstelle und $1,15 \text{ eV}$ für die V'_{Cu} -Leerstelle nahezu identisch.

4.1.2 Paramelaconit - Cu_4O_3

Das Paramelaconit kristallisiert in der tetragonalen Struktur mit der Raumgruppe $I4_1/\text{amd}$, welche einer Kombination der Strukturen des Cu_2O und CuO entspricht. Eine schematische Darstellung der tetragonalen Kristallstruktur ist in Abbildung 4.2 zu finden. In parallelen Ebenen wechseln sich Reihen von vierfach und zweifach koordinierten Kupferatomen ab. Die Gitterparameter sind $a = b = 5,837 \text{ \AA}$ und $c = 9,932 \text{ \AA}$ [104], während die Dichte bei $5,93 \text{ gcm}^{-3}$ liegt [105]. In den benachbarten Ebenen sind die Reihen orthogonal zu den Reihen der Bezugsebene orientiert, wobei auf eine vierfach koordinierte Reihe in den übernächsten Ebenen eine zweifach koordinierte Reihe folgt [87]. Aufgrund des metastabilen Charakters sind wenig optische und elektronische Eigenschaften dieser Phase erforscht. Thobor *et al.* berichten von einer direkten Bandlücke von $2,47 \text{ eV}$ und einer indirekten von $1,34 \text{ eV}$ [106].

¹Kröger-Vink-Notation

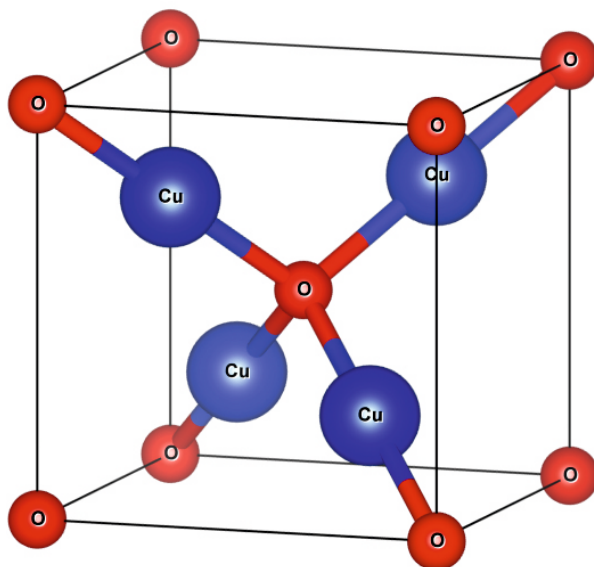


Abbildung 4.1: Darstellung der kubischen Kristallstruktur des Cuprits [nach [103]].

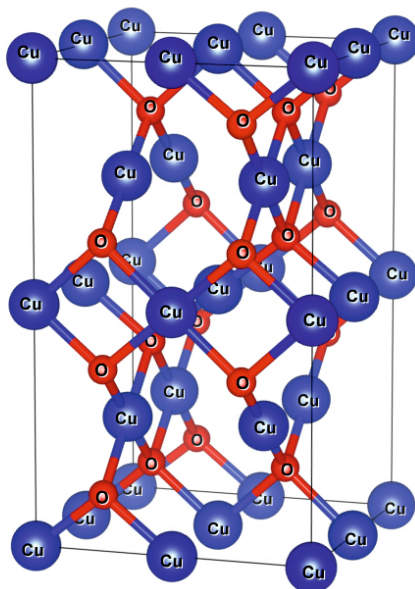


Abbildung 4.2: Darstellung der tetragonalen Kristallstruktur des Paramelaconits [nach [103]].

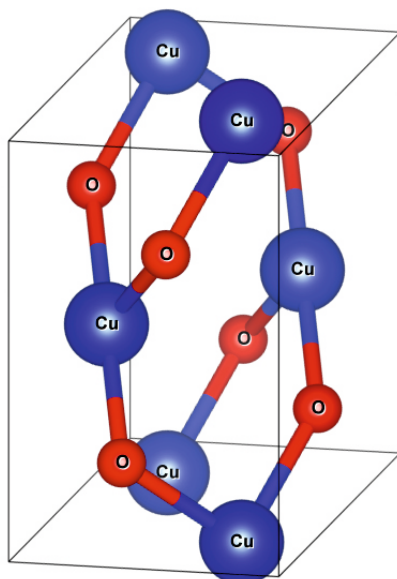


Abbildung 4.3: Darstellung der monoklinen Kristallstruktur des Tenorits [nach [103]].

4.1.3 Tenorit - Kupfer(II)-oxid - CuO

Das Tenorit liegt in monokliner Kristallstruktur mit zwei CuO Verbindungen innerhalb der Einheitszelle vor und gehört zu der Raumgruppe $C2/c$ [94, 107]. Die schematisch dargestellte Kristallstruktur ist in Abbildung 4.3 zu finden. Die Kupferatome werden planar von vier Sauerstoffatomen koordiniert, während die Sauerstoffatome von vier Kupferatomen in leicht verzerrten tetraedrischen Anordnung koordiniert werden. Die Bindungen besitzen sowohl ionische als auch kovalente Anteile [101]. Die Gitterparameter sind $a = 4,6837 \text{ \AA}$, $b = 3,4226 \text{ \AA}$, $c = 5,1288 \text{ \AA}$ und $\beta = 99,54^\circ$ [107]. Der Schmelzpunkt liegt bei 1201°C [89] und die Dichte beträgt $6,515 \text{ gcm}^{-3}$ [107]. Angaben über die Größe der Bandlücke und deren Art variieren in der Literatur. Erste theoretische Berechnungen der Bandstruktur berichten von einer direkten Bandlücke bei $1,6 \text{ eV}$ am Γ -Punkt [101]. Eine Quelle [108] gibt eine indirekte Bandlücke von $1,35 \text{ eV}$ bei Raumtemperatur an. Des Weiteren finden sich auch Abschätzungen und zusammengetragene Werte ohne eine Festlegung auf die Art des optischen Übergangs, die Werte liegen dabei zwischen $1,2$ und $2,11 \text{ eV}$ [91, 109–111]. Das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum entstehen durch $3d$ -Orbitale des Kupfers. Weitgehende elektronischen und optische Eigenschaften dieses Systems sind leider nicht so ausgiebig erforscht wie die des Cuprits.

4.1.4 Stickstoff-dotiertes Kupferoxid - $\text{Cu}_x\text{O:N}$

Eine gute Möglichkeit, die p -Leitfähigkeit zu steigern, ist das Dotieren mit dem Element Stickstoff, welches zur Hauptgruppe V gehört. Dieses Element sollte sich substitutionell auf einem Sauerstoffplatz N_O im Kupferoxidsystem einbauen [93, 112]. Stickstoff kann dabei während des Sputterprozesses von Cu_xO -Filmen als zusätzliches Reaktivgas in die Prozesskammer eingeleitet werden. Da dieses Element im Vergleich zum Sauerstoff ein Elektron weniger besitzt, bildet dieses Akzeptorzustände nahe dem Valenzband.

Ausgehend von dieser einfachen Annahme und mit den bereits vorhandenen Kupferleerstellen, lassen sich Schichten mit höheren Loch-Ladungsträgerkonzentrationen herstellen. Nach Graubner [93] liegen die Stickstoff-Akzeptorzustände im Cu_2O bei 200 meV und nach Ishizuka *et al.* [112] bei 140 meV über dem Valenzband. Beide Niveaus liegen unterhalb der Niveaus der Kupferleerstellen der Cu_2O -Phase und sorgen somit für die bessere elektrische Leitfähigkeit. Während der Abscheidung unter Stickstoffzugabe bleibt die Kristallstruktur der drei Kupferoxidphasen jeweils erhalten, während die Phasengrenzen leicht variieren aufgrund der Änderung der Sauerstoffpartialdrücke innerhalb der Prozesskammer gegenüber den Drücken bei der Herstellung der undotierten Pendants.

4.1.5 Kupfersulfide Cu_xS

Das Materialsystem Kupfersulfid Cu_xS besitzt mehrere kristalline Phasen unterschiedlicher Stöchiometrie in unterschiedlichen Kristallstrukturen, mit denen die elektrischen und optischen Eigenschaften variieren. Im Falle von Chalkosin (Cu_2S) und Digenit ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) tritt Polymorphie auf. Bei Raumtemperatur sind die Phasen Chalkosin ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$), Djurleit ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$), Anilith ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$) und Covellin (CuS) stabil [113]. Durch entsprechende Herstellungsmethoden und Parameter, wie Temperatur und die Wahl des Substrates, können einige andere Phasen, darunter auch Hochtemperaturphasen, abgeschieden werden. Dieses Materialsystem ist den II-VI-Halbleitern ähnlich und wie das Kupferoxidsystem aufgrund von Kupferleerstellen im Gitter *p*-leitend [114]. Das Valenzband besteht aus $\text{Cu}3d$ - und $\text{S}3p$ -Hybridorbitalen [115]. Die Dichten liegen zwischen $4,6$ und $5,8 \text{ g cm}^{-3}$, während die Schmelzpunkte je nach Zusammensetzung zwischen 813 und $1130 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen [113]. Die in der Literatur angegebenen Daten über die Bandlücke sind uneindeutig. Einerseits wurden für fast alle Phasen indirekte Bandlücken gemessen oder berechnet, andererseits wurden auch direkte Übergänge beschrieben. Einige physikalische Parameter der meist bekanntesten Zusammensetzungen des Cu_xS -Systems ($x=1; 1,75; 1,8; 1,96$ und 2) sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Ab einer Temperatur von $278 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt sich CuS schrittweise zum Cu_2S , während die Oxidation in Atmosphäre bereits bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt [116]. Dabei werden schrittweise die Sulfide bis zu dem Cu_2S erzeugt. Ab $360 \text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert auch diese Zusammensetzung weiter zu Cu_2O mit der Erzeugung von Kupfersulfat bis schließlich CuO entsteht. In feuchter Atmosphäre wird CuS zum Sulfat umgesetzt, während sich das Chalkosin in Umgebungsluft zum Djurleit umwandelt [117]. Chalkosin ($x = 2$) liegt in polymorpher Form vor. Diese Zusammensetzung wird nach Chakravarty *et al.* in Hochtemperatur- (β)- und Tieftemperatur- (α)-Chalkosin unterschieden (Abbildungen 4.4 und 4.5). Nach He *et al.* wandelt sich das α -Chalkosin bei 370 K zu der β -Phase und über 700 K entsteht eine dritte Chalkosinphase in kubischer Kristallstruktur mit metallischen Eigenschaften. Das Digenit ($x = 1,8$) liegt in der trigonalen Kristallstruktur vor (Abbildung 4.5) [137]. Bei dieser Zusammensetzung wird ebenfalls Polymorphismus vermutet. In älteren Veröffentlichungen findet sich die Angabe einer weiteren Phase in kubischer Kristallstruktur, welche über $73\text{-}83 \text{ }^\circ\text{C}$ entstehen soll [113, 138]. Das kubische Digenit wird in aktuellen Literaturdatenbanken nur als hypothetisch angegeben. Daher liegt hier die Vermutung nahe, dass die Angaben der Bandlücken in der Tabelle 4.1 der tetragonalen Phase zugesprochen werden müssen oder fehlerhaft sind, da die Annahme eines kubischen Gitters zur Berechnung der Bandstruktur zugrunde gelegt wurde.

Tabelle 4.1: Eigenschaften ausgewählter Phasen des Kupfersulfidsystems [nach [93, 118–136]].

Verbindung Bezeichnung	Struktur Raumgruppe	Gitterlängen Winkel			Bandlücke / eV	Dichte / gcm ⁻³
		$a / \text{Å}$ $\alpha / ^\circ$	$b / \text{Å}$ $\beta / ^\circ$	$c / \text{Å}$ $\gamma / ^\circ$		
α -Cu ₂ S α -Chalkosin	Monoklin P2 ₁ /c	15,235	11,885 115,26	13,496	1,2	5,5 - 5,8
β -Cu ₂ S β -Chalkosin	Hexagonal P6 ₃ /mmc	3,961	3,961	6,722 120	1,05 - 1,21 1,7 - 2,4	5,79
Cu _{1,96} S Djurleit	Monoklin P2 ₁ /n	26,897	15,745 90,13	13,465	1,3	5,63
Cu _{1,8} S Digenit	Trigonal R $\bar{3}$ m	3,93	3,93	48,14 120		5,6
Cu _{1,8} S Digenit	Kubisch Fm $\bar{3}$ m	5,577	5,577	5,577	1,55 - 1,75 2 - 2,55	5,61
Cu _{1,75} S Anilith	Orthorombisch Pnma	7,89	7,84	11,01		5,59
CuS Covellin	Hexagonal P6 ₃ /mmc	3,792	3,790	16,344 120	2 - 2,58	4,6 - 4,76

Thermoelektrische Eigenschaften dieses Materialsystems wurden erst in den letzten 6 Jahren vermehrt untersucht, jedoch nur an nanostrukturierten Proben (Presslinge). Neben dem PGEC Ansatz [25] existiert ein weiterer, nämlich der „phonon-liquid/electron-crystal“-Ansatz (PLEC) [139]. Dieser wurde bereits an Cu₂Se-Verbindungen beobachtet und ebenso an Cu₂S über 150-200 °C nachgewiesen [140, 141]. Während die Schwefelatome an festen Positionen ein starres Untergitter bilden, sind die möglichen Positionen von Kupferatomen nicht vollständig besetzt und mit der Erzeugung von Kupferfehlstellen entstehen mehr mögliche unbesetzte Gitterpunkte. Die Kupferatome können sich wie eine Flüssigkeit über die Zwischengitterplätze bewegen. Somit wird oft von flüssig-artigem Verhalten gesprochen. Wie weit dieser Effekt auf die in dieser Arbeit abgeschiedenen Phasen Einfluss hat, bleibt zu klären. Vermutlich ist dieser Einfluss gering aufgrund der vergleichsweise kleinen thermischen Energien im untersuchten Temperaturbereich.

4.1.6 Kupferoxisulfid - Cu₂O_{1-x}S_x

Frühere Arbeiten von Merita [133] und Graubner [93] haben gezeigt, dass die Synthese von Kupferoxisulfidmischkristallen mit Schwefel auf regulären Sauerstoffplätzen, ausgehend von der sauerstoffreichen Seite, möglich ist. Schwefel ist isovalent zum Sauerstoff und daher interessant für die Legierungsbildung. Ebenso gibt es bereits Versuche, ausgehend von der schwefelreichen Seite, Kupfersulfide mit geringen Prozentanteilen Sauerstoff herzustellen. Ausgehend von den binären Verbindungen als Grenzen des Systems geben diese ihre jeweilige Kristallstruktur bis zu einem gewissen Verhältnis von Sauerstoff zum Schwefel vor. Das Tenorit Cu₂O kristallisiert in der kubischen

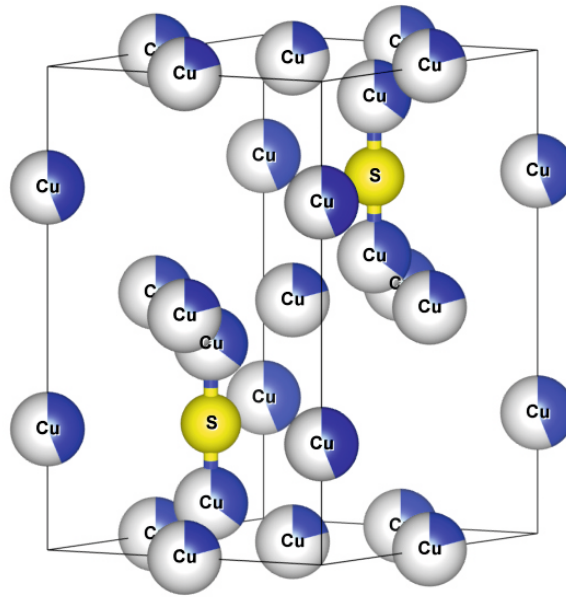


Abbildung 4.4: Darstellung der hexagonalen Kristallstruktur des β -Chalkosin [nach [142]]. Die Schwefelpositionen sind fest besetzt, während die abgebildeten Kupferplätze einer Besetzungszahl unterliegen, hier als Kreisdiagramme (%) in der Farbe Blau dargestellt. Erst eine Superzelle, wo die Besetzungszahlen ganze Elemente umfassen, kann die mögliche Kristallstruktur abbilden.

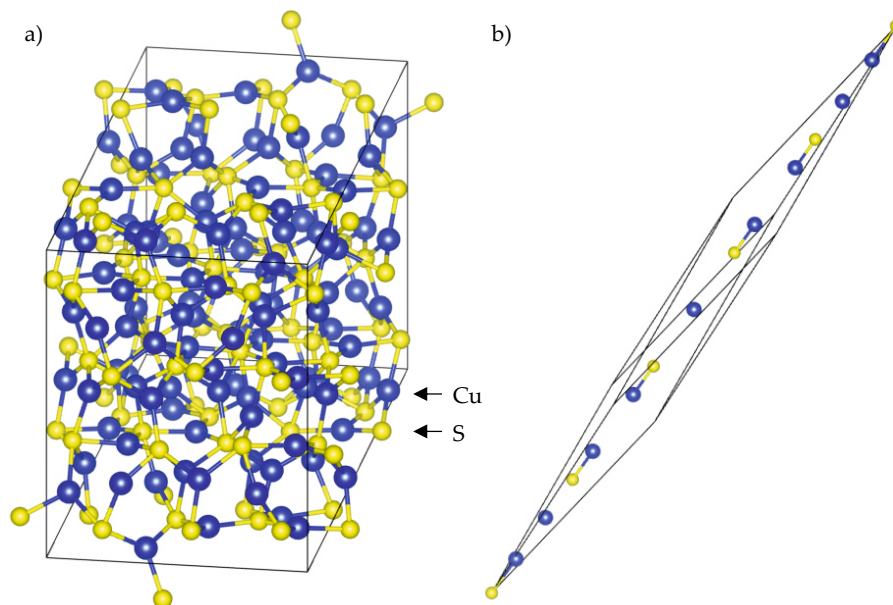


Abbildung 4.5: a) Darstellung der monoklinen Kristallstruktur des α -Chalkosin [nach [143]].
b) Darstellung der trigonalen Kristallstruktur des Digenits [nach [137]].

Kristallstruktur, während die beiden Konfigurationen von Chalkosin Cu_2S in hexagonaler (β) und monokliner (α) Form vorliegen. Anhand von XRD- und EDX-Analysen an gesputterten Proben mit ähnlichen Herstellungsparametern gelang es Merita den Kompositionsbereich des Mischsystems zu benennen. Anhand eines linearen Verhaltens der XRD-Reflexpositionen bis 12 at.% Schwefelanteil konnte mit der Vegard-Regel die Gitterparameteränderung beschrieben werden. Die EDX-Analyse bestätigte dieses Verhalten und damit die Erzeugung von Kupferoxisulfid bis hin zu $\text{Cu}_2\text{O}_{0,64}\text{S}_{0,36}$ ohne Fremdphasen. Es wurde auch gezeigt, dass die gleichzeitige Verwendung zweier Reaktivgase den kontrollierten Einfluss auf die Schichtzusammensetzung aufgrund von plasmainduzierten Reaktionen zwischen den Reaktivgasen erschweren kann. Graubner berichtet, dass es unter Umständen möglich ist, die Bandlücke mit dem Mischungsverhältnis von Sauerstoff und Schwefel zwischen 1,05 und 2,2 eV einzustellen. Die weitere Erhöhung des Schwefels in der Prozesskammer führt zu binären Cu_xS -Phasen.

4.2 Zink-basierte Systeme

Die binären Verbindungen Zinkoxid und Zinksulfid sind ebenfalls wie die Kupferoxide und -sulfide II-VI-Halbleiter. Im Fokus dieser Arbeit steht die ternäre Verbindung Zinkoxisulfid, welche wie ihre binären Ausgangsverbindungen ein n -Leiter ist. Da das ZnS im Allgemeinen elektrisch isolierend ist, wurde Wasserstoff als Donator verwendet.

4.2.1 Zinkoxid - ZnO

Zinkoxid kann in drei Kristallstrukturen kristallisieren: Wurtzit-, Zinkblende- und Kochsalzstruktur. Bei der Wurtzitstruktur handelt es sich um eine hexagonale Struktur, wobei jedes der Atome von vier Atomen in einer tetraedrischen Anordnung umgeben wird. Die Stapelreihenfolge der Tetraeder ist ABAB (hexagonal dichteste Kugelpackung). Die ZnO -Wurtzitstruktur gehört zu der Raumgruppe $P6_3mc$ mit den Gitterparametern $a = 3,2475\text{-}3,286 \text{ \AA}$ und $c = 5,12\text{-}5,241 \text{ \AA}$ [144, 145]. Zinkoxid weist aufgrund des großen Unterschieds in den Elektronegativitätswerten einen sp^3 -kovalenten Bindungscharakter mit ausgeprägtem ionischen Bindungsanteil von 0,62 auf [65, 88]. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Dichte bei $5,606 \text{ gcm}^{-3}$ [145].

Die Zinkblendestruktur gehört zu der Raumgruppe $F\bar{4}_3m$ und wird aus zwei ineinander gesetzten fcc-Gitterstrukturen gebildet, welche um ein Viertel Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind. Die Gitterkonstante a liegt zwischen $4,37$ und $4,619 \text{ \AA}$ [144]. Die Zinkblendestruktur ist gegenüber der Wurtzitstruktur energetisch benachteiligt und daher metastabil, kann allerdings auf kubischem Substrat gewachsen werden. Unter hohem Druck (ab $9,5 \text{ GPa}$ bei Raumtemperatur [146]) bildet sich die Kochsalzstruktur, die zur Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ gehört (kubisch flächenzentriert). Hier wird jedes Gitteratom von sechs nächsten Nachbarn umgeben mit der Gitterkonstante $a = 4,058\text{-}4,316 \text{ \AA}$ [144], realisiert durch zwei um eine halbe Raumdiagonale verschobene fcc-Untergitter.

Zinkoxid besitzt eine direkte Bandlücke von etwa $3,2\text{-}3,4 \text{ eV}$ [145, 148] bei Raumtemperatur. Während das Leitungsband einen s-Charakter aufweist, wird das Valenzband durch $\text{O}2p$ -Zustände gebildet [144, 149]. Lange Zeit wurde die n -Typ-Leitfähigkeit

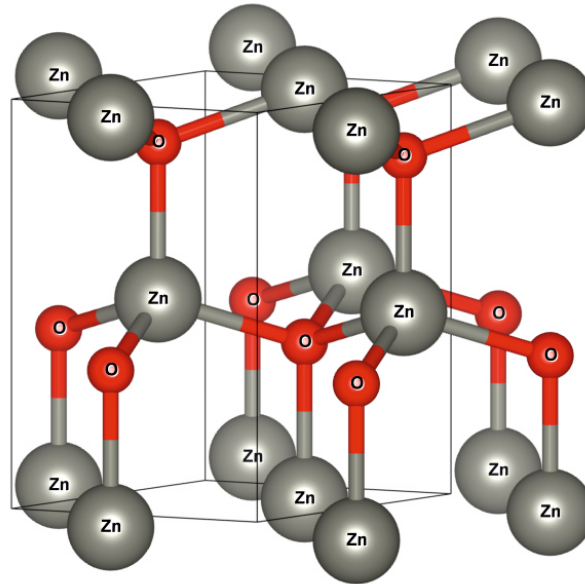


Abbildung 4.6: Darstellung der hexagonalen Kristallstruktur des Zinkoxids [nach [147]].

auf intrinsische Defekte wie Sauerstoffleerstellen (V_O) und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen (Zn_i) zurückgeführt, welche als Donatoren wirken. Nach neuesten Untersuchungen ist die Sauerstoffleerstelle ein ca. 1 eV tiefer Defekt und kann somit nicht zu einer messbaren Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beitragen [150]. Der Defekt des Zinks auf einem Zwischengitterplatz wurde als ein flacher Donator mit einer Aktivierungsenergie von ca. 30 meV identifiziert [151], kann allerdings laut theoretischen Berechnungen nur limitiert zur intrinsischen Leitfähigkeit beitragen, aufgrund seiner hohen Formationsenergie und der geringen thermischen Stabilität [152]. Die Quelle der n -Leitfähigkeit scheint eher unbeabsichtigt eingebauter Wasserstoff zu sein [153, 154]. Es wird angenommen, dass dieser interstitiell eingebaut wird und flache Donator-artige Störstellen ausbildet. Eine weitere Möglichkeit für den Einbau ist der Sauerstoffplatz im Gitter. Die Aktivierungsenergien liegen um 50 meV und die Störstellen sind für den ersten Fall bis 190 °C und im zweiten Fall bis über 500 °C stabil, danach erfolgt eine Umwandlung zu H_2 , wodurch dieser elektrisch inaktiv wird [149, 155]. Die n -Leitfähigkeit kann mit Elementen der Gruppe III wie Aluminium, Gallium und Indium gesteigert werden. Diese flachen Donatoren werden mit Aktivierungsenergien um 50-65 meV auf Zink-Gitterplätzen eingebaut. Chlor und Jod, welche die Sauerstoff-Gitterplätze bevorzugen, sind ebenfalls Donatoren. Ein p -leitfähiges Zinkoxid ist bis heute nicht realisiert worden. Eine mögliche Variante ist der Einbau von Stickstoff auf Sauerstoffplätzen.

4.2.2 Zinksulfid - ZnS

Das ZnS-Materialsystem ist in Luft bis etwas über 500 °C thermisch stabil. ZnS kristallisiert hauptsächlich in der Zinkblendestruktur mit einer direkten Bandlücke von etwa 3,66 eV [156] und ist der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ zuzuordnen. In der Zinkblendestruktur sind die Kationen Zn^{2+} und die Anionen S^{2-} jeweils von vier Atomen der anderen

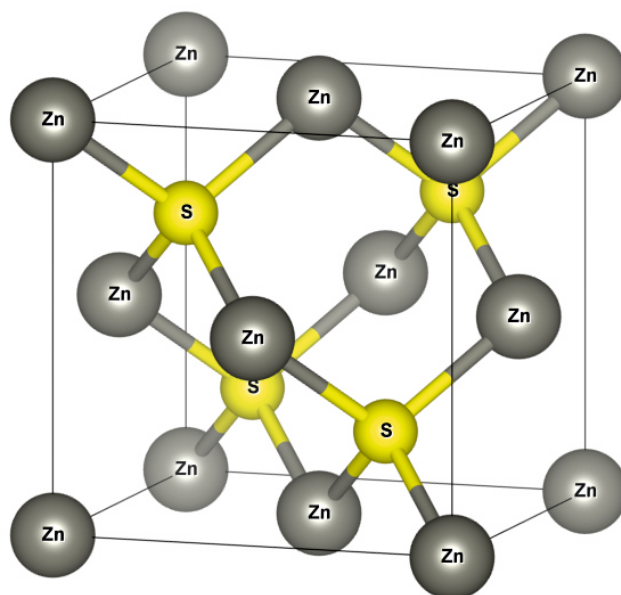


Abbildung 4.7: Darstellung des Zinksulfids in der Zinkblendekristallstruktur [nach [160]].

Sorte in tetraedrischer Form umgeben. Der Gitterparameter a beträgt ca. $5,41313 \text{ \AA}$ [157]. Die Gitterparameter der einfachen hexagonalen Wurtzitstruktur (Ramsdell Nomenklatur: 2H) liegen bei $a = 3,821\text{-}3,82271 \text{ \AA}$ und $c = 6,2573\text{-}6,2607 \text{ \AA}$ [158, 159], während die Dichte bei $4,09 \text{ gcm}^{-3}$ liegt. Das hexagonale Zinksulfid gehört zu der Raumgruppe $P6_3mc$. Die Bandlücke ist direkt und liegt bei etwa $3,8 \text{ eV}$ [156]. Die hexagonale Wurtzitstruktur ist gegenüber der Zinkblendestruktur energetisch leicht benachteiligt, lässt sich jedoch auf hexagonalen Substraten abscheiden, z. B. c-Saphir [156]. Die Neigung zum polymorphen Wachstum kann aufgrund der zusätzlichen Kristallphasen und einer hohen Anzahl an Stapelfehlern ebenfalls den elektrischen Transport behindern.

4.2.3 Zinkoxisulfid - $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

Die Synthese von Zinkoxisulfid $\text{Zn}_{1-x}\text{S}_x$ im thermodynamischen Gleichgewicht ist nur schwer zu realisieren. Mittels Dünnschichtverfahren ist es möglich, diese Limitierung zum Teil zu umgehen. Meyer *et al.* gelang es, den kompletten Kompositionsbereich ohne Phasenseparation mittels HF-Kathodenzerstäubung in der Wurtzitstruktur zu realisieren. Dabei wurde auf c-Saphir bei Substrattemperaturen um $340 \text{ }^\circ\text{C}$ und niedriger abgeschieden. Hierbei wurde ein Zinksulfidtarget verwendet und die Abscheidung unter Einspeisung von Sauerstoff für die Einstellung der Komposition durchgeführt [161, 162]. Während sich der Gitterparameter c im gesamten Kompositionsbereich linear verändert, ist der Verlauf der optischen Bandlücke nichtlinear (engl. bowing). Von der ZnS-Seite mit $E_g = 3,6 \text{ eV}$ startend fällt der Wert und erreicht bei etwa der Hälfte ($x \approx 0,5$) sein Minimum von ca. $2,5 \text{ eV}$, danach steigt der Wert wieder Richtung ZnO mit $E_g = 3,2 \text{ eV}$ [162]. Die energetische Lage von Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum variieren ebenfalls über den gesamten Bereich. Die elektrischen Eigenschaften des ternären Mischsystems sind vergleichbar zu denen des

reinen binären Zinksulfids. Undotierte Proben aus der Arbeit von Meyer *et al.* waren weitestgehend sehr hochohmig, während aufbauende Doterversuche mit Wasserstoff und Aluminium von Polity *et al.* eine messbare n -Leitfähigkeit nahe der Sauerstoffseite besaßen [163]. Andere Forschergruppen hingegen hatten von der Sulfidseite kommend eine Zinkblendestruktur oder eine Mischung aus beiden möglichen Kristallstrukturen und auf der Oxidseite eine Wurtzitstruktur beobachtet. Im Zwischenbereich wurde Phasensegregation in die oxidsche und sulfidsche Phase beobachtet.

4.3 Schichtserien und Herstellungsparameter

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Probenserien untersucht, um den Einfluss der Stöchiometrie auf die thermoelektrischen Eigenschaften der einzelnen Materialklassen zu untersuchen. Die Dünnschichten wurden auf Glas- und Saphirsubstraten abgeschieden. Die Probenstücke besitzen eine rechteckige Geometrie mit den Abmessungen von ca. 7×5 mm.

In der ersten Probenserie wurden Kupferoxide unterschiedlicher Stöchiometrie auf Glas-Substraten abgeschieden, im folgenden oft als „**Glas**-Serie“ bezeichnet. Die Abscheidung wurde mit einer Magnetron-Mehrfachkammer-RF-Kathodenzerstäubungsanlage der Firma Pfeiffer Vacuum vom Typ SLS-TWIN 400/1000 durchgeführt. Dabei wurde die größere der beiden Kammern verwendet (PM-II). Das Material wurde von einem Kupfertarget mit einer Leistung von 75 W bei 35 sccm Argonfluss abgeschieden, während der Substratteller ungeheizt blieb. Während der Abscheidung erhitzen sich die Substrate, jedoch bleibt die Temperatur laut Hersteller unter 100°C . Als Reaktivgas diente Sauerstoff. Dieser wurde in 0,1 sccm Schritten bei jeder Probe von 3,3 sccm auf 8,0 sccm erhöht, um den gesamten Stöchiometriebereich abzudecken. Die Sputterzeit betrug etwa 10 Minuten, womit Schichtdicken zwischen 721 und 1350 nm realisiert wurden. Einige Messergebnisse an diesen Proben, abseits der Thermoelektrik, sind in einer Veröffentlichung zu finden [89].

Die zweite Cu_xO -Serie, hier als „**Saphir**“-Serie bezeichnet, wurde auf c-Saphir mit gleichen Parametern abgeschieden. Die Wahl des Substrates ist nötig, um thermische Leitfähigkeitsmessungen an den Schichten durchführen zu können (3ω -Methode). Die Sputterzeiten lagen bei 6 bis 10 Minuten, womit Schichtdicken zwischen 796 und 1016 nm realisiert wurden. Hier wurde ebenfalls der Sauerstofffluss in 0,1 sccm Schritten von 3,5 bis 7,0 sccm variiert. Durch die Abscheidung auf den thermisch gut leitenden Saphirsubstraten konnte nun der Gütefaktor ZT bestimmt werden. Mit den beiden Serien konnte auch der Einfluss des Substrates auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Dünnschichten studiert werden.

Mit der dritten Cu_xO -Serie wurde der Einfluss einer Stickstoffdotierung auf thermoelektrische Eigenschaften untersucht, hier als „**Stickstoff**“-Serie bezeichnet. Dabei wurden ähnlichen Parameter wie in den ersten beiden Serien verwendet, jedoch wurde die Abscheidung mit einer selbst gebauten Kathodenzerstäubungsanlage „Mini“ (kein Magnetronspütern) durchgeführt. Der Argonfluss betrug 47 sccm und die Sputterleistung lag bei 50 W. Die Substrattemperatur lag bei 225°C und der beabsichtigte Dotant wurde zusätzlich zum Sauerstofffluss mittels einem konstanten Stickstofffluss von 5 sccm in die Prozesskammer eingeleitet. Der Sauerstofffluss wurde in 0,2 sccm Schritten von Probe zu Probe von 2,6 auf 7,2 sccm erhöht. Diese Serie wurde nur auf

Saphirsubstraten abgeschieden, da aus den beiden zuvor untersuchten Serien bekannt war, dass die elektrischen Eigenschaften nahezu gleich auf beiden Substratarten sind. Die Schichtdicken liegen zwischen 277 und 1140 nm. Die Parameterauswahl erfolgte an bereits bestehenden Voruntersuchungen an diesem dotierten Cu_xO -System [164, 165].

Neben den Cu_xO -Serien wurden „**Zinkoxisulfide**“ [54] auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Für die Abscheidung wurde ebenfalls die Kathodenzerstäubungsanlage Typ SLS-TWIN 400/1000 verwendet, wovon die kleinere Kammer (PM-I) in Benutzung war. Standardmäßig wurde eine Leistung von 200 W und ein Argonfluss von 75 sccm verwendet. Die nominell undotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten wurden von einem Zinksulfidtarget mit Sauerstoff als Reaktivgas bei 350 °C auf c-Saphir abgeschieden. Mit diesen Parametern wurden Schichtdicken von ca. 400 bis 700 nm realisiert. Um leitfähige Proben abzuschneiden, wurde bei einer weiteren Serie zusätzlich ein konstanter Wasserstofffluss in die Prozesskammer eingeleitet, während der Sauerstofffluss weiterhin variiert wurde. Zusätzlich wurden Wasserstoff-dotierte Zinkoxisulfid-Proben mittels einem Zinkoxidtarget und Schwefelwasserstoff als Reaktivgas bei 750 °C auf c-Saphir abgeschieden. Die hohe Temperatur des Probenhalters wurde bewusst so gewählt, um den Einbau des Wasserstoffes gering zu halten. An diesen Proben wurde der phononische Einfluss auf den Wärmetransport des ternären Systems untersucht [84].

Die Ergebnisse der Zinkoxisulfide regten zu der Untersuchung des ternären Mischsystems „**Kupferoxisulfid**“ $\text{CuO}_{1-x}\text{S}_x$ an. Diese Serie wurde mit unterschiedlicher Zusammensetzung auf Glas- und vereinzelt auf Saphir-Substraten abgeschieden. Die zur Herstellung verwendete Anlage war die gleiche wie bei der Stickstoff-dotierten Kupferoxidserie. Ebenfalls wurden ein konstanter Argonfluss von 47 sccm und 50 W Sputterleistung verwendet. Die Reaktivgase waren ein konstanter O_2 -Fluss von 3,25 sccm und ein variierender H_2S -Fluss von 0,2 bis 2,3 sccm in 0,1 sccm Schritten [134]. Die Substrattemperatur lag bei 350 °C, da bekannt ist, dass das Chalkosin ab dieser Temperatur sich in hexagonaler Kristallstruktur ausbildet. Die Schichtdicken liegen zwischen 658 und 847 nm.

Als letzte Serie wurde „**Kupfersulfid**“ auf Glas- als auch auf Saphirsubstrat ebenfalls mit der gleichen Anlage und den gleichen Parametern wie die Kupferoxisulfide zuvor abgeschieden. Allerdings wurde als einziges Reaktivgas nur Schwefelwasserstoff verwendet, dessen Gasfluss in 0,4 sccm Schritten von 4 auf 8,4 sccm bei der Abscheidung variiert wurde. Die Depositionsdauer wurde so gewählt, dass Schichtdicken von 200 bis 400 nm abgeschieden wurden [134]. Diese Serie dient dazu, die Ergebnisse der Kupferoxisulfidserie zu komplementieren.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem abschließenden Kapitel werden die Ergebnisse der thermoelektrischen Charakterisierung von den in Kapitel 4 erwähnten Dünnschichten diskutiert. Mit der Variation der Reaktivgasflüsse im Sputterprozess wurden Proben unterschiedlicher Stöchiometrie hergestellt. An diesen sollte der Einfluss der Stöchiometrie auf die thermoelektrische Eigenschaften der Metall-Oxide bzw. Sulfide untersucht werden. Zuerst werden nominell undotierte Kupferoxidphasen im gesamten Stöchiometriebereich untersucht (Cuprit, Paramelaconit und Tenorit). Dabei wurde der Einfluss der Substratwahl studiert. Danach werden erste Dotierversuche mittels Stickstoff betrachtet. Mit dem Zinkoxisulfid-System wird das erste ternäre Materialsystem eingeführt und mit dem Kupferoxisulfid fortgeführt. Abgerundet wird das letzte ternäre System mit den thermoelektrischen Ergebnissen der Kupfersulfidphasen (Chalkosin und Digenit). Zu jeder Serie existieren optische Charakterisierungen, wodurch die einzelnen Zusammensetzungen, bzw. Phasen eingegrenzt werden konnten, diese werden zu den jeweiligen Systemen immer zuerst abgehandelt, da eine Klassifizierung die thermoelektrische Charakterisierung stützt.

5.1 Kupferoxide auf Glas- und Saphirsubstrat

Die hier aufgeführten Ergebnisse an der Cu_xO -Stöchiometrieserie auf Glassubstraten wurden von Daniel Reppin und Tobias Lind im geringen Umfang gewonnen. Ein Teil der Ergebnisse ist in der Publikation von Meyer *et al.* im Bezug auf die Photovoltaik zu finden [89]. Deren größtenteils nicht publizierten Ergebnisse, insbesondere die thermoelektrischen Ergebnisse, wurden für diese Arbeit zur Verfügung gestellt und verglichen, um den Einfluss der Wahl des Substrates zu studieren. Da die Saphirserie gezielt für die thermoelektrischen Untersuchungen abgeschieden wurde, konnten umfangreichere optische und thermoelektrische Charakterisierungen erfolgen, besonders die Substrat-bezogene Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit. Weitere optische Untersuchungen zu der Saphirserie sind in der B. Sc.-Thesis von Christian Kandzia zu finden [87]. Für beide Probenserien wurden die gleichen Phasenbereiche in Abhängigkeit des O_2 -Flusses beobachtet, wobei die Phasenübergänge in der Saphirserie bei einem leicht höheren O_2 -Fluss um 0,5 sccm verschoben auftreten, obwohl die gleiche Sputteranlage mit gleichen Parametern verwendet wurde. Dieses Phänomen wird ebenfalls an den zum Schluss betrachteten Kupfersulfiden beobachtet, trotz der gleichzeitigen Abscheidung. Dies kann zum einen durch die Kristallstruktur und zum anderen durch die unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der Substrate bedingt sein. Dadurch, dass die Saphirserie mehr als ein Jahr nach der Glasserie abgeschieden wurde, kann auch eine mechanische Veränderung innerhalb der Kammer eine mögliche Ursache für den Unterschied sein, z. B. Verschleiß des Targets. Für eine bessere Vergleichbarkeit wird daher der O_2 -Fluss für die Saphirserie um $-0,5$ sccm verschoben.

5.1.1 Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an Cu_xO

In der Abbildung 5.1 sind die Diffraktogramme der Proben der Glasserie dargestellt. Die Reflexpositionen der einzelnen Phasen wurden der Literatur entnommen [99, 105, 166]. Die einzelnen Diffraktogramme der Proben sind in den jeweiligen Bereichen auf den Reflex der höchsten Intensität normiert. Alle auftretenden Reflexe der gesamten Darstellung weichen leicht von den angegebenen Literaturwerten der zugeordneten Cu_xO -Phasen ab. Dies wird durch die niedrige Wachstumstemperatur begründet, wodurch verstärkt Defekte innerhalb der Kristalle erzeugt werden, welche zu Vergrößerung oder Verkleinerung der Gitterebenenabstände führen können und so die Reflexpositionen verschieben können. Meyer *et al.* heizten ihre Kupferoxidproben, welche mit gleichen Parametern und gleicher Sputteranlage hergestellt wurden, unter einem Stickstofffluss bei 735 und 950 °C für 10 min und 2 h aus. Das Resultat war ein Verschieben der Diffraktionsreflexe zu den Literaturwerten. Die resultierenden geringen Abweichungen wurden auf eine Verspannung der Filme zurückgeführt, welche durch die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Filme und des Substrates hervorgerufen wird. In Abb. 5.1 a) ist ein typisches Verhalten des intensivsten Reflexes (Hauptreflex) dieses Systems (35-36 °) zu beobachten. Dieser schiebt mit steigendem Fluss zu kleineren Winkeln. Die Literaturwerte der Cu_xO -Phasen liegen nahe beieinander, was die Unterscheidung der einzelnen Reflexe erschwert. Die charakteristischen Positionen deuten auf eine Änderung der Kristallstruktur von Cu_2O (36,4 °) über Cu_4O_3 (35,7 °) bis CuO (35,418 oder 35,544 °) hin. Ein weiterer im Vergleich zu den Hauptreflexen schwacher Reflex taucht nur in der Tenoritphase bei 32,5 ° auf. Die auftretenden Reflexe bei höheren Winkeln in Abb. 5.1 b) und c) grenzen die hochstöchiometrischen Flussbereiche der Cu_xO -Phasen näher ein. In der Abb. 5.1 b) schiebt der Reflex (42,3 °) mit steigendem O_2 -Fluss zu größeren Winkeln (43,8 °), wo dieser ab einem O_2 -Fluss von 5,7 sccm verschwindet, worauf hin der charakteristische CuO -(111)-Reflex bei 38,7 ° erscheint. In Abbildung 5.1 c) sind weitere Reflexe der einzelnen Phasen sehr schwach, jedoch charakteristisch für die jeweiligen Phasen präsent und so zur Unterscheidung geeignet: Cuprit bei 73,5 °, Paramelaconit bei 75,2 ° bzw. 75,7 ° und Tenorit bei 51,3 ° bzw. 53,5 °. Das Auftreten der zahlreichen Reflexe deutet auf eine Polykristallinität der abgeschiedenen Filme hin und wird durch das Fehlen einer Orientierung der amorphen Glassubstrate hervorgerufen.

Die Einteilung der hochstöchiometrischen Phasen erfolgte mittels der Betrachtung der Halbwertsbreiten des Hauptreflexes aus 5.1 a), welche in Abb. 5.2 dargestellt sind. Die Halbwertsbreiten und Reflexpositionen wurden durch Anpassung der Reflexe mit einer Gaußfunktion bestimmt. Wie bereits erwähnt, schieben die Reflexpositionen zu niedrigen Winkeln beim Durchschreiten des Parameterraumes der Kupferoxidphasen. Dabei verweilen die Reflexe an nahezu konstanten Positionen in den entsprechenden O_2 -Flussbereichen. Die Flussbereiche mit den lokalen Minima des Halbwertsbreitenverlaufs sind die hochstöchiometrischen Kupferoxidphasen; Cuprit zwischen 3,0-3,5 sccm, Paramelaconit zwischen 4,7-5,0 sccm und Tenorit ab 5,8 sccm. Ab einem O_2 -Fluss von 7,7 sccm schieben die Reflexe weiter zu kleineren Winkelpositionen, was auf einen Einbau von interstitiellen Sauerstoff hindeutet.

In der Abbildung 5.3 sind die Diffraktogramme der Cu_xO -Saphirserie mit steigendem Reaktivgasfluss von 3,0 bis 6,5 sccm (angepasst) übereinander dargestellt. Die einzelnen Diffraktogramme der Proben sind in den jeweiligen Bereichen auf den

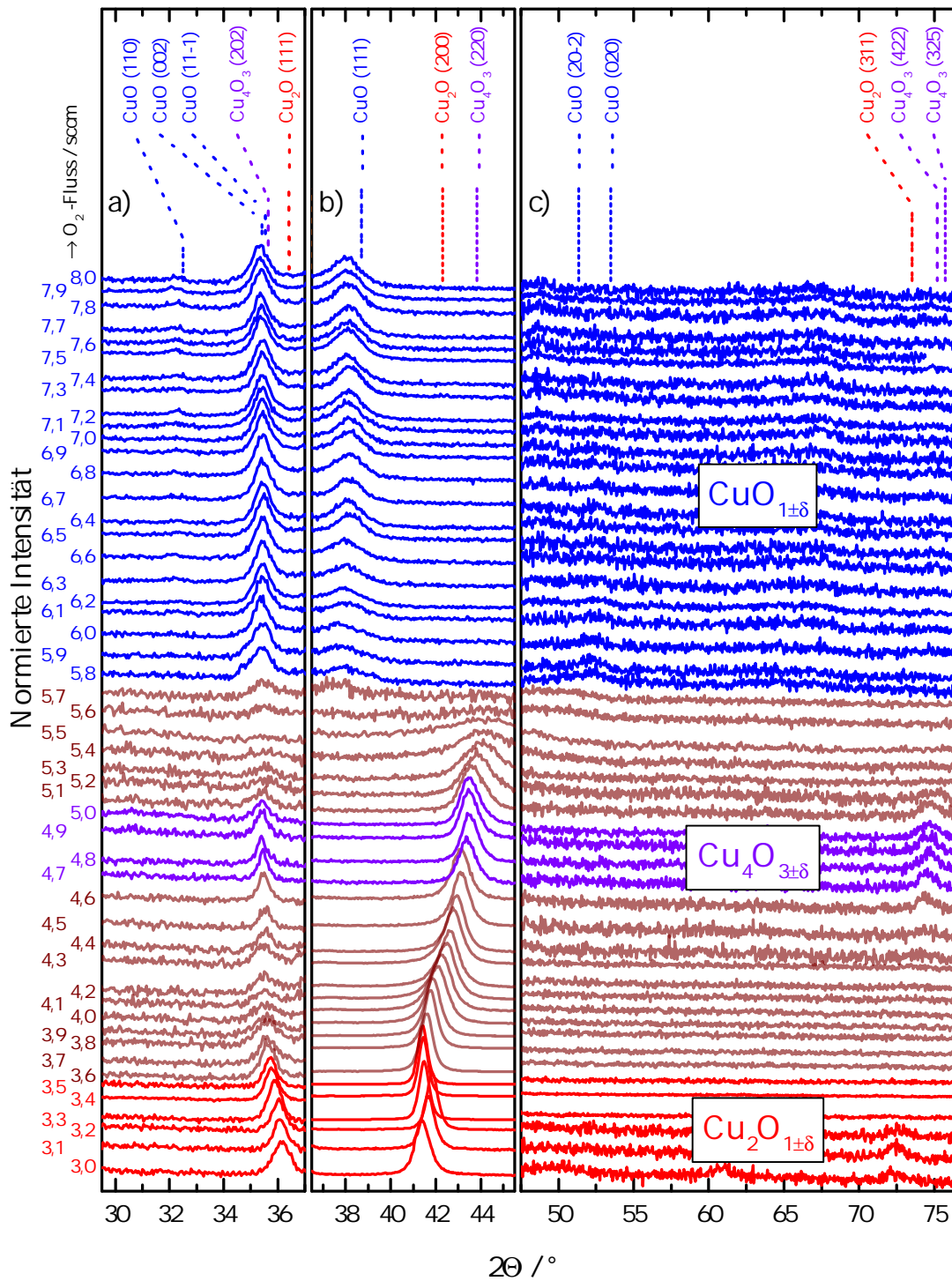


Abbildung 5.1: Darstellung der normierten Diffraktogramme der Cu_xO -Proben auf Glassubstrat. Die Unterteilungen in die Abschnitte a), b) und c) sind aus Darstellungsgründen so gewählt, da die Reflexe unterschiedliche Intensitäten aufweisen.

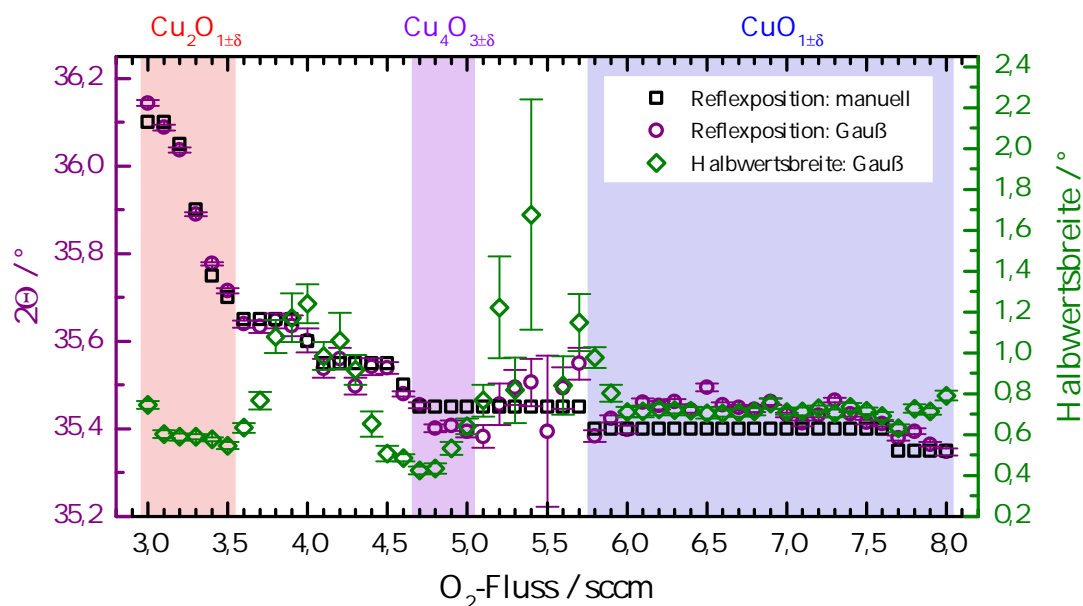


Abbildung 5.2: Reflexpositionen (Ordinate links) und Halbwertsbreiten (Ordinate rechts) der einzelnen Proben der Glasserie in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während des Wachstums.

Reflex der höchsten Intensität normiert. Die Reflexe im Winkelbereich $38\text{--}45^\circ$ können aufgrund des intensiven Saphirreflexes in diesem Bereich nicht zur Analyse der Reflexe der Dünnschichten auf Saphirsubstraten herangezogen werden. In Abb. 5.3 a) sind die intensivsten Reflexe der Filme der Saphirserie aufgetragen. Wie bei den Proben der Glasserie tritt eine Verschiebung der Reflexposition mit steigendem O_2 -Fluss über die drei möglichen stöchiometrischen Phasen auf. Die Reflexpositionen weichen ebenfalls etwas gegenüber den Literaturwerten ab. In Abb. 5.3 b) ist der Cu_2O -(222)-Reflex bei $77,3^\circ$ deutlich bis zu einem O_2 -Fluss von $3,8\text{ sccm}$ (Übergangsbereich) zu erkennen. Die Reflexe unterhalb von 75° deuten auf die Paramelaconitphase im Flussbereich $4,4\text{--}4,9\text{ sccm}$. Die unveränderlichen scharfen Reflexe, welche sich in den Diffraktogrammen aller Probe finden lassen, rühren vom Saphirsubstrat und dem Probenhalter aus Aluminium.

Um die hochstöchiometrischen Phasen zu bestimmen, wurden ebenfalls die Halbwertsbreiten der charakteristischen Reflexe auf die gleiche Art wie bei der Glasserie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Reflexe schieben kontinuierlich zu kleineren Winkellagen bis zu der endgültigen Position des CuO -Reflexes. Hier kann keine weitere Gitteraufweitung beobachtet werden, welche bei den Proben der Glasserie beobachtet wurde. Anhand der mit Gaußanpassungsfunktionen bestimmten Halbwertsbreiten wurden die reinen Phasen des Kumpferoxids bestimmt. Hohe Halbwertsbreiten mit großen Messunsicherheiten deuten auf Phasenübergänge hin, während die schmalen Reflexe hochstöchiometrische Phasen andeuten.

Mit Raman-Spektroskopie konnten die Übergangsbereiche anhand der charakteristischen Moden der Hauptphasen studiert werden. In Abbildung 5.5 sind die auf die jeweils dominante Mode normierten Ramanspektren übereinander mit steigendem

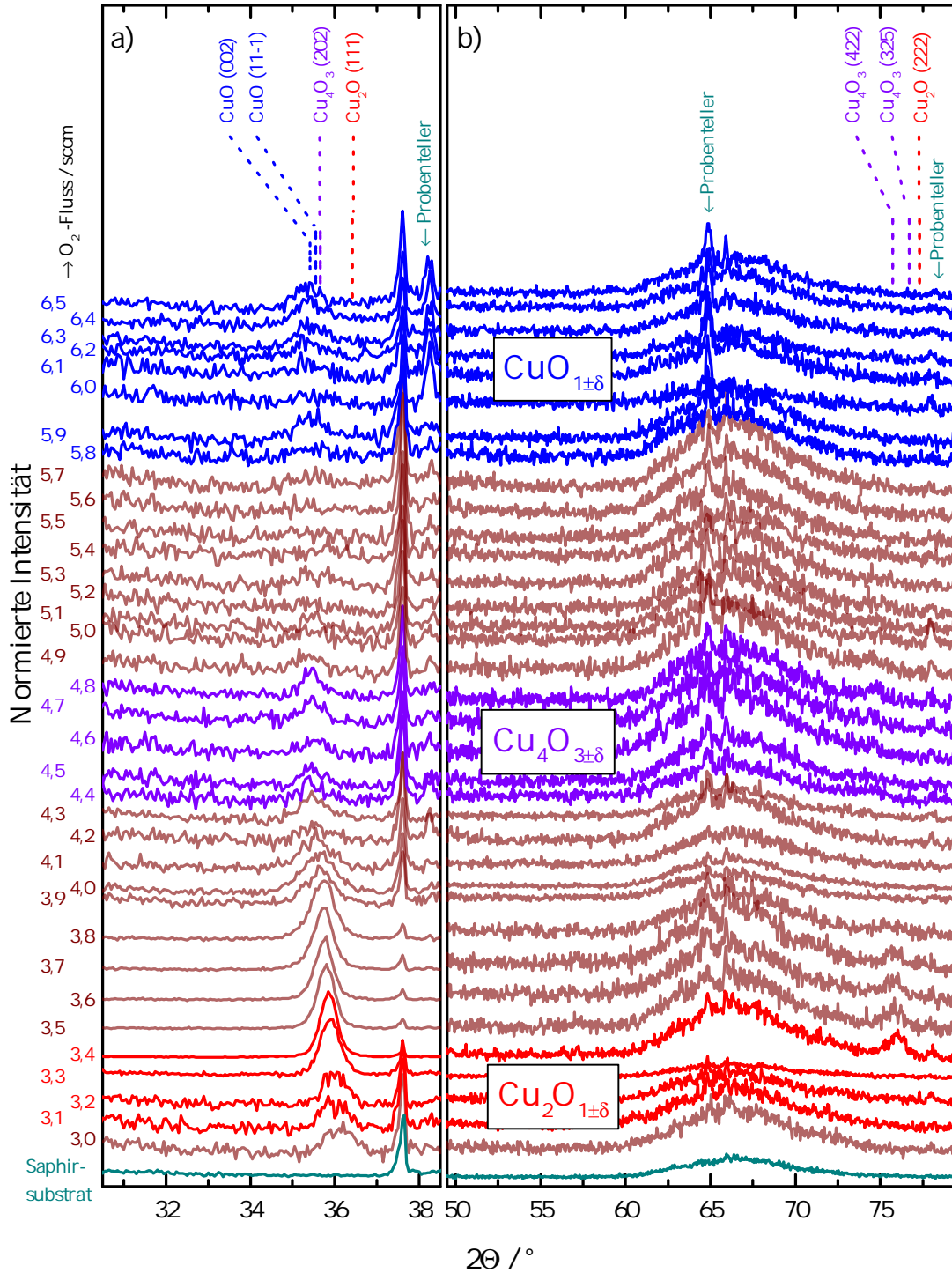


Abbildung 5.3: Darstellung der normierten Diffraktogramme der Cu_xO -Proben der Saphirserie. Die Unterteilungen in die Abschnitte a) und b) sind aus Darstellungsgründen so gewählt, dass die Reflexe deutlich zu erkennen sind. Die unveränderlichen Reflexe stammen von dem verwendeten Saphirsubstrat und dem Probenteller aus Aluminium.

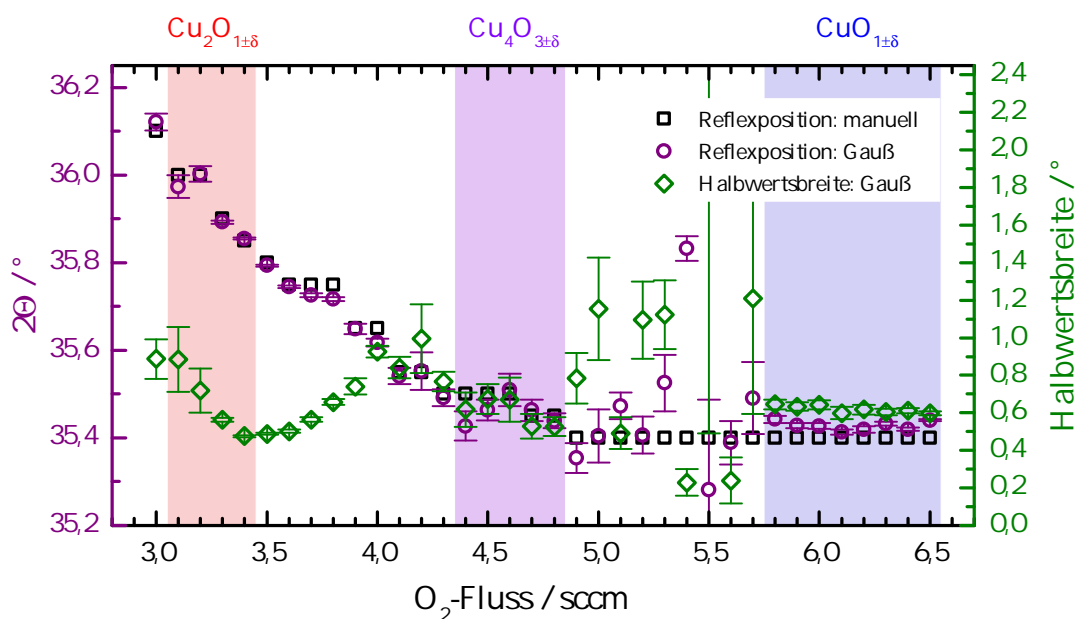


Abbildung 5.4: Reflexpositionen (Ordinate links) und Halbwertsbreiten (Ordinate rechts) der einzelnen Proben der Saphirserie in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während des Wachstums.

O_2 -Reaktivgasfluss aufgetragen. Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm und die Laserleistung wurde auf 1 % eingestellt, um mögliche strukturelle Umwandlungen zu vermeiden. Anhand der charakteristischen Ramanmoden wurden die Spektren in die Hauptphasen und Übergangsbereiche eingeteilt. In Abb. 5.5 f) ist das Ramanspektrum des Saphirsubstrates abgebildet. Die beiden Proben, hergestellt mit den Flüssen 3,0 und 3,1 sccm, weisen eine starke Photolumineszenz auf. Üblicherweise wird eine PL-Emission an diesen Proben erst bei höherer Raman-Verschiebung beobachtet. Hier tritt dieses Verhalten schon früher auf und überdeckt somit die charakteristischen Moden des Cu_2O . Dieses resonante Verhalten deutet auf Defekte innerhalb der Schicht hin, wodurch die Anregungswellenlänge elektronische Zustände über die Bandlücke anregen kann. Die Bandlücke wird von Meyer *et al.* mit 2,15 eV angegeben, während die Energie des Lasers bei 1,96 eV liegt. Bei niedrigen O_2 -Flüssen sind Kupfereinschlüsse zu erwarten, welche jedoch unter der Nachweisgrenze der XRD-Messmethode liegen. Die charakteristischen Moden der mit höheren Flüssen abgeschiedenen Proben ließen sich deutlich beobachten. Bei einem perfekten Cu_2O -Kristall wird die einzige Raman-aktive T_{2g} -Mode¹ bei ca. 515 cm^{-1} erwartet [167]. Aufgrund von Defekten im Kristall entsteht eine andere lokale Symmetrie, wodurch die üblicherweise infrarot-aktiven Moden ebenfalls detektiert werden können. Die Translationssymmetrie des Kristallgitters wird durch diese gebrochen und die Erhaltungsätze und Auswahlregeln weichen somit auf [167]. Die doppelte Kupferleerstelle (Split-Konfiguration) wird hier als ein möglicher Verursacher der drastischen Symmetrierniedrigung herangezogen [167]. Bis auf die hier sehr breite Raman-aktive T_{2g} -Mode bei 525 cm^{-1} und die ausgeprägte $2E_u$ -Ramanmode zweiter Ordnung bei 220 cm^{-1} sind die restlichen beobachteten

¹Konvention [60]

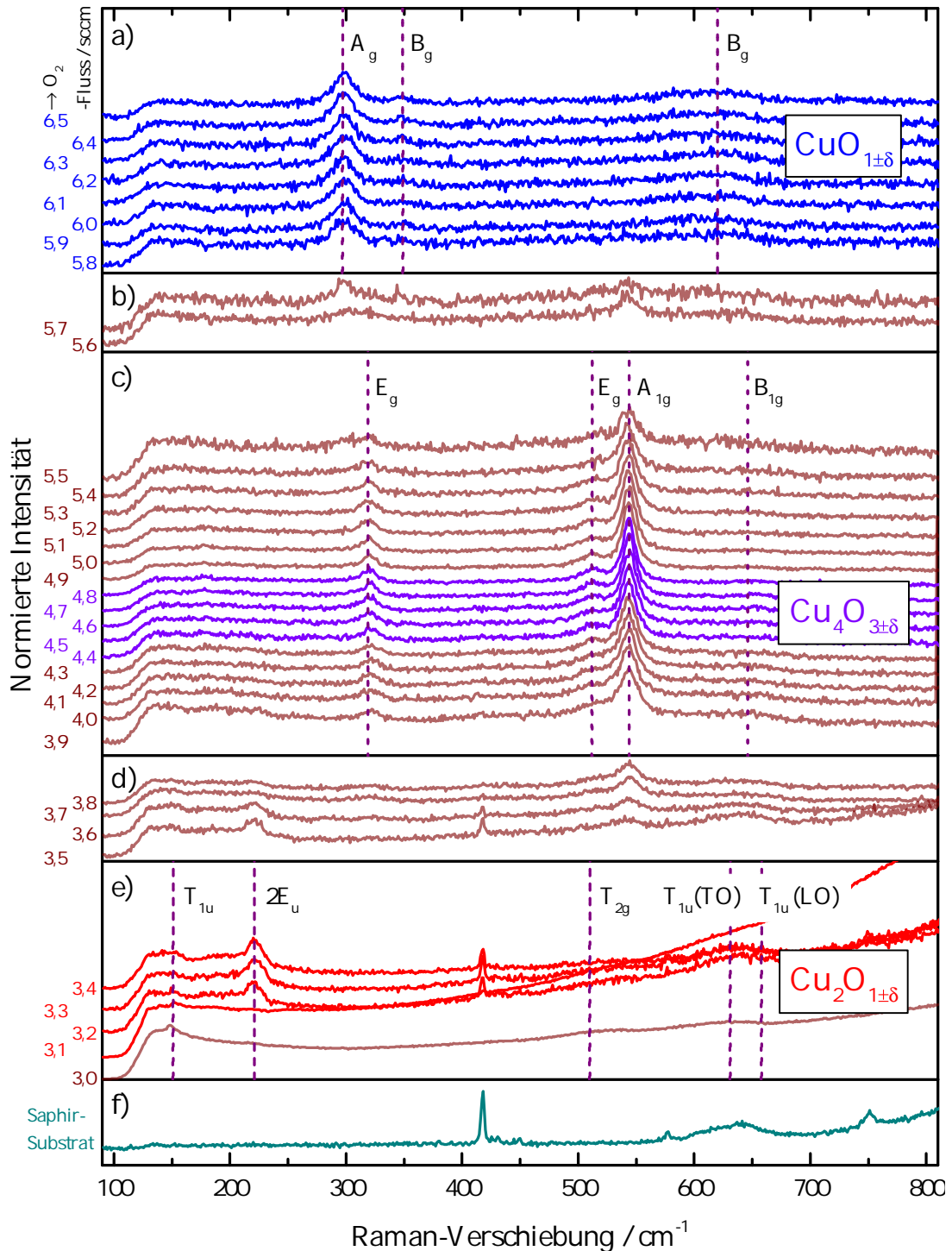


Abbildung 5.5: Raman-Spektren der drei Kupferoxidphasen mit steigendem O₂-Reaktivgasfluss während der Herstellung, welche auf die Mode mit der jeweils höchsten Intensität normiert werden. Die Anregungswellenlänge lag bei 633 nm mit 1% Laserleistung mit einem 50×-Objektiv. Einteilung: a) CuO, b) Übergang CuO → Cu₄O₃, c) Cu₄O₃, d) Übergang Cu₄O₃ → Cu₂O, e) Cu₂O und f) Saphirsubstrat.

Moden alle üblicherweise Infrarot-aktiv; T_{1u} -Mode bei ca. 150 cm^{-1} , die schwache $T_{1u}(\text{TO})$ -Mode bei 630 cm^{-1} und die breite $T_{1u}(\text{LO})$ -Mode bei 662 cm^{-1} . Die letzten beiden sind ebenfalls nur schwer zu erkennen, da an dieser Stelle das Saphirsubstrat stark dominiert. Die auftretenden Moden decken sich mit zahlreichen Publikationen zu Cu_2O [168, 169]. Bei der Wellenzahl 418 cm^{-1} , wo die Hauptmode des Saphirs auftritt, wurde an ähnlichen Proben auf Glassubstrat ein Multiphononprozess beobachtet [89, 170]. In Abb. 5.5 d) ist der Übergangsbereich zwischen Cu_2O zu Cu_4O_3 abgebildet. Die charakteristischen Moden der Cupritphase deuten sich noch an, jedoch tauchen weitere schwache Moden auf, welche der Paramelaconitphase zugeordnet werden. Dieser Übergang zeigt somit ein Phasengemisch beider Kristallstrukturen. Das Schichtwachstum erfolgt kolumnar, wodurch sich zwischen die Cupritkristallite vereinzelt Paramelaconitkristallite einbauen, bis diese schließlich dominieren. Die schiebenden Reflexe der XRD-Diffraktogramme verdeutlichen diesen Sachverhalt, indem eine Vergrößerung der Halbwertsbreiten beobachtet wird. Bei höheren O_2 -Flüssen in Abb. 5.5 c) werden ausschließlich die Raman-aktiven Paramelaconitmoden beobachtet. Die beobachteten Moden decken sich ebenfalls mit der Literatur [89, 171]. Diese sind: Zwei Moden der Symmetrie E_g bei 318 und 510 cm^{-1} , die deutlichste Mode A_{1g} bei 455 cm^{-1} und eine schwache Schulter-artige B_{1g} -Mode bei 651 cm^{-1} . Die gemessenen Spektren deuten einen sehr großen Cu_4O_3 -Bereich von 3,9 bis 5,5 sccm an, wogegen die bestimmten Halbwertsbreiten aus den XRD-Messungen in Abbildung 5.4 den Bereich auf 4,4 bis 4,8 sccm eingrenzen. Mit dem erhöhten Sauerstofffluss entsteht ein Übergangsbereich zum CuO , der in Abb. 5.5 b) dargestellt und anhand der zusätzlichen auftretenden Moden zu erkennen ist. Dieser Bereich ist sehr schmal und verdeutlicht den rapiden Übergang zu der stabilen Kupferoxidphase, dem CuO . In Abb. 5.5 a) sind die Spektren der CuO -Phase dargestellt. Sowohl die Auswertung der XRD-Diffraktogramme, als auch die der Raman-Spektren belegen einen reinen CuO -Phasenbereich von 5,8 bis 6,5 sccm. Die drei auftretenden Raman-aktiven Moden sind charakteristisch für diese Phase [89, 171]. Diese sind die intensivste A_g -Mode bei ca. 297 cm^{-1} und die beiden B_g -Moden bei 348 cm^{-1} und ca. 615 cm^{-1} . Letztere ist sehr schwach, wodurch die Lage auch dem Wert 631 cm^{-1} zugeordnet werden kann.

5.1.2 Thermoelektrische Charakterisierung der Cu_xO

Die wohl prominenteste Materialeigenschaft für das Themengebiet der Thermoelektrik ist der Seebeck-Effekt, charakterisiert durch den Seebeck-Koeffizienten S . Im Nachfolgenden werden Seebeck-Messungen für das betrachtete Kupferoxidsystem sowohl auf Glas als auch auf Saphir gemeinsam behandelt. Daraus ergibt sich die folgende Einteilung der hochstöchiometrischer Phasenbereiche beider Serien: Cu_2O von 3,1 bis 3,4 sccm, Cu_4O_3 von 4,7 bis 5,0 sccm und CuO ab 5,8 sccm.

Für die Glasserie wurde der Seebeck-Koeffizient bei der Temperatur 20°C gemessen und elektrische Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration p und die Ladungsträgermobilität μ wurden bei 300 K bestimmt. Die meisten Parameter der Saphirserie wurden temperaturabhängig gemessen. Für die elektrische Charakterisierung wurde das im Kapitel 3 beschriebene Tieftemperatur-Magnetkryosystem verwendet, welches nur bis zu einer Maximaltemperatur von 280-285 K betrieben werden kann. Da jedoch alle Werte nur eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit im betrachteten Temperaturintervall aufweisen, können die Werte miteinander verglichen werden. In

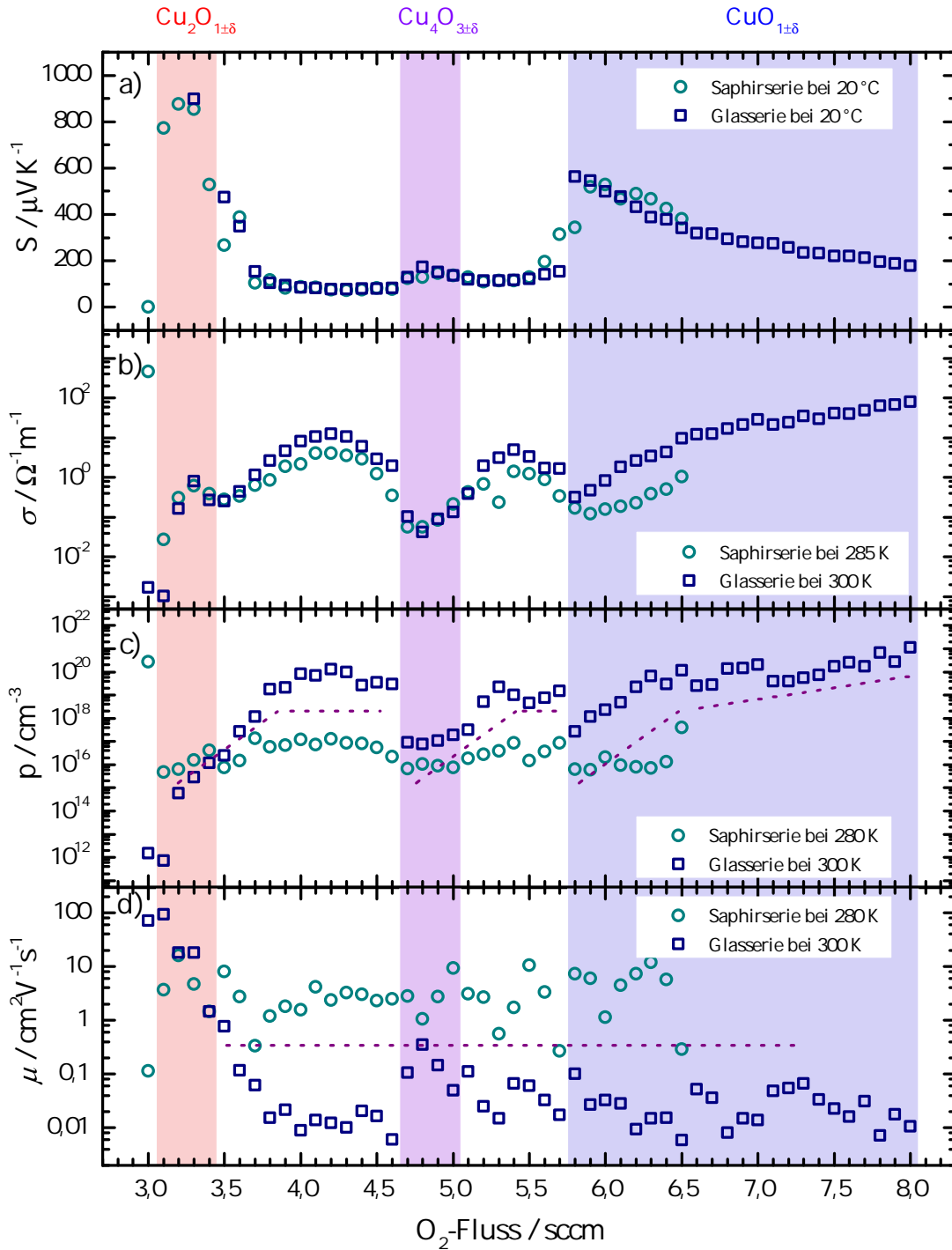


Abbildung 5.6: Elektrische Eigenschaften der Kupferoxidserien auf unterschiedlichen Substratarten in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses, welcher während der Abscheidung verwendet wurde: a) Seebeck-Koeffizient S , b) elektrische Leitfähigkeit σ , c) Ladungsträgerkonzentration p und d) Ladungsträgerbeweglichkeit μ . Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.

der Abbildung 5.6 sind der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit sowie die entsprechenden elektrischen Kenngrößen der Majoritätsladungsträger gegen den während der Herstellung verwendeten Sauerstofffluss aufgetragen. Mit der Erhöhung des O_2 -Flusses zeigen nahezu alle Parameter einen synchronen Verlauf. Wie in Abb. 5.6 a) gezeigt, weisen die drei Phasen im Vergleich zu den Zwischenbereichen erhöhte Seebeck-Koeffizienten auf, wobei Cu_2O den höchsten Wert um ca. $900 \mu VK^{-1}$ aufweist, gefolgt von CuO mit etwa der Hälfte bei $550 \mu VK^{-1}$ und weit darunter die metastabile Cu_4O_3 -Phase mit Werten um ca. $150 \mu VK^{-1}$. Diese Werte sind im Vergleich zu anderen thermoelektrischen Materialien (z. B. PbTe-Systeme mit $100-150 \mu VK^{-1}$ bei $300 K$ [172, 173]) extrem hoch und nicht ungewöhnlich für hochohmige Schichten. Die Zwischenbereiche bilden die Senken zwischen den kristallinen Phasen mit Werten von etwa $70-110 \mu VK^{-1}$, und rangieren somit immer noch im Mittelfeld für gute Thermoelektrika. Die Ergebnisse beider Serien zeigen einen vergleichbaren Verlauf in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss.

Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit σ in Abb. 5.6 b) verhält sich reziprok zu dem des Seebeck-Koeffizienten. Die drei Cu_xO -Phasen weisen somit eine schlechtere spezifische elektrische Leitfähigkeit auf als die Zwischenbereiche. Bei $x = 2$ liegen die Werte um ca. $0,4 \Omega^{-1}m^{-1}$, gefolgt von der hochstöchiometrischen CuO -Probe auf Saphir mit dem Wert bei $0,12 \Omega^{-1}m^{-1}$ und schließlich der Cu_4O_3 -Phase mit ca. $0,05 \Omega^{-1}m^{-1}$. Die Ergebnisse beider Serien sind in den ersten beiden Phasen und am Anfang der letzten Phasen gut vergleichbar, während die Zwischenbereiche und die restlichen Proben der Saphirserie ab einem Fluss von $5,9 sccm$ eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit als die der Glasserie aufweisen. Der Unterschied hängt anscheinend mit der Wahl des Substrates zusammen. Während das Saphir ein geordnetes Wachstum vorgibt, kann durch die fehlende Kristallstruktur des Glassubstrates ein gewisser Grad an Unordnung der Kristallite zueinander induziert werden. Allgemein sind diese Werte der elektrischen Leitfähigkeit zu niedrig für thermoelektrische Anwendungen.

Um das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Stöchiometrie zu erklären, wurden Ladungsträger und Beweglichkeiten bestimmt, welche in Abb. 5.6 c) und d) dargestellt sind. Beide Serien wurden mit unterschiedlichen Hall-Messsystemen untersucht. Während die Messungen (p und μ) der Saphirserie mit einer magnetischen Flussdichte bis zu $10 T$ vermessen wurden, wurde die Glasserie an einem anderen Aufbau mit nur $B=1 T$ untersucht. Dadurch sind die Messwerte für die Glasserie stärker fehlerbehaftet, was am deutlichsten anhand der Beweglichkeiten beider Serie in der Abb. 5.6 d) zu erkennen ist. Aufgrund der hohen Unordnung in den Zwischenbereichen sind die Ladungsträgerkonzentrationen mit Vorsicht zu betrachten, da nicht klar ist, ob die Annahme des diffusen Transportes hier weiterhin besteht. Die Beweglichkeit der Ladungsträger der Saphirserie rangiert um den Wert $2,5 cm^2V^{-1}s^{-1}$, aufgrund der Messunsicherheit kann kein besonderer Trend beobachtet werden, während die Beweglichkeit der Löcher der Schichten auf Glassubstraten Werte um $93 cm^2V^{-1}s^{-1}$ für Cu_2O annimmt und mit der Erhöhung des O_2 -Flusses auf $0,03 cm^2V^{-1}s^{-1}$ abfällt. Aus der fehlerbehafteten Hall-Spannung U_H für Proben der Glasserie folgt die extreme Ladungsträgerkonzentration in der Abb. 5.6 c), wo diese sehr große Werte annimmt bis hin zu 10^{20} . Die gestrichelten Linien in Abb. 5.6 c) und d) sollen als Richtwert für das Verhaltens der Parameter angesehen werden. Wie im Kapitel 4 beschrieben, beruht die elektrische Leitfähigkeit auf Kupferleerstellen innerhalb der Cu_xO -Gitter, wodurch Majoritätsladungsträger die Defektelektronen, bzw. die Löcher, erzeugt werden. Die

hochstöchiometrischen Phasen haben einen kristallinen Charakter mit geringer Anzahl an Kupferleerstellen und somit ist dort die Ladungsträgerdichte am geringsten. Die sauerstoffarme Cu_2O Region besitzt daher eine Ladungsträgerdichte von $4,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Mit der Erhöhung des Sauerstoffflusses steigt die Anzahl an Kupferleerstellen und somit auch die Anzahl an Ladungsträgern innerhalb der Phase, und steigt darüber hinaus weiter an bis hin zu einem Wert von $1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im Zwischenbereich zu Cu_4O_3 . Die elektrische Leitfähigkeit ist proportional zur Ladungsträgerkonzentration und folgt diesem Verhalten. Eine geringe Ladungsträgerdichte und somit hoher spezifischer Widerstand führt zu einer erhöhten Seebeck-Spannung. Sobald die Ladungsträgerdichte zunimmt, steigt die elektrische Leitfähigkeit an und somit nimmt der Seebeck-Koeffizient kleinere Werte an.

Mit steigenden O_2 -Fluss erfolgt eine Umordnung der Cu_2O -Phase in die Cu_4O_3 -Phase, wodurch die elektrischen Parameter Sättigungswerte annehmen. Je mehr die Mischstruktur dem kristallinen Paramelaconit ähnelt, um so stärker nähern sich die Parameter den Werten der metastabilen Phase Cu_4O_3 an. Die hochstöchiometrische Cu_4O_3 -Phase der Saphirserie besitzt eine Ladungsträgerdichte von $6,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Daraus folgen die niedrige elektrische Leitfähigkeit und der nur etwas erhöhte Seebeck-Koeffizient. Mit weiterer Steigerung des O_2 -Flusses während der Herstellung steigt wieder die Ladungsträgerkonzentration der Dünnschichten bis zu den Sättigungswert von $8,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ an. Damit steigt ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit, was zu einem niedrigeren Seebeck-Koeffizient führt. Somit nähern sich die elektrischen Parameter wieder rapide und teilweise sprunghaft denen der CuO -Phase an, wo die Ladungsträgerkonzentration der Saphirserie an der Sauerstoff-armen Seite den Wert von $5,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ annimmt und der Seebeck-Koeffizient anwächst, während die elektrische Leitfähigkeit niedrig bleibt.

Die weitere Erhöhung des Sauerstoffes führt zur weiteren Erzeugung von Kupferleerstellen und damit zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration innerhalb der dritten Kupferoxidphase. Damit steigt die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient schiebt weiter zu niedrigen Werten, vergleichbar mit den Werten der Zwischenbereiche. Ein zusätzlicher interstitieller Sauerstoffeinbau bei hohen O_2 -Flüssen kann nicht ausgeschlossen werden, da die Reflexposition der XRD-Ergebnisse weiterhin zu kleineren Winkeln schiebt, was auf die Vergrößerung des Netzebenenabstandes schließen lässt.

Mit dem Seebeck-Koeffizient S und der elektrische Leitfähigkeit σ kann der thermoelektrische Leistungsfaktor $P = S^2 \cdot \sigma$ berechnet werden. Dieser gibt Aufschluss über den thermoelektrischen Gütefaktor $ZT = P \cdot T/\kappa$, da die Temperatur T nur einen Umrechnungsfaktor darstellt und die thermische Leitfähigkeit κ bei den für die Thermoelektrika verwendeten Materialien im einstelligen Bereich liegt. In der Abbildung 5.7 sind der Leistungsfaktor beider Serien, die senkrechte Wärmeleitfähigkeit und der berechnete Gütefaktor gegen den Reaktivgasfluss aufgetragen. Die hochstöchiometrischen Phasen sind ebenfalls eingezeichnet. Der Verlauf der in Abb. 5.7 a) berechneten Leistungsfaktoren ähnelt dem der elektrischen Leitfähigkeit, da dieser aufgrund der größeren Werte den Ausdruck dominiert. Der beobachtete Unterschied in den Zwischenbereichen ist auf den Unterschied in den elektrischen Leitfähigkeiten zurückzuführen, welche mit der Wahl des Substrates zusammenhängen. Die Werte in und nahe der hochstöchiometrischen Phasen ähneln sich wie bisher. Trotz der zu den Zwischenphasen niedrigen elektrischen Leitfähigkeit besitzt die Cu_2O -Phase

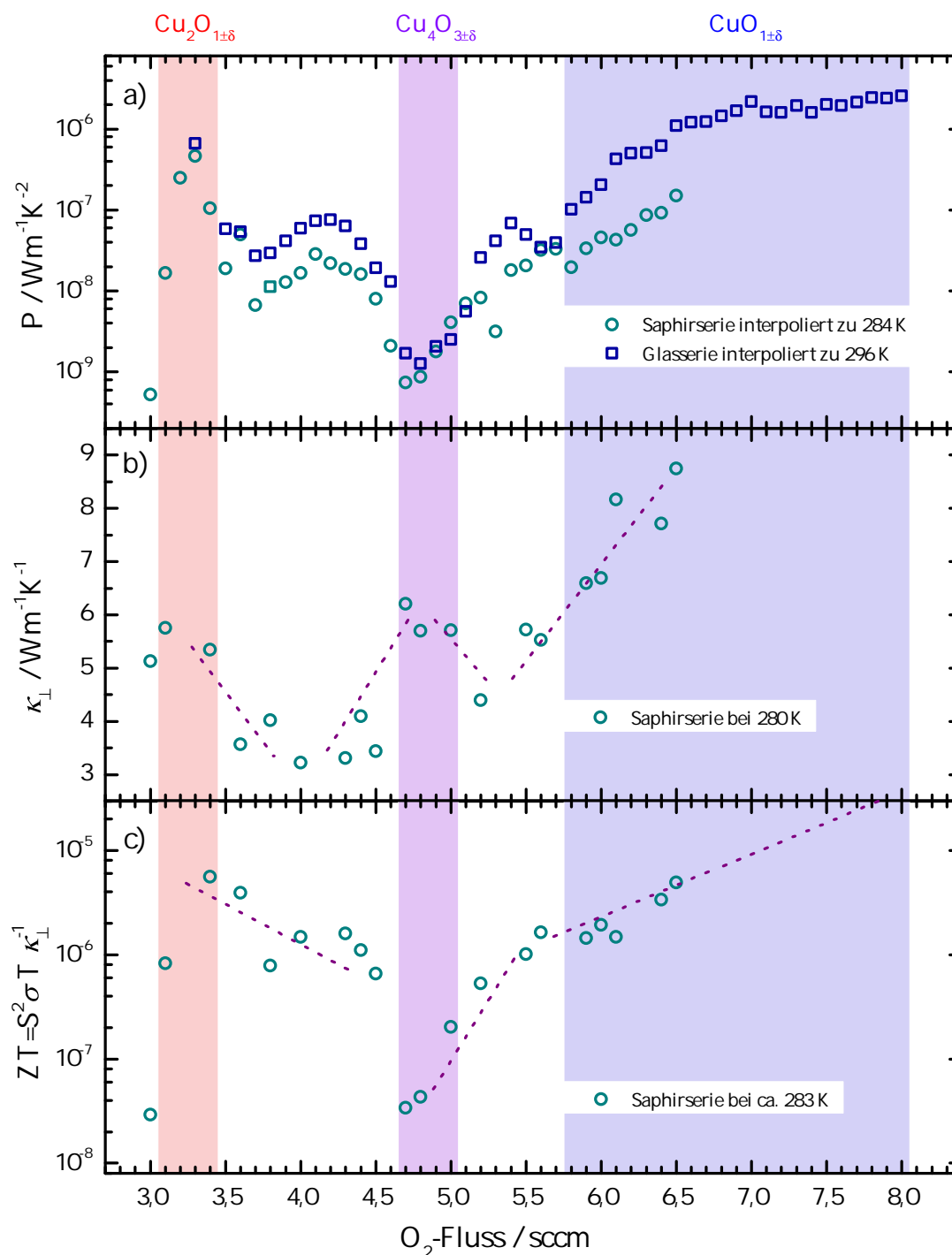


Abbildung 5.7: a) Leistungsfaktor P der Kupferoxidserien auf unterschiedlichen Substraten in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses, welcher während der Abscheidung verwendet wurde. b) Die gemessenen thermischen Leitfähigkeiten κ und c) die berechneten Gütefaktoren ZT der vermessenen Filme auf Saphirsubstraten. Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.

den höchsten Wert des Leistungsfaktors beider Serien mit ca. $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$, aufgrund der großen Seebeck-Koeffizienten. Im nachfolgenden Zwischenbereich fällt der Seebeck-Koeffizient bis zu einem Sättigungswert stark ab und die elektrische Leitfähigkeit steigt versetzt dazu an, wodurch der Leistungsfaktor erst ein Minimum und dann im Zwischenbereich ein Maximum erreicht. Die Werte des Leistungsfaktors nehmen im Zwischenbereich die Maximalwerte von $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ für die Saphir- und $7,4 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ für die Glasserie an. Daraufhin fallen die Werte mit weiter steigendem O_2 -Fluss bis zu den niedrigsten hier beobachteten Werten auf ca. $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ innerhalb der Paramelaconitphase. Dieses Verhalten beruht auf der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit und den, gegenüber den Zwischenbereichen zwar erhöhten jedoch absolut gesehen, niedrigen Seebeck-Werten der Paramelaconitphase. In dem Zwischenbereich von Cu_4O_3 zu CuO erfolgt ein spiegelsymmetrisches Verhalten zum ersten Zwischenbereich. Das schnelle Anwachsen der elektrischen Leitfähigkeiten dominiert den Verlauf, so dass die Werte beider Leistungsfaktoren vergleichbar zu jenen des ersten Zwischenbereichs sind. Daraufhin folgt ein Minimum und der Leistungsfaktor der CuO -Phase wird erst durch die rapide anwachsenden Seebeck-Werte, gefolgt von der steigenden elektrischen Leitfähigkeiten bei höheren O_2 -Flüssen, dominiert. Die Saphirserie zeigt bei dem höchsten O_2 -Fluss von 6,5 sccm einen Leistungsfaktor von $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$, während der Leistungsfaktor der Glasserie einen höheren Wert von $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ bei 8,0 sccm annimmt.

Da für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Dünnschichten Substrate mit hoher Wärmeleitfähigkeit notwendig sind, existieren nur Ergebnisse für die Saphirserie. Wie bereits diskutiert, wurde der Wärmetransport entlang der Wachstumsrichtung der Säulen bestimmt und somit senkrecht (κ_{\perp}) zu den anderen beiden Parametern S und σ . Streng genommen sind diese Werte nicht vergleichbar. Es ist jedoch ausreichend, um eine Abschätzung für den Gütefaktor zu bekommen. Der Wärmetransport entlang der Schicht wird aufgrund der Phononstreuung an Säulengrenzen (Korngrenzen) als gestört angenommen, sodass die κ -Werte entlang der gemessenen S - und σ -Richtung noch niedriger sein müssten, als die hier aufgeführten. Da die Wärmeleitfähigkeit in den Nenner des Gütefaktors eingeht, sollte der Gütefaktor entlang der Schicht etwas größer ausfallen. In Abb. 5.7 b) sind die Ergebnisse der thermischen Leitfähigkeitsmessung (senkrecht zur Schicht) gegen den O_2 -Fluss aufgetragen. Da eine aufwendige Strukturierung der Proben notwendig ist, wurde die thermische Leitfähigkeit nur für eine Probenauswahl bestimmt. Wie zu erwarten, besitzen die hochstöchiometrischen polykristallinen Hauptphasen eine höhere thermische Leitfähigkeit gegenüber den amorphen Zwischenphasen. Die senkrechte Wärmeleitfähigkeit der Cu_2O -Phase liegt bei etwas $5,5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die der Cu_4O_3 -Phase bei etwa $6 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die der CuO -Phase fängt bei $6,5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und steigt bis zum Ende der Serie bis $8,8 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an. Die gestrichelten Linien in Abb. 5.7 b) und c) verdeutlichen den schematischen Verlauf der thermischen Leitfähigkeit bzw. des Gütefaktors mit steigendem O_2 -Fluss.

Der Quotient aus Leistungsfaktor und der senkrechten Wärmeleitfähigkeit multipliziert mit der Temperatur liefert den Gütefaktors ZT , abgebildet in der Abb. 5.7 c). Aufgrund der Anzahl an gemessenen Proben kann der ZT -Wert der Cupritphase nur mit ca. $4 \cdot 10^{-6}$ abgeschätzt werden. Obwohl die Wärmeleitfähigkeit in der Zwischenphase nur leicht abnimmt, nimmt der Leistungsfaktor um mehrere Größenordnungen ab, wodurch der Gütefaktor in der Zwischenphase mit steigendem Sauerstofffluss auf $1,1 \cdot 10^{-6}$ abfällt. Der Leistungsfaktor dominiert somit den Verlauf des Gütefaktors.

Der drastische Abfall des Leistungsfaktors der Cu_4O_3 -Phase spiegelt sich also in dem Gütefaktor wider. In dieser Phase wird ein Minimalwert von $3,4 \cdot 10^{-8}$ erreicht. Mit der Erhöhung des Leistungsfaktors steigt wieder der ZT -Wert mit steigendem O_2 -Fluss entlang der Zwischenphase und erreicht einen Wert von ca. $1,6 \cdot 10^{-6}$ nahe der Tenoritphase. Ab hier wird der Anstieg des Verlaufs flacher. In der CuO -Phase liegen die ZT -Werte bei ca. $1,9 \cdot 10^{-6}$ und erhöhen sich mit steigendem Sauerstoffsputterfluss bis auf ca. $5 \cdot 10^{-6}$ und sind somit vergleichbar mit dem abgeschätzten Wert der Cu_2O -Phase. Aufgrund der ZT -Steigung und der Leistungsfaktorerhöhung der Glasserie kann angenommen werden, dass der Gütefaktor mit der Erhöhung des Sauerstoffangebotes während des Sputterns erhöht werden kann.

Zu nahezu allen thermoelektrischen Parametern der Saphirserie existieren temperaturabhängige Messwerte. Aus Darstellungsgründen wurden die Ergebnisse einiger ausgewählter Dünnschichten in den Abbildungen 5.8 und 5.9 abgebildet. Die ausgewählten Proben repräsentieren die charakteristischen Bereiche der Sauerstoffserie: Cu_2O , Cu_4O_3 , CuO sowie CuO mit Sauerstoffüberschuss und die beiden Übergangsbereiche zwischen den Hauptphasen. In Abb. 5.8 a) sind die temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten dargestellt. Alle Proben zeigen in dem betrachteten Temperaturbereich einen nahezu konstanten Verlauf der Seebeck-Koeffizienten. Die Lage der Verläufe untereinander ist konsistent mit den Befunden des Verlaufs der Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit des O_2 -Flusses. Da bei halbleitenden Materialien die Ladungsträgerdichte mit sinkender Temperatur abnimmt, zeigen die Werte der Thermospannung mit abnehmender Temperatur größere Messunsicherheiten, welche größer als die eigentlichen Messwerte sind. Bis zu welchen Temperaturen sich die Filme messen lassen, hängt vom jeweiligen Widerstand der Probe ab. Je niedriger der Widerstand, desto besser lassen sich die Seebeck-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen messen.

In Abb. 5.8 b) sind die temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeiten aufgetragen. Auch hier weisen alle Proben einen halbleitenden Verlauf auf. Die Proben zeigen nur Unterschiede in den Absolutwerten der Leitfähigkeit und der Stärke der Temperaturabhängigkeit. Die Konfiguration für hohe Widerstände der Schaltmatrix am Magnetrystataufbau ermöglichte die präzisere Aufzeichnung der elektrischen Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen als die Messkonfiguration am Seebeckaufbau.

In Abb. 5.8 c) ist die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von einigen untersuchten Proben dargestellt. Da nicht alle Filme vermessen wurden, wurden repräsentativ, Proben für die Darstellung ausgewählt. Abgesehen von dem Verlauf der Cu_2O -Proben nehmen die Werte der thermischen Leitfähigkeit mit der Erniedrigung der Temperatur ab. Die nicht abgebildeten Proben ab 3,1 sccm zeigen eine Änderung der Steigung des κ -Verlaufs zu der Steigung des Verlaufes der Probe bei 4,3 sccm. Die Abnahme der Werte im betrachteten Temperaturbereich liegt zwischen 0,5 bis $1,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Da die elektrische Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur jedoch über mehrere Größenordnungen abfällt, würde der Gütefaktor ebenfalls eine drastische Erniedrigung erfahren.

In Abbildung 5.9 sind die Ladungsträgerkonzentrationen und die dazugehörigen Beweglichkeiten temperaturabhängig aufgetragen. Da die jeweiligen Messungen pro Temperatur ca. zwei Stunden dauern, wurden hier nur ausgewählte Temperaturen betrachtet. In Abb. 5.9 a) sind die Ladungsträgerkonzentrationen der charakteristischen Bereiche dargestellt. Wie bereits diskutiert, besitzen die Übergangsphasen bei Raumtemperatur aufgrund der Ausbildung der Kupferleerstellen mehr Ladungsträger als die

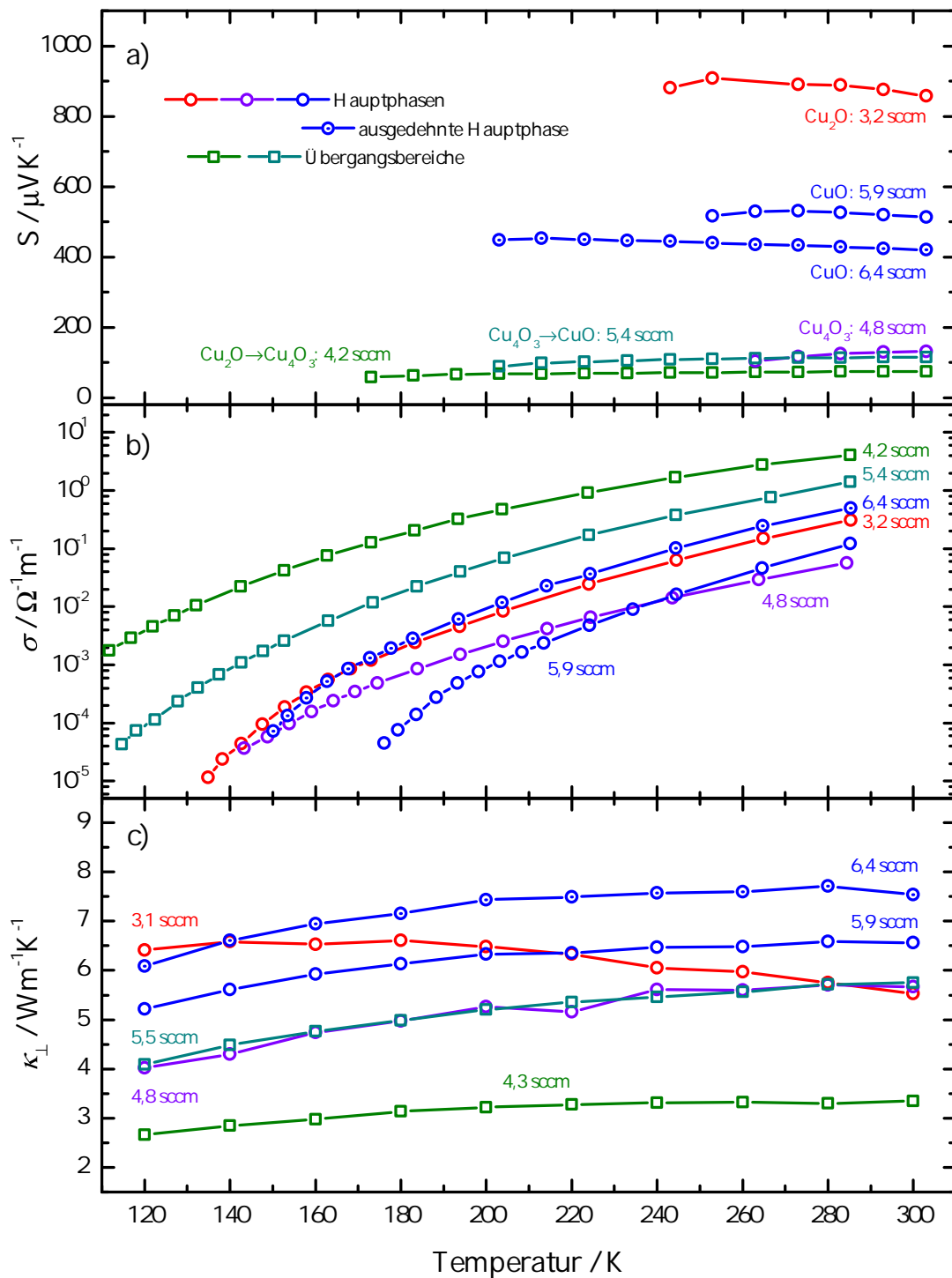


Abbildung 5.8: Thermoelektrische Parameter einiger ausgewählter Proben der Kupferoxidserie auf Saphirsubstrat in Abhängigkeit von der Temperatur: a) Seebeck-Koeffizient, b) elektrische Leitfähigkeit und c) thermische Leitfähigkeit.

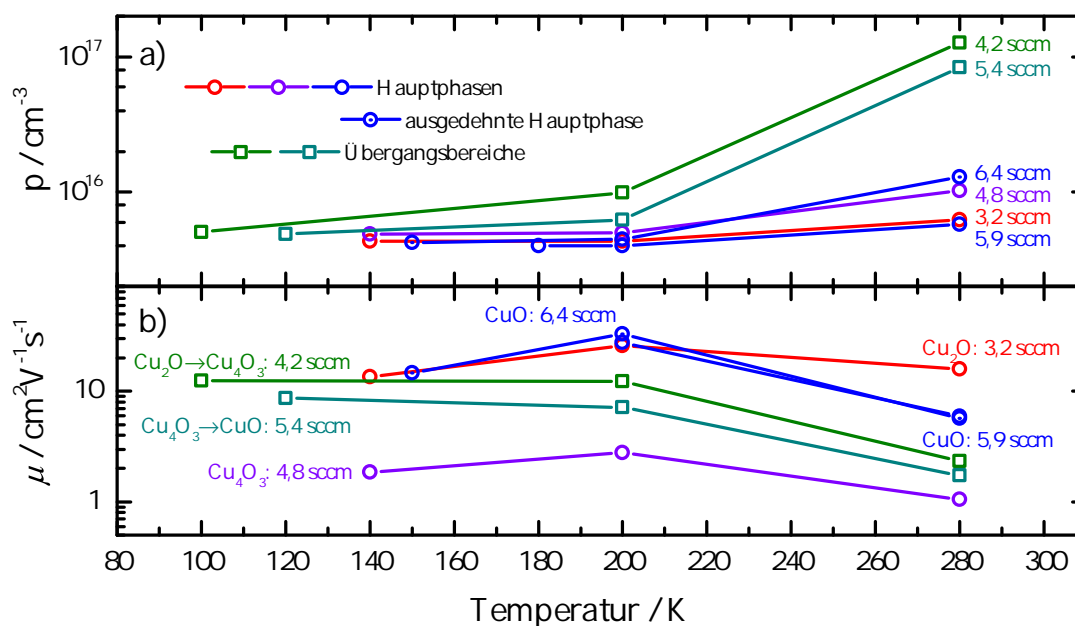


Abbildung 5.9: a) Ladungsträgerkonzentration und b) Ladungsträgerbeweglichkeit einiger ausgewählter Proben der Kupferoxidserie auf Saphirsubstrat in Abhängigkeit der Temperatur.

stöchiometrischen Verbindungen. Die Werte der hochstöchiometrischen Hauptphasen liegen eine Größenordnung darunter. Alle Proben weisen ein ähnliches Verhalten auf, wobei die Ladungsträgerkonzentration mit sinkender Temperatur abnimmt. Unterhalb von 200 K liegen die Werte in der gleichen Größenordnung und nehmen mit weiter sinkender Temperatur nur leicht ab. Dieses Verhalten entspricht einem thermisch aktivierten Transport, welcher typisch für Halbleitermaterialien ist.

In Abb. 5.9 b) sind die dazugehörigen Ladungsträgerbeweglichkeiten aufgetragen. Diese weisen ein nahezu antiproportionales Verhalten zu den Ladungsträgerkonzentration auf. Während die Hauptphasen ein Maximum der Beweglichkeit im Temperaturbereich um 200 K erreichen, steigen die Beweglichkeiten der Übergangsbereiche hingegen kontinuierlich mit Abnahme der Temperatur an, teilweise über eine Größenordnung. Die beiden stabilen Kupferoxidphasen besitzen aufgrund ihres kristallinen Charakters die höchsten Beweglichkeiten dieser Serie, gefolgt von den Übergangsbereichen. Der Verlauf der metastabilen Paramelaconitphase weist die niedrigsten Werte auf. Die Ursache liegt wohl in der strukturellen Qualität der tetragonalen Kristallstruktur, welche einer Kombination aus den Strukturen des Cu_2O und CuO entspricht und somit den Transport der Ladungsträger beeinträchtigt.

Mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen spezifischen Widerstände der Saphirserie wurden Aktivierungsenergien unter Zuhilfenahme der Arrheniusdarstellung bestimmt. Diese Ergebnisse sind in der Abb. 5.10 a) dargestellt, zusammen mit den Ergebnissen für Bandlückenenergien der Glasserie, welche von Daniel Reppin mittels Transmissionsspektroskopie bestimmt wurden (Abb. 5.10 b)). Die Bandstruktur des Cu_2O weist mehrere optische Übergänge vom Valenzband in das Leitungsband am Γ -Punkt der Brillouinzone auf (zwei bzw. vier mit Spin-Bahn-Kopplung) [89]. Das

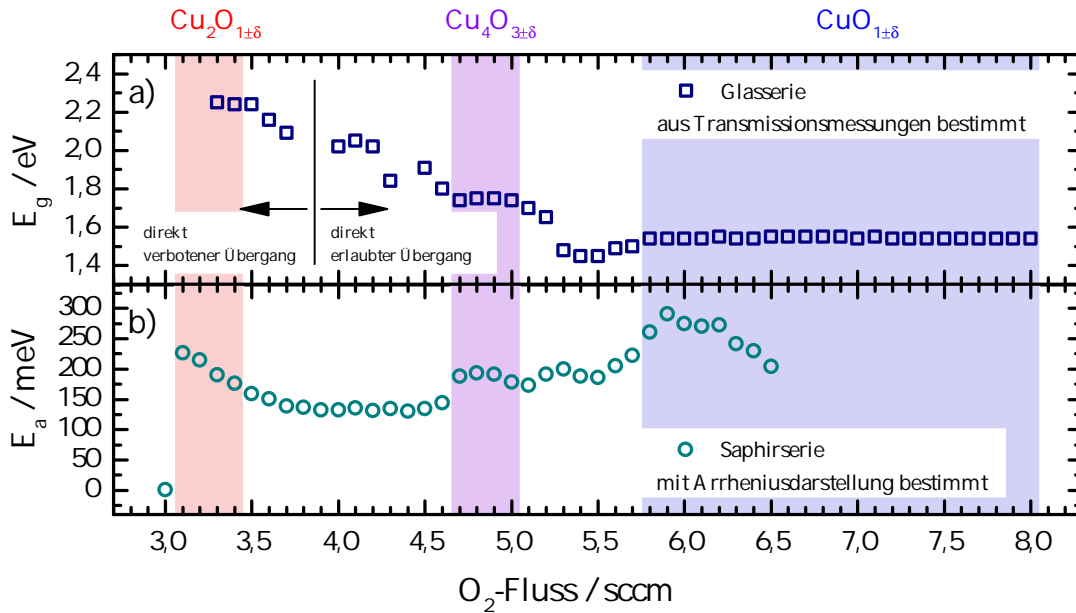


Abbildung 5.10: a) Mit der Transmissionsspektroskopie bestimmten Bandlücken E_g und b) mit der Arrheniusdarstellung ($\ln \rho$ gegen T^{-1}) bestimmte Aktivierungsenergien der Ladungsträger, hier Kupferleerstellen, der beiden Kupferoxidserien in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während der Abscheidung.

Valenzband besitzt überwiegend d-artigen Charakter, während das niedrigste Leitungsband einen s-artigen Charakter hat. Laut Theorie und den Übergangsregeln sind die Übergänge zum niedrigsten Leitungsband (2,17 eV und 2,3 eV) aufgrund der Parität verboten, während die direkten optischen Übergänge zum höheren Band (2,62 eV und 2,75 eV) erlaubt sind [89]. In einem amorphen bis stark polykristallinen Material sind diese Regeln jedoch aufgeweicht. Somit sind auch die verbotenen Übergänge möglich. Die beobachteten Werte der Cu_2O -Phasen liegen mit 2,25 eV im Rahmen der Literaturwerte für den direkt-verbotenen-Übergang. Mit der Zunahme des Sauerstoffflusses erniedrigt sich die Bandlücke bis zu einem Wert von 1,75 eV für die Paramelaconitphase, danach erfolgt der gleiche abfallende Trend bis hin zu einer leichten Erhöhung im CuO -Bereich mit der Bandlücke von 1,54 eV. Der Wert für die Tenoritphase ist vergleichbar mit dem Ergebnis von Ching *et al.* für eine direkte Bandlücke von 1,6 eV [101]. Das Paramelaconit ist die am wenigsten untersuchte Kupferoxidverbindung und somit existieren kaum Vergleichswerte. Die Werte der Bandlücken der Saphirserie sind in der Bachelorthesis von Christian Kandzia zu finden [87]. Die Werte sind vergleichbar mit ca. 2,2 eV für Cu_2O und ca. 1,5 eV für CuO , während der ermittelte Wert für Paramelaconit etwas höher bei ca. 2 eV liegt.

Die Aktivierungsenergie der Ladungsträger in Abb. 5.10 b) beträgt in dem Cu_2O -Bereich ca. 226 meV. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Paul *et al.* und wird der normalen Kupferleerstelle zugeschrieben [102]. Mit der Erhöhung des Sauerstoffflusses während der Herstellung und damit der Bildung von Kupferleerstellen sinkt die Aktivierungsenergie. In der Zwischenphase zum Paramelaconit

ist die Aktivierungsenergie mit ca. 135 meV konstant. Sobald die hochstöchiometrische metastabile Phase beginnt, erhöht sich die Aktivierungsenergie schlagartig auf ca. 190 meV. Nahe der stabilen CuO-Phase des zweiten Übergangsbereiches steigt der Wert auf den höchsten Wert dieser Serie von ca. 290 meV. Daraufhin erniedrigt sich dieser in der CuO-Phase mit zunehmendem Sauerstoffeinbau, ähnlich zu dem Verhalten der Cu₂O-Phase. Der gesamte Verlauf der Aktivierungsenergien ähnelt stark dem des Seebeck-Koeffizienten aus der Abb. 5.6 a). Mit der Annahme, dass die Fermienergie, bei niedrigen Aktivierungsenergien und damit erhöhter Ladungsträgerkonzentration, zu dem Valenzband schiebt und der Zuhilfenahme der Formel 2.23 aus Kapitel 2 für nicht entartete Halbleiter, ergibt sich eine Proportionalität beider Größen der Form $S_p \propto (\epsilon_F - \epsilon_V) + C(r) \approx E_a + C(r)$, wobei $C(r)$ einen Offset darstellt, welcher vom Transport und Streumechanismus des Materials abhängt.

Anhand dieser nominell undotierten Kupferoxidserie sollte untersucht werden, in wieweit die thermoelektrischen Parameter dieses Materialsystems von der Sauerstoffkonzentration in der Prozesskammer abhängen und somit von der eingestellten Stöchiometrie. Die hier aufgeführten Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit der Parameter vom O₂-Fluss und belegen, dass sogar innerhalb einer hochstöchiometrischen Phase diese Parameter variieren können. Die thermoelektrisch am wenigsten untersuchte metastabile Paramelaconitphase lieferte, im Vergleich zu den beiden anderen Phasen, unbefriedigende Ergebnisse. Trotz ähnlicher Ladungsträgerkonzentration und damit ähnlicher elektrischer Leitfähigkeit zu den anderen Phasen, setzte sich der Seebeck-Koeffizient nicht deutlich von den Übergangsbereichen ab, welche durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit höhere Werte des Gütefaktors liefern. Das beobachtete Verhalten zeigt wie kompliziert das Zusammenspiel zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Seebeck-Koeffizienten ist. Sowohl S innerhalb der Phasen, als auch σ nahe der beiden stabilen hochstöchiometrischen Phasen führen zu den maximalen Gütefaktoren. Diese Erkenntnisse zeigen die Schwäche der nominell undotierten Kupferoxidserie, wo σ im Vergleich zu prominenten thermoelektrischen Materialien (z. B. PbTe-Systeme mit $2\text{-}7 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 300 K [172, 173]) sehr niedrig ausfällt. Da der Seebeck-Koeffizient der beiden stabilen Phasen bereits im Vergleich zu anderen Materialien extrem hoch ausfällt, muss hier die elektrische Leitfähigkeit weiter optimiert werden. Erste Versuche wurden mit der nachfolgenden beschriebenen Stickstoff-dotierten-Serie unternommen.

5.2 Stickstoff-dotierte Kupferoxide

Philipp Hering berichtet, dass sich mit der Erhöhung des zusätzlichen Stickstoffreaktivgasflusses während der Herstellung von Cu₂O-Filmen bei 500 °C Substrattemperatur ein Akzeptorstörstellenband ausbildet, welches sich verbreitert und somit die Aktivierungsenergie der Ladungsträger reduziert [165]. Anhand dieser Voruntersuchungen, wurde ein Parameterbereich ausgewählt, welcher einen Kompromiss zwischen hoher Ladungsträgerkonzentration und nicht allzu niedrigem spezifischen Widerstand darstellt [165], da dieser analog den Seebeck-Koeffizienten beeinflusst.

5.2.1 Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an Stickstoff-dotierten Cu_xO

Da ein konstanter Stickstofffluss von 5 sccm bei der Herstellung aller Proben verwendet wurde, stellt bei der Probe, die bei 2,6 sccm Sauerstofffluss abgeschieden wurde, der Stickstoff somit den größten Anteil an Reaktivgas dar. Während bei nominell undotierten Proben bei 3,0 sccm (korrigiert²) O_2 -Fluss schon ein mit elementaren Kupfereinschlüssen verbundenes metallisches Verhalten anhand der Ladungsträgerkonzentration zu beobachten war, ist bei dieser N-dotierten Serie bereits bei 2,6 sccm eine reine Cu_2O -Phase zu erkennen, da der fast doppelt so hohe Stickstofffluss den Kupfer-reichen Bereich und damit das kubische Cu_2O -Gitter stabilisiert.

Julian Benz untersuchte mit der Raman-Messmethode vergleichbare Proben und kam zu dem Ergebnis, dass keine Kupfernitridphasen bei diesen niedrigen Sauerstoffflüssen auftreten, jedoch mit molekularem Stickstoff zusammenhängende Raman-Moden um 2250 cm^{-1} auftreten [174]. Abbildung 5.11 zeigt nur einen Teilbereich der Raman-Spektren der vorliegenden Stickstoffserie, wo dieses Verhalten auftritt. Beginnend mit der ersten Probe bei 2,6 sccm Sauerstofffluss weist die mit dem Stickstoff zusammenhängende Mode die höchste Intensität auf. Mit der Zunahme des Sauerstoffflusses verbreitert sich diese Mode und die Intensität schwindet, bis keine Anzeichen dieser in der nachfolgenden Zwischenphase mehr zu erkennen sind. Dieses Signal liegt nahe der charakteristischen Schwingungsfrequenz von Schwingungsmoden der freien Stickstoffmoleküle bei 2330 cm^{-1} und des chemisorbierten Stickstoffmoleküls an Kupferclustern bei 2272 cm^{-1} [175]. Der Stickstoff wird teilweise an Sauerstoffstellen N_O in das Kupferoxidgitter eingebaut und dient so als Akzeptor, zu erkennen in den späteren Abschnitten an der Reduzierung der Aktivierungsenergien der Ladungsträger und der gesteigerten elektrischen Leitfähigkeit. Ein Großteil des Stickstoffs in der Cu_2O -Phase wird höchstwahrscheinlich molekular auf Zwischengitterplätzen, an Korngrenzen und an der Oberfläche eingebaut. Wie von Benz *et al.* mit Tief-Temperatur-Raman-Spektroskopie bei 4 K gezeigt, tritt an den Proben mit den Sauerstoffflüssen 2,6 bis 3,4 sccm eine Aufspaltung der Mode bei 2260 cm^{-1} in vier individuelle Moden, gefolgt von Intensitätsänderungen mit der Zunahme des Sauerstoffanteils während der Herstellung auf [174]. Diese Moden hängen offensichtlich mit den Schwingungsmoden des molekularen Stickstoffs an verschiedenen Einbauplätzen zusammen. Da die Zunahme des Sauerstoffanteils auch die Konzentration der intrinsischen Defekte wie V_{Cu} und V_O beeinflusst, können diese auch als Bindungsplätze für den molekularen Stickstoff innerhalb der Körner dienen. Benz *et al.* schätzten grob den Anteil des als N_O eingebauten Akzeptors in das Cu_2O -System mit der Annahme eines Wasserstoffartigen-Charakters auf 10 % ab, der restliche Stickstoff wird als molekularer Stickstoff eingebaut. In Darstellung 5.11 ist zu erkennen, dass die mit dem molekularen Stickstoff zusammenhängende Mode ab dem Eintritt in den Zwischenbereich zum Paramelaconit nicht mehr vorhanden ist. Dieses Verhalten spricht dafür, dass mit der Ausdünnung des Stickstoffs in der Prozesskammer der Einbau des Stickstoffs in den nachfolgenden Phasen größtenteils auf Sauerstoffplätzen erfolgt. Der abgebildete Cu_2O -Bereich ist zweigeteilt. Der Bereich mit den niedrigen O_2 -Flüssen ist der Kupfer-reiche Bereich, der

²Fluss-Skala verschoben um 0,5 sccm

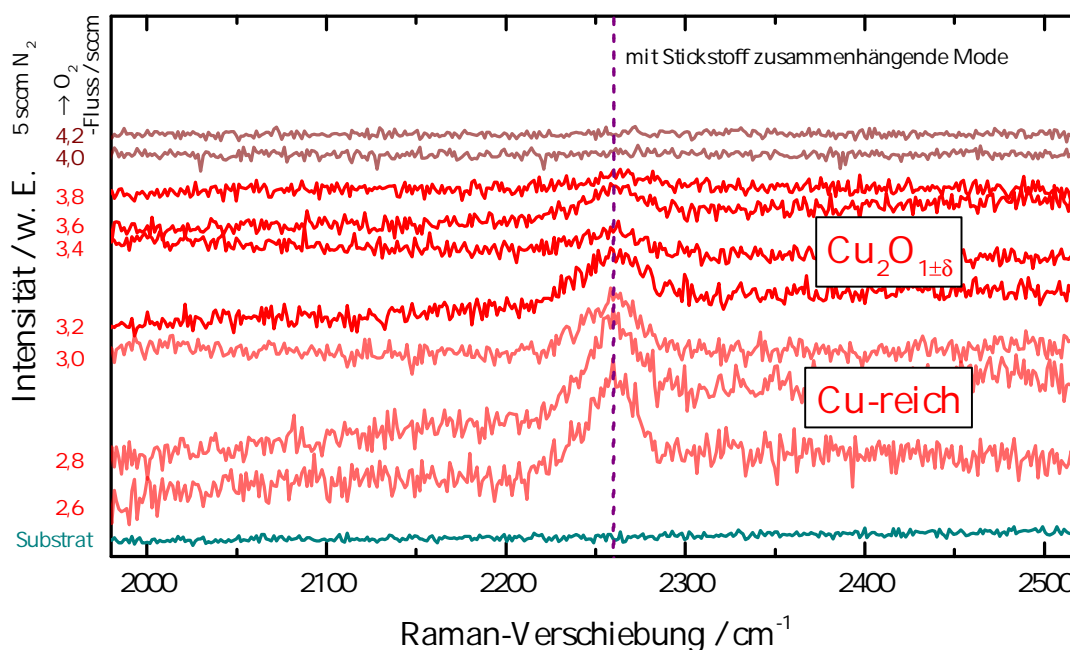


Abbildung 5.11: Nicht normierte Raman-Spektren der Cu_2O -Phase mit steigendem O_2 -Reaktivgasfluss während der Herstellung bei konstantem N_2 -Fluss von 5 sccm auf Saphirsubstrat. Die Anregungswellenlänge lag bei 514 nm mit 10 % Laserleistung und einem $50\times$ -Objektiv.

Bereich bei höheren Flüssen ist wiederum vergleichbar mit der hochstöchiometrischen Cu_2O -Phase der nominell undotierten Cu_xO -Serien.

In Abbildung 5.12 sind die normierten Raman-Spektren aller Stickstoff-dotierten Cu_xO -Proben übereinander in Abschnitten der jeweiligen Phasen und Zwischenbereiche anhand des Modenverhaltens dargestellt. Die farbliche Kennzeichnung erfolgte auf Basis der berechneten Halbwertsbreiten der Hauptreflexe aus den dazugehörigen Röntgen-Diffraktogrammen. In Abb. 5.12 e) sind alle Proben mit dem charakteristischen Modenverhalten des Cu_2O abgebildet. Das Modenverhalten ist vergleichbar mit dem der undotierten Cu_xO -Serie, jedoch aufgrund der Wachstumstemperatur und der damit verbundenen besseren Kristallqualität ausgeprägter. Der Kupfer-reiche Bereich in Abb. 5.12 e) zeigt die charakteristischen Moden des Cu_2O [89, 168, 169]. Der fehlende Sauerstoff im Gitter wird hier offensichtlich durch das reiche Angebot an Stickstoff stabilisiert, um somit das kubische Cu_2O -Gitter zu bilden. Das Modenverhalten des Cu_2O ist wieder durch Infrarot-aktive Moden geprägt, welche auf Defekte innerhalb des Cupritgitters zurückzuführen sind. Diese brechen die Translationssymmetrie und weichen die Erhaltungssätze und Auswahlregeln auf (siehe Diskussion von Abb. 5.5 für undotiertes Cu_2O). In Abb. 5.12 d) sind die Raman-Spektren des Übergangsbereiches zum Paramelaconit abgebildet, wo das Modenverhalten charakteristische Schwingungszustände der benachbarten Phasen aufweist. In Abb. 5.12 c) sind die Spektren der Cu_4O_3 -Phase mit dem charakteristischen Modenverhalten dargestellt. Die beiden E_g -Moden bei 319 und 512 cm^{-1} und die B_{1g} -Mode bei 646 cm^{-1} sind weiterhin unverändert, während die A_{1g} aufgrund des Stickstoffs eine Verschiebung zu 540 cm^{-1} erfährt. Die beobachteten Raman-aktiven Moden decken sich ebenfalls

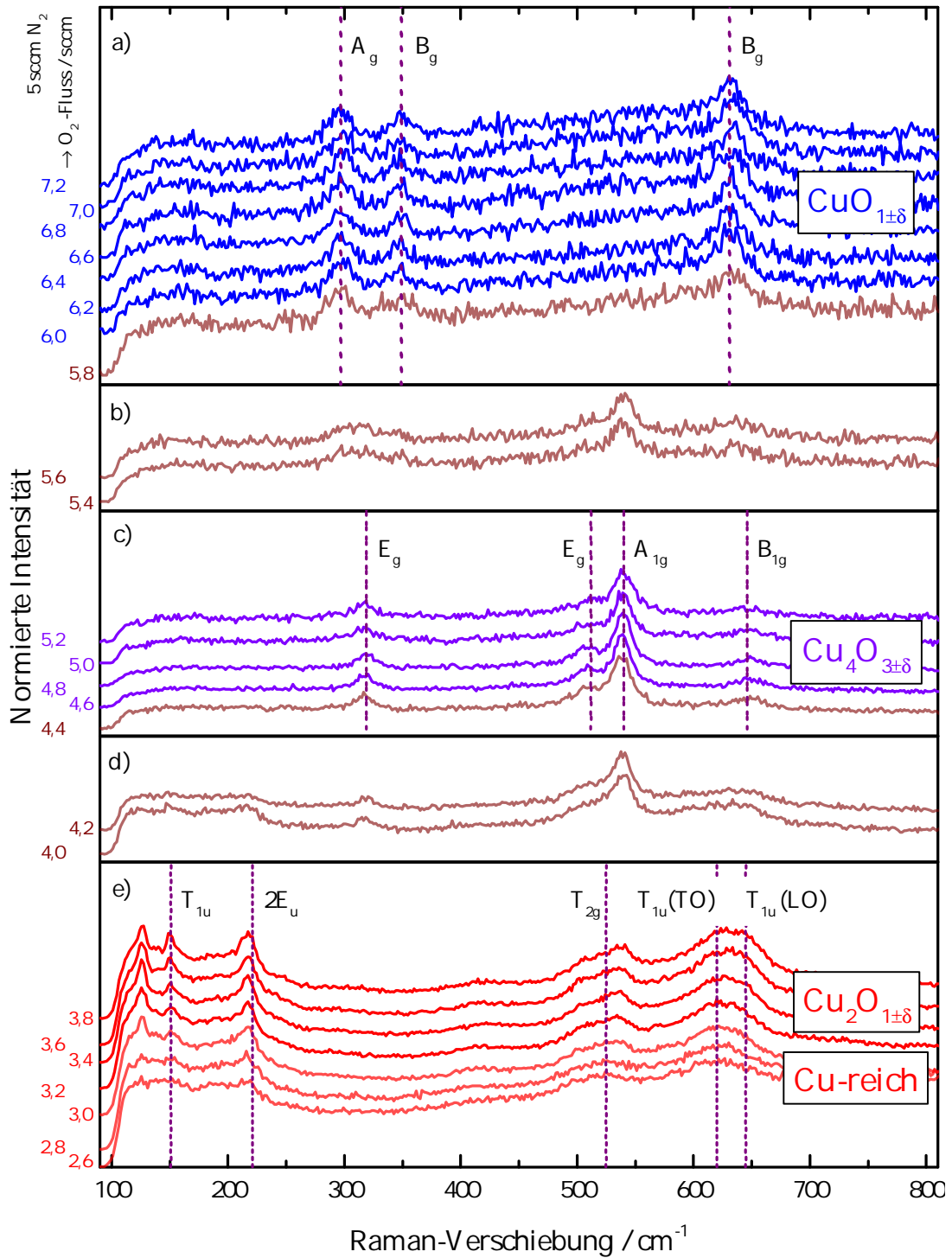


Abbildung 5.12: Darstellung der Raman-Spektren der drei Kupferoxidphasen mit steigendem O_2 -Reaktivgasfluss während der Herstellung bei festem N_2 -Fluss von 5 sccm auf Saphirsubstrat: Auf die jeweilig höchste Mode normierte Intensität gegen die Raman-Verschiebung. Die Anregungswellenlänge lag bei 514 nm mit 10 % Laserleistung und einem 50 \times -Objektiv. Einteilung: a) CuO , b) Übergang $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_4\text{O}_3$, c) Cu_4O_3 , d) Übergang $\text{Cu}_4\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ und e) Cu_2O .

mit den in der Literatur beschriebenen [89, 171]. Mit steigendem Sauerstofffluss erfolgt in einem Zwischenbereich der weitere Umbau des Kristalls zu der Tenoritphase, die dazugehörigen Spektren sind in Abb. 5.12 b) aufgetragen und weisen ebenfalls das Modenverhalten der benachbarten reinen Phasen auf. Wie bisher beobachtet, bildet sich die CuO-Phase bei höheren Sauerstoffflüssen, dargestellt in Abb. 5.12 a). Die A_g -Mode bei 297 cm^{-1} und die benachbarte B_g -Mode bei 349 cm^{-1} sind besser aufgelöst und weisen keine Verschiebung gegenüber den beobachteten Moden des nominell undotierten CuO der Saphirserie auf. Die B_g -Mode ist deutlich ausgeprägter als bei den nominell undotierten Pendants und kann nun sicher dem Wert 631 cm^{-1} zugeordnet werden. Die drei auftretenden Raman-aktiven Moden sind charakteristisch für diese Phase [89, 171, 176].

In Abbildung 5.13 sind die Röntgendiffraktogramme dieser Stickstoff-dotierten Cu_xO -Serie mit steigendem O_2 -Reaktivgasfluss übereinander aufgetragen. Die Intensität der Diffraktogramme in den einzelnen Abschnitten wurde auf den jeweiligen charakteristischen Reflex normiert, insgesamt befindet sich der ausgeprägteste Reflex bei ca. 36° . Die hochstöchiometrischen Phasen sind auch hier farblich gekennzeichnet und haben große Ähnlichkeit zu den undotierten Serien. In Abb. 5.13 a) findet sich der repräsentativste Reflex, dessen Position mit dem Sauerstofffluss kontinuierlich schiebt und nur in Bereichen der hochstöchiometrischen Phasen etwas verweilt. Wie auch bei den undotierten Serien weichen alle Reflexe leicht von den Literaturwerten ab. Dies wird auch hier durch die niedrige Wachstumstemperatur, wodurch Kristalldefekte entstehen, und den Einbau von Stickstoff in das Kristallgitter begründet. Aufgrund der Wachstumstemperatur von 225°C sind die auftretenden Reflexe besser aufgelöst. Beginnend bei einem O_2 -Fluss von $2,6\text{ sccm}$ findet sich der Cu-reiche Bereich, welcher durch den kleineren eingebauten Stickstoff kubisch stabilisiert wird. Dies führt zu kleineren Ebenenabständen gegenüber dem stöchiometrischen Cu_2O -Gitter. Der Cu_2O -(111)-Reflex findet sich bei ca. $36,2^\circ$. Mit weiter steigendem O_2 -Fluss erfolgt eine kontinuierliche Verschiebung zu 36° bei $3,8\text{ sccm}$, mit der Erzeugung von Kupferfehlstellen. Zusätzlich setzt sich der Reflex deutlich von dem Untergrundrauschen ab, was auf eine bessere Kristallinität der Schichten schließen lässt. Durch die Erhöhung des Sauerstoffs erfolgt ein kristalliner Übergang zum metastabilen Paramelaconit, welches in etwa die gleiche Gitterkonstante aufweist. Bei $4,6\text{ sccm}$ beginnt die hochstöchiometrische Cu_4O_3 -Phase sichtbar zu werden, wo der Reflex bei einem Stellungswinkel von $35,7^\circ$ auftritt. Durch die Kupferfehlstellenerzeugung schrumpft die Gitterkonstante, wodurch der Cu_4O_3 -(202)-Reflex weiter zu kleineren Winkeln bei ca. $35,6^\circ$ schiebt. Im Zwischenbereich verweilt dieser Reflex bei dieser Winkelposition. Ab einem Fluss von $6,0\text{ sccm}$ erfolgt ein Sprung zu kleineren Winkeln bei $35,4^\circ$, was auf die Bildung der reinen CuO-Phase hindeutet. Mit der Zunahme an Sauerstoff und der damit folgenden Cu-Leerstellenbildung erfolgt eine kleine Verschiebung der Winkelposition zu $35,35^\circ$. Das Verhalten der Reflexverschiebung über alle drei Phasen ist weitestgehend vergleichbar mit dem Verhalten der undotierten Serien. Anhand der Auflösung der Reflexe zeigt sich, dass die metastabile Phase die besten kristallinen Eigenschaften aufweist, während die restlichen Phasen amorpheres Verhalten zeigen, welches durch den eingebauten Stickstoff hervorgerufen wird. Da hier ein Saphirsubstrat verwendet wurde, kann der Bereich zwischen 37° und 50° nicht ausgewertet werden. In Abb. 5.13 b) kann nur ein relevanter Reflex bei 58° beobachtet werden, nämlich der Cu_4O_3 -(224)-Reflex. Dieser stützt die zuvor anhand

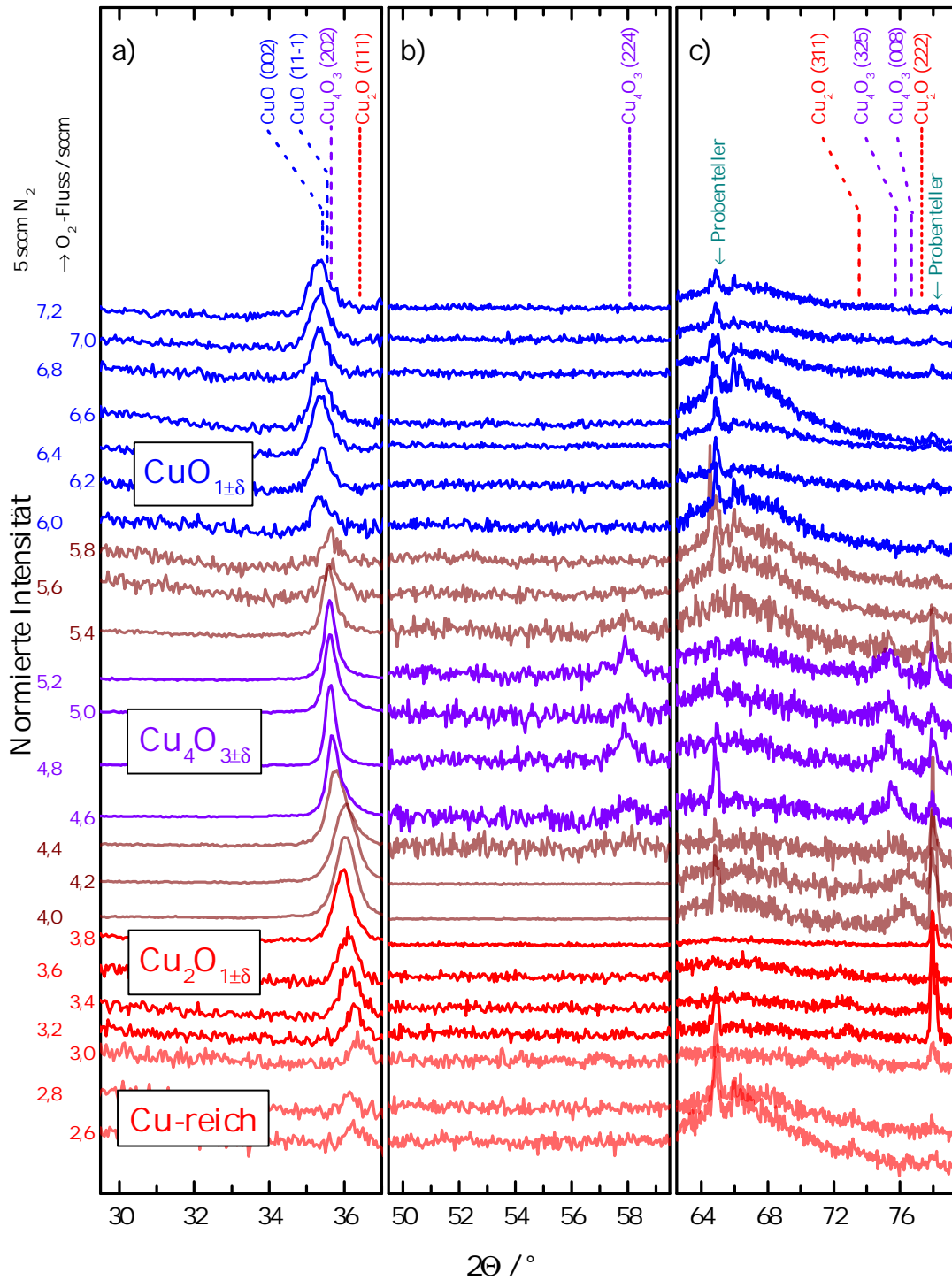


Abbildung 5.13: Normierte Diffraktogramme der Stickstoff-dotierten Cu_xO -Proben auf Saphirsubstrat. Die Unterteilungen in die Abschnitte a), b) und c) sind aus Darstellungsgründen gewählt.

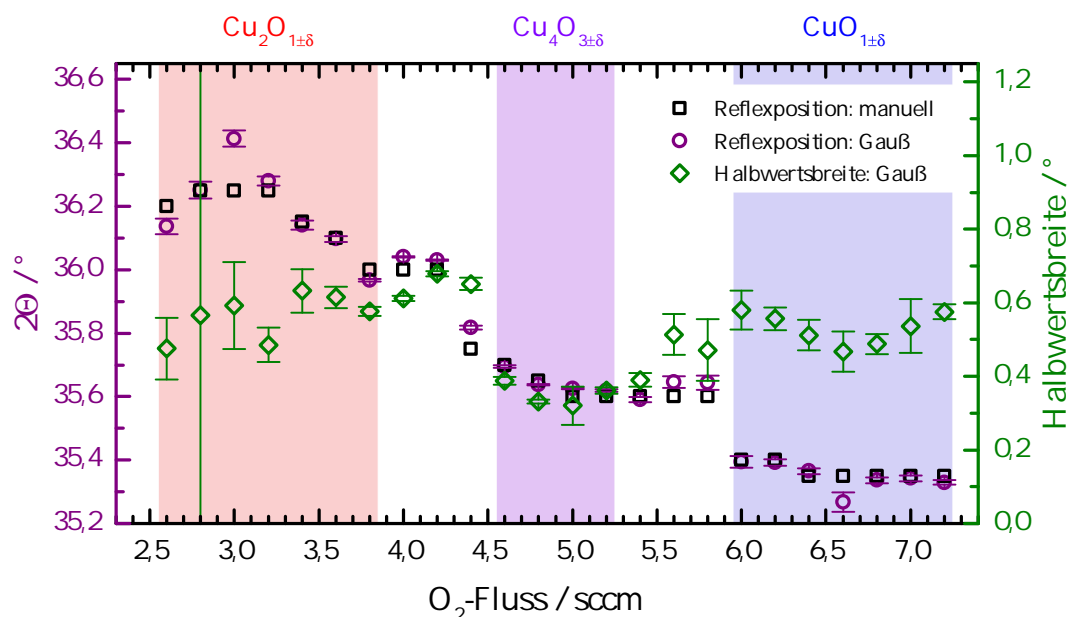


Abbildung 5.14: Reflexpositionen (Ordinate links) und Halbwertsbreiten (Ordinate rechts) des Hauptreflexes der einzelnen Proben der Stickstoffdotierten Cu_xO-Serie auf Saphirsubstrat in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während des Wachstums.

der Raman-Messmethode ermittelte Zuordnung dieser Proben zur metastabilen Phase. In Abb. 5.13 c) finden sich mehrere Reflexe, jedoch nur bei zwei der drei Phasen. Innerhalb der hochstöchiometrischen Cu₂O-Phase zeigt sich ein schwach ausgeprägter (331)-Reflex bei 73°. Im nachfolgenden Zwischenbereich findet sich ein Reflex bei 76,4°, welcher sich mit der Erhöhung des O₂-Flusses zu der Winkelposition 75,45° innerhalb der Cu₄O₃-Phase verschiebt.

In Abbildung 5.14 sind die Halbwertsbreiten und Winkelpositionen des schiebenden Reflexes aus Abb. 5.13 a) in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während des Wachstums dargestellt. Auf der linken Ordinate sind die Winkelpositionen aufgetragen, welche manuell und aus den Gauß-Anpassungen bestimmt wurden. Letzteres wird ungenauer, je amorpher die Filme sind. Dies ist zu erkennen an den Halbwertsbreiten, welche auf der rechten Ordinate angegeben sind. Beginnend mit kleineren Sauerstoffflüssen kommt zunächst der Stickstoff-reiche Cu₂O-Bereich. Aufgrund der Substitution des Sauerstoffs folgt der kleinere Gitterabstand mit größeren Winkelpositionen. Mit dem Ausdünnen des Stickstoffs und damit der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes, schiebt der Reflex zu kleineren Cu₂O-Winkeln. Über den gesamten Bereich der Cu₂O-Phase steigen die Halbwertsbreiten von ca. 0,4 auf 0,6°, während die aus der Anpassung entnommenen Unsicherheiten mit steigendem O₂-Fluss kleiner werden. Dieses Verhalten deckt sich mit dem Untergrundrauschen der Diffraktogramme. Im Zwischenbereich verweilen die Halbwertsbreiten bei ca. 0,6°. Mit der raschen Verkleinerung der Winkelposition innerhalb der Cu₄O₃ Phase finden sich die kleinsten Halbwertsbreiten mit den kleinsten Unsicherheiten bei ca. 0,3°. Obwohl die Winkelposition des Reflexes in dem nachfolgendem Zwischenbereich konstant ist, steigt die Halbwertsbreite auf

ca. $0,5^\circ$ samt der Erhöhung der Unsicherheiten an. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass hier keine reine Phase mehr vorliegt und stützt somit ebenfalls die Beobachtungen der Raman-Messungen. Bei dem Übergang zum reinen CuO-Bereich ab dem Fluss von 6,0 sccm und dem schlagartigen Sprung der Winkelposition bleiben die Halbwertsbreiten erhöht.

Im Allgemeinen sind die hier vorzufindenden Halbwertsbreiten deutlich niedriger und unterliegen geringeren Schwankungen, als diejenigen bei ungeheizt gewachsenen, nominell undotierten Dünnschichten. Insgesamt decken sich die beiden Untersuchungsmethoden und unterstützen sich bei der Findung der Phasengrenzen. Der Cupritbereich liegt zwischen 2,6 bis 3,8 sccm vor, wobei mit steigendem O₂-Fluss ein Übergang zwischen Stickstoff-reichem Bereich zum annähernd regulärem Cu₂O-Bereich stattfindet. Die hochstöchiometrische Paramelaconitphase befindet sich bei den Sauerstoffflüssen von 4,6 bis 5,2 sccm und die letzte Phase, die Tenoritphase, beginnt ab 6,0 sccm. Die gefundenen Phasengrenzen passen gut zu denjenigen der undotierten Saphirserie. Die Cupritphase setzt hier aufgrund des Stickstoffeinbaus früher ein. Die Paramelaconitphase tritt nur in einem schmalen Flussbereich auf und dessen hochstöchiometrischer Bereich setzt bereits früher ein, belegt jedoch fast den gesamten Bereich. Die CuO-Phase tritt ebenfalls bei kleineren Sauerstoffflüssen gegenüber den undotierten Pendants der Saphirserie auf. Dieser Befund unterstützt weiterhin die Annahme, dass Stickstoff auf Sauerstoffplätzen die Gitterbildung stabilisiert.

5.2.2 Thermoelektrische Charakterisierung der Stickstoff-dotierten Cu_xO

In Abbildung 5.15 sind die Aktivierungsenergien des elektrischen Transports in Abhängigkeit des zur Herstellung verwendeten Sauerstoffflusses abgebildet. Voruntersuchungen des Transports im Cu₂O-Phasenbereich (konstanter O₂-Fluss) [165] zeigten einen parabelförmigen Abfall der Aktivierungsenergien mit der Erhöhung des N₂-Flusses, beginnend mit ca. 220 meV für einen reinen Cu₂O-Film bis hin zu ca. 25 meV bei 10 sccm Stickstofffluss. Die beobachtete Abnahme ist mit der Verbreiterung des Akzeptorbandes zu begründen. Bei höheren Flüssen beginnt somit die Ausbildung eines Defektbandes [165]. Mit dem relativem Verhältnis der Reaktivgase kann hier ein Vergleich gezogen werden. Im Stickstoff-reichen Bereich der Cu₂O-Phase, beträgt die Aktivierungsenergie der Lochladungsträger ca. 50 meV. Dieser Wert ist mit den Ergebnissen von Hering [165] im mittleren Bereich bei Stickstoffflüssen von 4-5 sccm vergleichbar. Mit der relativen Zunahme des Sauerstoffs erfolgt ein parabelförmiger Anstieg auf 115 meV zum Ende der hochstöchiometrischen Cu₂O-Phase. Dieser Wert findet sich bei Hering für einen N₂-Fluss zwischen 2 bis 3 sccm. Die von Graubner (200 meV) [93] und Ishizuka (140 meV) [112] beobachteten hohen Werte der Aktivierungsenergie wurden hier nicht beobachtet, da deren Proben bei relativ niedrigen Stickstoffflüssen hergestellt wurden. Solche Werte finden sich bei Hering für N₂-Flüsse zwischen 0 und 1 sccm. Mit der Erhöhung des Sauerstoffflusses ab 4,0 sccm schieben die Aktivierungsenergien nahezu linear durch die Zwischenbereiche und die Paramelaconitphase bis nahezu 200 meV. Da die einzelnen Kompositionen der undotierten und dotierten Serien streng genommen nicht vergleichbar sind, repräsentieren die eingegrauten Bereiche in Abb. 5.15 die Energiebereiche der Aktivierungsenergien der

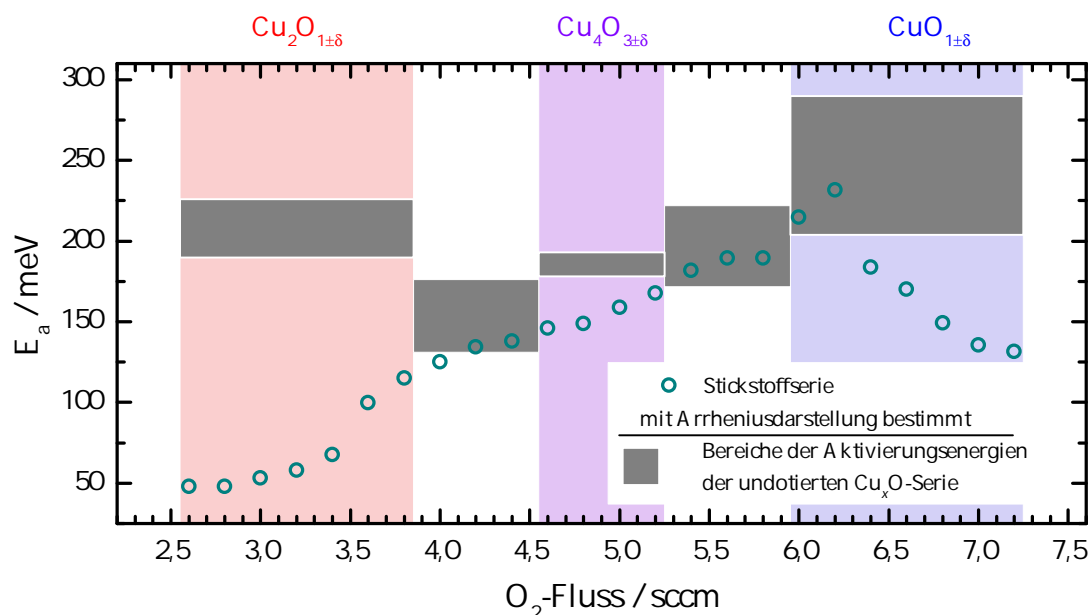


Abbildung 5.15: Aus der Arrheniusdarstellung bestimmte Aktivierungsenergien der Ladungsträger in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während der Abscheidung. Die eingegrauten Bereiche repräsentieren die Bereiche der Aktivierungsenergien der undotierten Cu_xO -Serie auf Saphirsubstrat.

undotierten Cu_xO -Serie auf Saphirsubstrat. Die Lage der Werte der beiden Zwischenbereiche sind vergleichbar mit den Zwischenbereichen der undotierten Saphirserie. Die Werte der Aktivierungsenergien und deren Anstieg deuten die Abnahme des Stickstoffeinbaus an. Dies bestätigt ebenfalls, dass der Stickstoff aufgrund der Umstrukturierung der Kristallstruktur entweder inaktiv wird oder keinen Einbauplatz findet. Nur die Aktivierungsenergien der dotierten Paramelaconitphase zwischen 145 und 165 meV liegen leicht niedriger gegenüber dem undotierten Fall. Der hochstöchiometrische Anfangsbereich des CuO erreicht die höchsten Aktivierungsenergien dieser Serie mit 230 meV. Danach erfolgt ein rapider Abfall auf 130 meV zum Ende der Probenreihe, während bei den undotierten Filmen der Wert von 290 meV für den hochstöchiometrischen Bereich erreicht wurde. Aufgrund der Aktivierungsenergie-differenz kann hier davon ausgegangen werden, dass der Stickstoff weiterhin als Akzeptor in der CuO -Phase wirkt, neben den Kupferleerstellen, deren Aktivierungsenergien größer sind. Der Stickstoff hat somit einen extremen Einfluss auf die Transporteigenschaften der beiden stabilen Hauptphasen Cu_2O und CuO , während die Zwischenbereiche und die metastabile Paramelaconitphase kaum beeinträchtigt werden.

In Abbildung 5.16 sind die wichtigsten elektrischen Parameter in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während der Herstellung der einzelnen Dünnschichten auf Saphirsubstrat dargestellt. In Abb. 5.16 a) sind die Seebeck-Koeffizienten S der einzelnen Proben abgebildet. Alle Seebeck-Koeffizienten zeigen eine p -Leitfähigkeit (Lochleitung). Abgesehen von dem eingebauten molekularen Stickstoff wird der Einbau auf Sauerstoffplätzen im Gitter als möglicher Grund der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 5.16 b)) und Veränderung aller anderen elektrischen Parameter

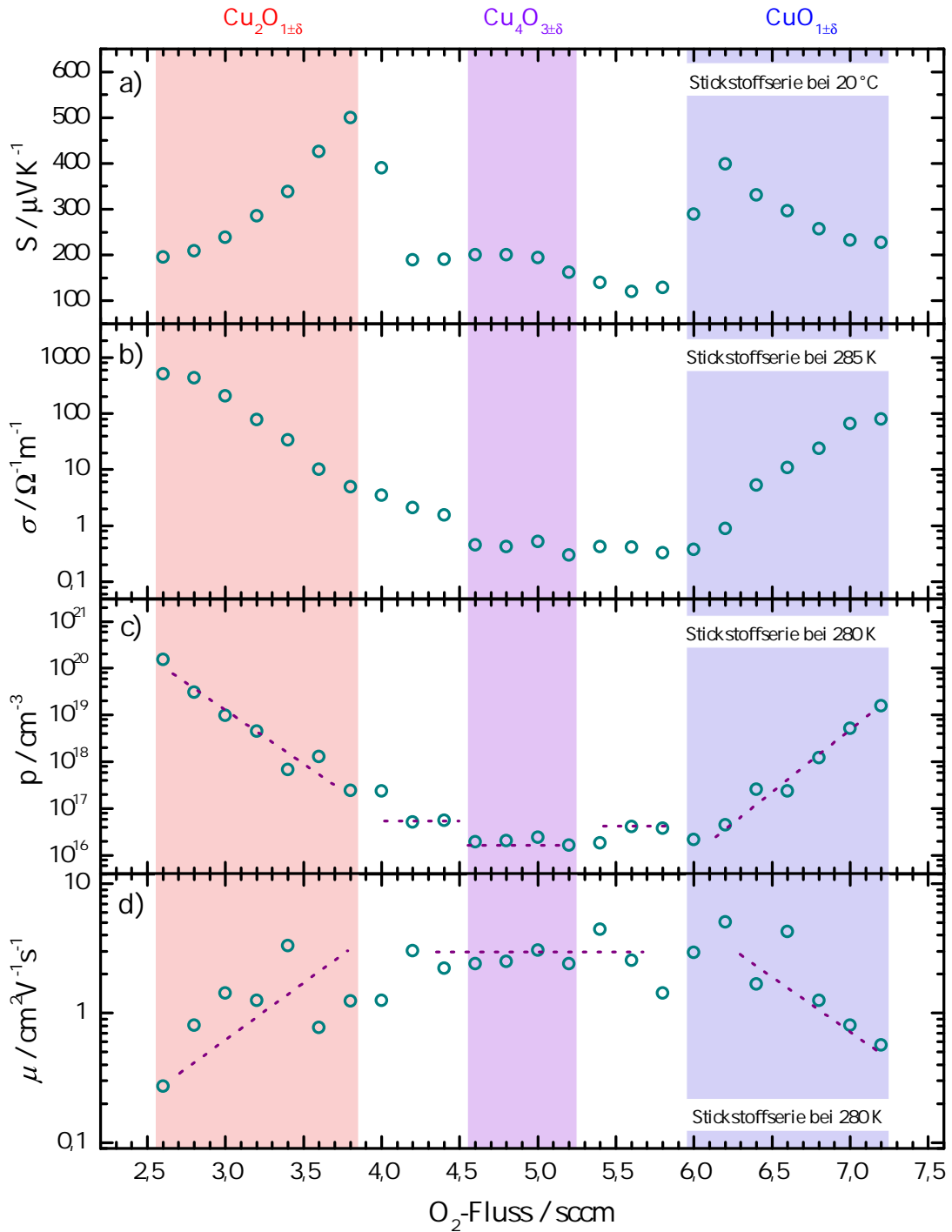


Abbildung 5.16: Elektrische Parameter der Stickstoff-dotierten Kupferoxidserie auf Saphirsubstrat in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses, welcher während der Abscheidung verwendet wurde: a) Seebeck-Koeffizient S , b) elektrische Leitfähigkeit σ , c) Ladungsträgerkonzentration p und d) Ladungsträgerbeweglichkeit μ . Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.

herangezogen. In Allgemeinen folgen die elektrischen Leitfähigkeiten der undotierten und dotierten Kupferoxide dem Verhalten der Ladungsträgerkonzentration, welche wiederum von der Aktivierungsenergie abhängt. Während die undotierten Filme aufgrund der intrinsischen Kupferfehlstellen dem Verhalten der Stöchiometrie folgen, dominiert der extrinsische Defekt die Stickstoffserie. In Abb. 5.16 c) und d) sind die Verläufe der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit gegen den Sauerstofffluss aufgetragen.

Anders als bei den undotierten Serien fängt der Seebeck-Koeffizient bei kleinen O_2 -Flüssen (2,6 sccm) mit moderaten Werten von ca. $200 \mu\text{VK}^{-1}$ an. Dieser Bereich besitzt die höchste Stickstoffkonzentration und damit eine hohe Ladungskonzentration, wodurch die elektrische Leitfähigkeit σ der Filme einen hohen Wert aufweist, sodass der Seebeck-Koeffizient im Vergleich zu dem undotierten Cu_2O geringer ausfällt, jedoch vergleichbar mit den gängigen thermoelektrischen Materialien bleibt. Mit der Erhöhung des Sauerstoffflusses wird der Stickstoffgehalt im Inneren der Prozesskammer verdünnt, und somit besetzen mehr Sauerstoffatome die regulären Plätze im kubischen Cu_2O -Gitter. Dadurch ähnelt die chemische Zusammensetzung mehr dem hochstöchiometrischen Cu_2O wodurch wiederum der Seebeck-Koeffizient zum Ende der Cupritphase Parabel-förmig auf ca. $500 \mu\text{VK}^{-1}$ ansteigt. Somit beträgt dieser Wert nur die Hälfte des höchsten Wertes des undotierten Cu_2O Pendants. Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit in der Cu_2O -Phase ist nicht vergleichbar mit dem der undotierten Serien, was wiederum auf den Einbau von Stickstoff auf Sauerstoffplatz hindeutet. Die Ladungsträgerkonzentration p verläuft proportional zur elektrischen Leitfähigkeit, während die Aktivierungsenergie E_a (Abb. 5.15) sich im wesentlichen gegenläufig dazu verhält. Bei kleineren Aktivierungsenergien werden viele Lochladungsträger angeregt, wodurch die Leitfähigkeit deutlich gegenüber den undotierten Proben auf $509 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 2,6 sccm steigt. Die dazugehörige Ladungsträgerkonzentration beträgt $1,5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ und ist somit ebenfalls ein Vielfaches gegenüber undotierten Cupriten. Mit der Reduzierung der Stickstoffkonzentration schrumpft das Defektband und die Aktivierungsenergie steigt. Dadurch werden weniger Ladungsträger in das Valenzband angeregt und die Ladungsträgerkonzentration sinkt zum Ende der reinen Cu_2O -Phase auf $2,4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, während σ auf ca. $5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ abfällt. Dieser Trend zieht sich über die Zwischenphase bis in die Paramelaconitphase hinein.

An vergleichbaren Proben wurde mit SIMS (engl: secondary ion mass spectroscopy) die N-Konzentration bestimmt. Für die Probe mit einem O_2 -Fluss von 2,9 sccm wurde der Konzentrationswert von $(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ermittelt³. Die Ladungsträgerkonzentration p der hier verwendeten Serie bei 2,8 sccm beträgt $3,1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ und sinkt bei der darauffolgenden Probe auf den Wert bei $9,7 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Der Mittelwert liegt somit bei ca. $2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Somit scheint nur jedes zehnte eingebaute Stickstoffatom ein Loch zum Ladungstransport beizutragen. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Abschätzung über den auf den Sauerstoffplatz eingebauten Stickstoff von 10% für den Cu_2O -Phasenbereich [174].

Der Verlauf der Beweglichkeit weist ein antiproportionales Verhalten zu der Ladungsträgerkonzentration und der elektrischer Leitfähigkeit auf. Aufgrund der geringen Beweglichkeit der Defektelektronen streuen die Messwerte, jedoch zeigen diese einen

³Die aus Transmissionsmessungen ermittelte Bandlücke beträgt 2,1723 eV und ist somit vergleichbar mit dem Wert des Cu_2O .

deutlicheren Trend als diejenigen der undotierten Saphirserie. Der Stickstoff-reiche Cu_2O -Bereich weist aufgrund der vielen Ladungsträger die geringste Beweglichkeit von ca. $0,3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf. Mit der Erhöhung des Sauerstoffes verzehnfacht sich der Wert auf ca. $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und ist somit vergleichbar zu dem undotierten Cu_2O .

Sobald der Zwischenbereich zwischen Cuprit und Paramelaconit beginnt, fällt der Seebeck-Koeffizient rapide auf ca. $190 \mu\text{VK}^{-1}$ ab. Dieser Wert steigt nur leicht innerhalb der Paramelaconitphase auf ca. $200 \mu\text{VK}^{-1}$. Die dazugehörige Ladungsträgerkonzentration liegt bei ca. $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und ist nur noch eine Größenordnung höher gegenüber der undotierten Saphirserie, während die elektrische Leitfähigkeit von $0,5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ nahe zu den undotierten Werten liegt. Somit zeigt sich, dass die metastabile Paramelaconitphase kein besonders gutes thermoelektrisches Material darstellt. Der Wert der Beweglichkeit stagniert hingegen über die Zwischenbereiche und die metastabile Paramelaconitphase bis in den hochstöchiometrischen CuO -Bereich, sowie auch die elektrische Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration.

Im Flussbereich der Paramelaconitphase findet der Angleich beider Reaktivgasflüsse in der Prozesskammer statt, somit überwiegt der Sauerstofffluss im nachfolgenden Übergangsbereich zum CuO und die intrinsische Kupferleerstellenbildung gewinnt an Einfluss auf die Parameter. Im Übergangsbereich beträgt der Seebeck-Koeffizient $120 \mu\text{VK}^{-1}$. Die dazugehörige elektrische Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration steigen leicht, jedoch weisen die Proben der undotierten Serien geringfügig bessere Werte im Übergangsbereich zum CuO auf. Damit ist klar, dass der Akzeptor im Zwischenbereich weniger Einfluss auf die elektrischen Parameter hat, und die intrinsischen Defekte mit der relativen Zunahme an Sauerstoff die Eigenschaften dominieren. An dieser Stelle kann sogar davon ausgegangen werden, dass sowohl die metastabile Phase als auch der Übergangsbereich den Stickstoff anders aufnehmen bzw. die Ladungsträger stärker gebunden werden oder nur ein geringer Stickstoffanteil eingebaut wird, was eher der Fall sein dürfte.

Mit der Ausbildung der Tenoritphase steigt der Koeffizient rasch auf ca. $400 \mu\text{VK}^{-1}$ an und ist somit fast vergleichbar mit den Werten der undotierten Serie. Dass Stickstoff vorhanden ist, zeigt die niedrige Aktivierungsenergie in diesem Bereich. Mit der Ausbildung der CuO -Phase dominiert somit wieder der Stickstoff-Akzeptor. Mit der Erhöhung des O_2 -Flusses sinkt der Seebeck-Koeffizient auf ca. $230 \mu\text{VK}^{-1}$ bei $7,2 \text{ sccm}$ ab. Erst mit der Erhöhung des Sauerstoffflusses innerhalb der CuO -Phase erfolgt eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration auf $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und der elektrischen Leitfähigkeit auf $80 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ bei $7,2 \text{ sccm}$. Da diese Werte jedoch ein Vielfaches der Werte der undotierten Proben betragen, muss hier wieder der Stickstoffakzeptor eine wichtige Rolle spielen trotz der geringen relativen Konzentration. In der Tenoritphase erfolgt mit der Erhöhung des O_2 -Flusses ein Absinken der gemessenen Beweglichkeit auf $0,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $7,2 \text{ sccm}$.

Im Vergleich zu den undotierten Serien erfährt das Cu_2O aufgrund des relativ hohen Anteils an Stickstoff die größte Erniedrigung des Seebeck-Koeffizienten, gefolgt von dem CuO mit nur einer geringen Reduzierung, abhängig vom relativem Stickstoffanteil. Die Änderung der Aktivierungsenergien der Cuprit- und der Tenorit-Phasen korrelieren mit den Änderungen des Seebeck-Koeffizienten, während sich die elektrische Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration dazu gegenläufig verhalten.

In Abbildung 5.17 sind neben der gemessenen senkrechten Komponente der Wärmeleitfähigkeit (Abb 5.17 b)) auch die beiden berechneten thermoelektrischen Parameter

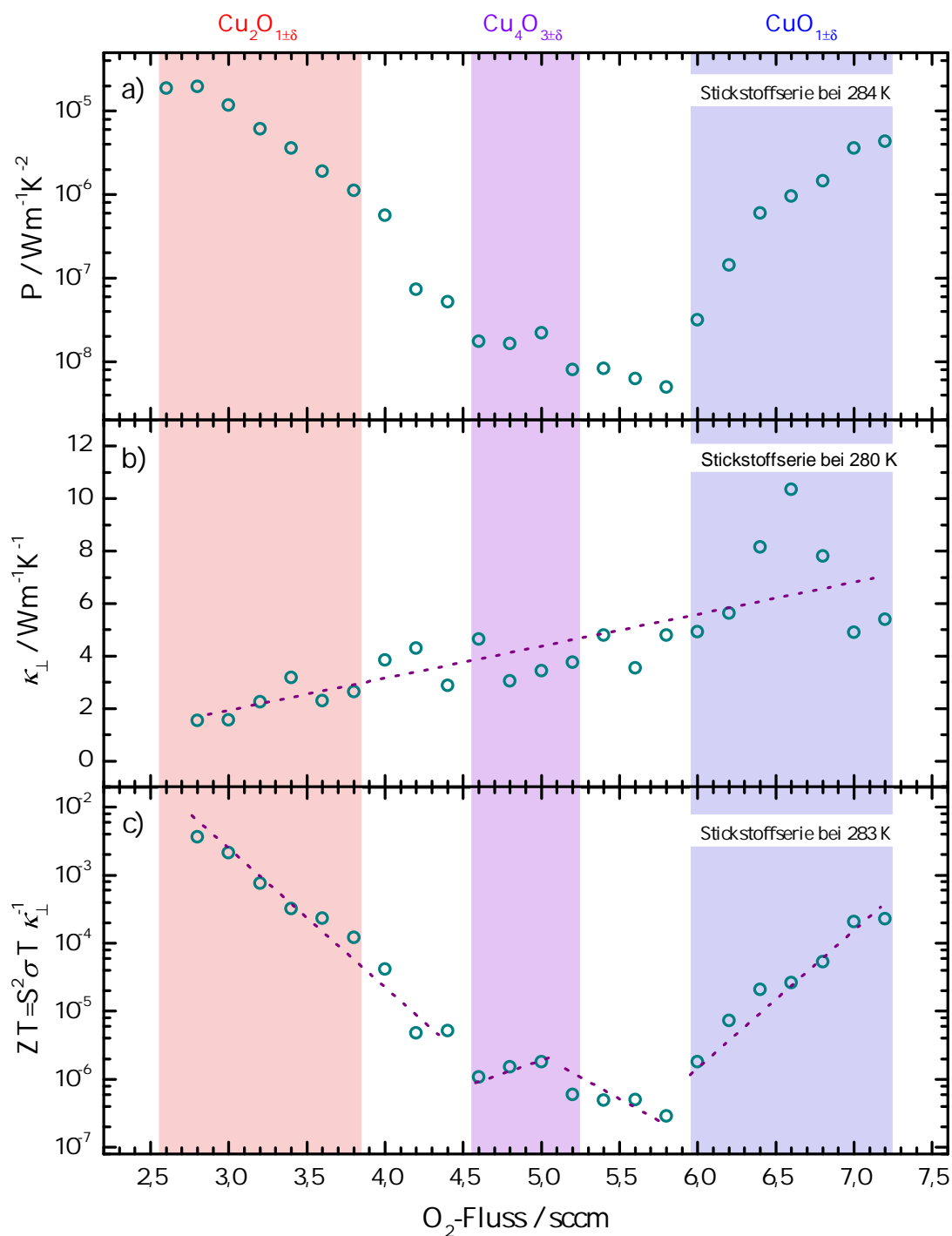


Abbildung 5.17: a) Leistungsfaktor P der Stickstoff-dotierten (5 sccm) Kupferoxidserie auf Saphirsubstrat in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses, welcher während der Abscheidung verwendet wurde. b) Die gemessene senkrechte Komponente der thermischen Leitfähigkeiten κ und c) der berechnete Gütefaktor ZT der vermessenen Filme.

Leistungsfaktor $P = S^2 \cdot \sigma$ und der Gütefaktor $ZT = P \cdot T/\kappa$ in Abhängigkeit des O_2 -Reaktivgasflusses aufgetragen. In Abb. 5.17 a) zeigt der Trend des Leistungsfaktors eine starke Dominanz der elektrischen Leitfähigkeit. Trotz des steigenden Charakters des Seebeck-Koeffizienten dominiert das über Größenordnungen sinkende Verhalten von σ . Der Wert des Leistungsfaktors beginnt bei $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ für die Probe bei 2,8 sccm und sinkt zum Ende der Cu_2O -Phase auf ca. $1 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Damit wurde eine Verbesserung über zwei Größenordnungen im Vergleich zu dem undotierten Cu_2O bewirkt. Der geringe Einfluss des Stickstoffs in den Zwischenbereichen spiegelt sich auch hier wieder. Der Wert des ersten Zwischenbereichs liegt mit ca. $6 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ geringfügig höher als der der Saphirserie, während der Leistungswert in dem zweiten Zwischenbereich um eine Größenordnung kleiner mit ca. $6 \cdot 10^{-9} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ist. Der geringe Einfluss des Stickstoffs auf die metastabile Phase bewirkt nur einen um fast zwei Größenordnung gesteigerten Leistungsfaktor von ca. $2 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Der Anfangswert von ca. $3 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ der CuO -Phase liegt in der gleichen Größenordnung wie der Wert der undotierte Saphirserie, die Steigerung zum Ende der Serie geschieht jedoch über eine Größenordnung hinweg auf $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ im Vergleich zu der Saphirserie. Das Verhalten der Leistungsfaktoren der Stickstoffserie ist vergleichbar mit dem der Kehrwerte der Aktivierungsenergien.

In Abb. 5.17 b) ist die (senkrechte) thermische Leitfähigkeit dieser Serie aufgetragen. An dem Verlauf können keine Phaseneinflüsse beobachtet werden. Der Trend der Werte hat ein aufsteigendes Verhalten mit steigendem Sauerstoffanteil bzw. sinkendem Stickstoffanteil in der Prozesskammer. Wie auch bei der nominell undotierten Saphirserie liegen nahezu alle Werte im einstelligen Bereich. Eine Zunahme aufgrund der erhöhten Ladungsträgerkonzentrationen wurde nicht festgestellt. Die Werte der Cu_2O -Phase steigen von 1,5 bis $2,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und liegen somit fast um einen Faktor zwei niedriger als im undotierten Fall. Die niedrigere Wärmeleitung bei größter Stickstoffkonzentration hängt mit der erhöhten Streuung an Fremdatomen im Cu_2O -Gitter zusammen. Mit der Zunahme des Sauerstoffs steigt die thermische Leitfähigkeit in der mittleren Phase auf Werte von $3\text{-}4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ebenfalls nur halb so hoch wie bei der undotierten Saphirserie. Die Zwischenbereiche beider Serien liegen jedoch nah beieinander, was ebenfalls den geringen Einbau des Stickstoffs bzw. dessen geringen Einfluss auf die Eigenschaften andeutet. Die CuO -Phase beginnt bei ca. $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und endet ebenfalls bei diesem Wert, während die Werte des undotierten CuO auf Saphir ebenfalls höher liegen. Innerhalb der Stickstoff-dotierten CuO -Phase tritt eine Anomalie zwischen 6,4 und 6,8 sccm auf. Die thermische Leitfähigkeit erhöht sich auf den Wert $10,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Die Vermutung liegt nahe, dass der Beitrag der Elektronen zum Wärmetransport bis 6,6 sccm ansteigt und darüber hinaus der Einbau des Sauerstoffs auf Zwischengitterplätzen im CuO -Gitter der Wert durch Streuung wieder erniedrigt.

Abb. 5.17 c) zeigt den berechneten Gütefaktor ZT aller Proben. Wie erwartet, dominiert der Leistungsfaktor den Verlauf, da die thermische Leitfähigkeit eine geringe Variation aufweist. Der beste hier gefundene Wert liegt im Stickstoff-reichen Cu_2O -Bereich mit $3,6 \cdot 10^{-3}$, welcher das tausendfache der Werte der undotierten Serie entspricht. Dieses Verhältnis korreliert mit der Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit. Mit der Abnahme der durch den Stickstoff entstandenen Ladungsträger sinkt der Gütefaktor um eine Größenordnung auf $1,2 \cdot 10^{-4}$ zum Ende der Cu_2O -Phase. Während die elektrische Leitfähigkeit in diesem Bereich um den Faktor 100 sinkt, stabilisiert der

quadratische Beitrag des Seebeck-Koeffizienten den Abfall des Gütefaktors. Im nachfolgendem Zwischenbereich fällt der Gütefaktor zum Ende hin auf ca. $5 \cdot 10^{-6}$ und ist damit nur eine Größenordnung höher als im undotiertem Fall. Im metastabilen Bereich stagniert der Wert um ca. $1,5 \cdot 10^{-6}$. Trotz des geringen Einflusses des Stickstoffs, liegt der Gütefaktor zwei Größenordnungen höher gegenüber der undotierten Saphirserie. Im Zwischenbereich zum Tenorit fällt der Wert weiter auf ca. $5 \cdot 10^{-7}$. Dieser Wert liegt leicht unterhalb des undotierten Falls, jedoch in der gleichen Größenordnung. Mit dem Beginn der stöchiometrischen CuO-Phase steigt der Verlauf des Gütefaktors wieder parallel zum Leistungsfaktor mit dem Wechsel der dominierenden Parameter S^2 und σ von $1,8 \cdot 10^{-6}$ um zwei Größenordnungen auf $2,3 \cdot 10^{-4}$, während die undotierte Serie auch für höhere O_2 -Flüsse nur im Bereich von 10^{-6} verharrt. Die Verläufe dieser Serie deuten eine mögliche Steigerung des Gütefaktors über die verwendeten Grenzflüsse hinweg an. Das Stickstoff-dotierte Cu_xO -Phasensystem, insbesondere die stabilen Phasen Cu_2O und CuO , besitzen Potential als TE-Materialien.

In Abbildung 5.18 ist die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Parameter einiger ausgewählter Proben abgebildet. Die ausgewählten Sauerstoffflüsse repräsentieren die drei Phasen- und zwei Zwischenbereiche, wobei zusätzlich der Stickstoff-reiche Bereich des Cu_2O und der sauerstoffreiche Bereich des CuO aufgetragen sind. In Abb. 5.18 a) sind die temperaturabhängigen Verläufe der Seebeck-Koeffizienten der einzelnen Proben abgebildet. Hier dominieren die beiden Hauptphasen mit ihren hohen Werten bei ca. 500 und 400 μVK^{-1} . Zwischen 200 und 250 μVK^{-1} folgen die hochdotierten ausgedehnten Ausläufe dieser beiden Phasen samt der metastabilen Phase. Dicht darunter folgen auch weiterhin die Verläufe der Proben in den Zwischenbereichen mit ca. 130 und 200 μVK^{-1} , jedoch tauschen beide aufgrund des relativen Verhältnisses des Stickstoffflusses die Position gegenüber den undotierten Zwischenbereichen. Während die Seebeck-Koeffizienten des Paramelaconits und der Zwischenbereiche zu höheren Werten verbessert wurden, wurden die Seebeck-Koeffizienten der Hauptphasen mit dem Stickstoffeinbau verschlechtert. Während die Seebeck-Verläufe der undotierten Serie linear verliefen, zeigt sich hier ein abfallendes Verhalten zu tiefen Temperaturen. Das Abfallen hängt mit der Erniedrigung des elektrochemischen Potentials, bzw. mit der Abnahme der Ladungsträger und der damit folgendem Verschieben der Fermi-Energie weg von dem Valenzband zusammen. Aufgrund der Relation $\epsilon_F - \epsilon_V$ in Gleichung 2.23, welche die größere Änderung erfährt als die Temperaturerniedrigung im Nenner, sinkt der Seebeck-Koeffizient mit der Abnahme der Temperatur. Mit der relativen Abnahme des Stickstoffs ändert sich auch die Steigung der Verläufe. Das Verhalten der Seebeck-Koeffizienten der CuO-Phase zeigt mit sinkender Temperatur nahezu temperaturunabhängiges Verhalten und ist damit ähnlich zu dem Verlauf $S(T)$ des undotierten CuO.

Der temperaturabhängige Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abb. 5.18 b) deutet auf das Verhalten eines Halbleiters hin. Fast alle hier abgebildeten Proben konnten über den dargestellten Bereich gemessen werden, nur die hochohmigen nicht. Die temperaturabhängigen Verläufe der Proben der Zwischenbereiche besitzen in etwa den gleichen Verlauf und ändern sich kaum in ihrer Position gegenüber dem undotierten Fall. Die Position der Hauptphasen, der ausgedehnten Phase des CuO und der Phase des Cu_2O sind bezüglich der Reihenfolge untereinander identisch zu der undotierten Serie. Aufgrund der teilweise extrem höheren Ladungsträgerkonzentration sind die Leitfähigkeitskurven jedoch teilweise über die der Zwischenbereiche verschoben.

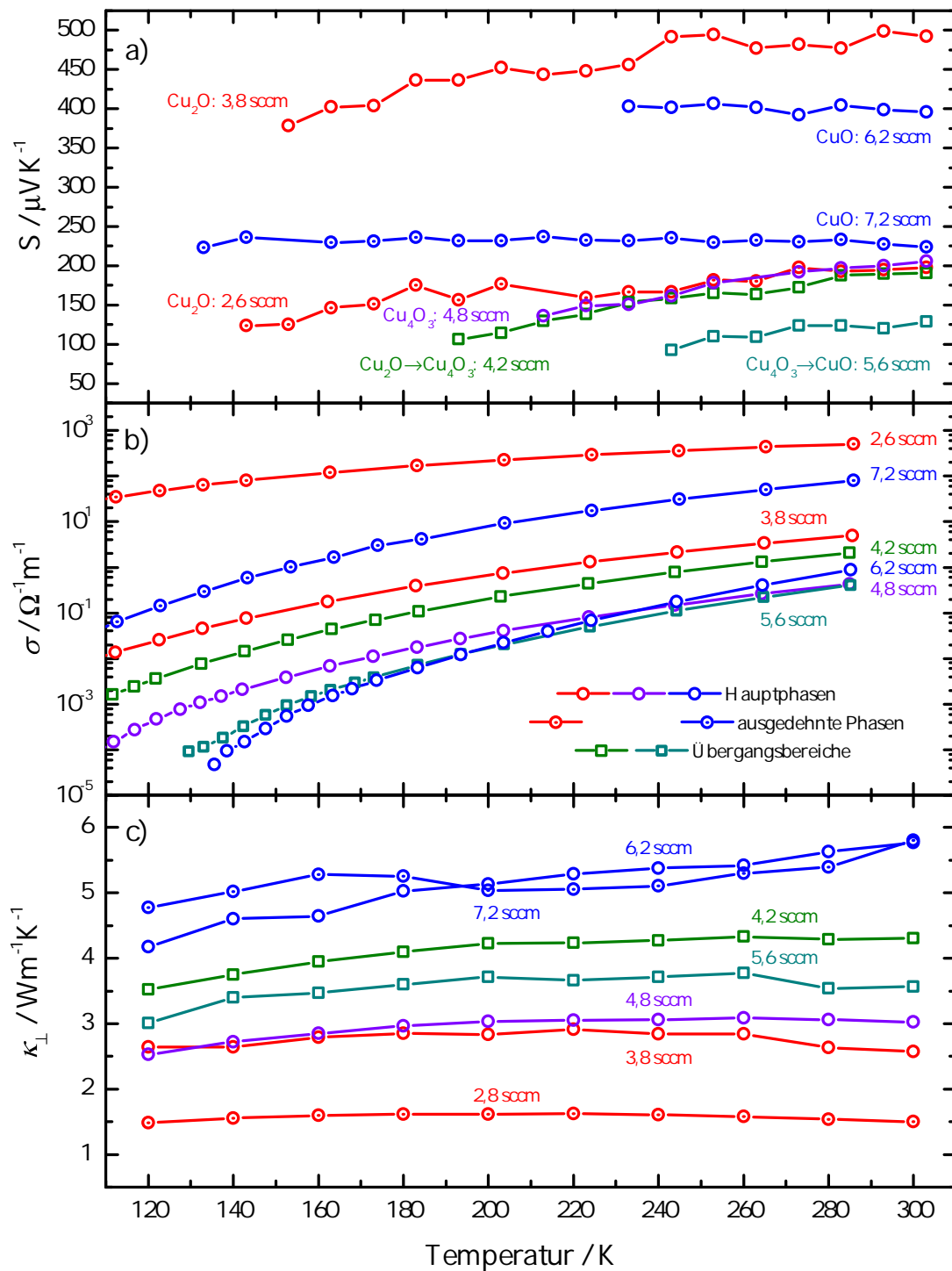


Abbildung 5.18: Thermoelektrische Parameter einiger ausgewählter Proben der Stickstoff-dotierten (5 sccm) Kupferoxidserie auf dem Saphirsubstrat in Abhängigkeit der Temperatur: a) Seebeck-Koeffizient, b) elektrische Leitfähigkeit und c) thermische Leitfähigkeit.

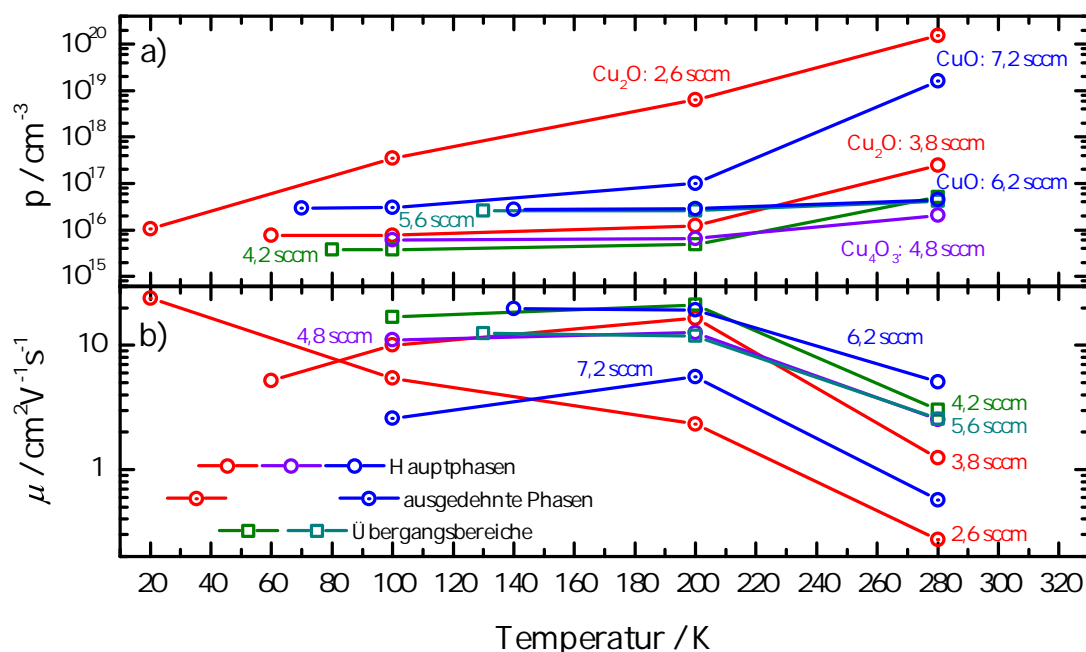


Abbildung 5.19: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Parameter einiger ausgewählter Proben der Stickstoff-dotierten (5 sccm) Kupferoxidserie auf dem Saphirsubstrat: a) Ladungsträgerkonzentration und b) Ladungsträgerbeweglichkeit.

Während im undotierten Fall die Werte der Zwischenphasen die beste elektrische Leitfähigkeit besaßen, zeigen diese in dem Stickstoff-dotierten Fall die niedrigste Leitfähigkeit, neben der Paramelaconitphase.

In Abb. 5.18 c) sind die thermischen Leitfähigkeiten aufgetragen. Während im undotierten Fall eine Steigungsänderung $\kappa(T)$ von negativ nach positiv beobachtet wurde, findet sich hier erst ein lineares Verhalten und anschließend eine positive Steigung der Verläufe mit der Zunahme des Sauerstoffs. Die Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die der undotierten Cu_xO -Saphirserie, jedoch insgesamt um 1 bis $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ niedriger. Das mit dem Sauerstofffluss linear aufsteigende Verhalten spiegelt sich hier in der Reihenfolge nieder.

In Abbildung 5.19 sind die Temperaturabhängigkeiten der Ladungsträgerkonzentration p (Abb. 5.19 a)) und die der dazugehörigen Beweglichkeiten μ (Abb. 5.19 b)) abgebildet. Allgemein ähneln die Befunde dem undotierten Fall. Mit der Abnahme der Temperatur folgt eine Ladungsträgererniedrigung und zugleich die Verbesserung der Beweglichkeit ($n \propto 1/\mu$). Aufgrund des geringen Einflusses des Stickstoffs auf die Zwischenphasen, wird hier eine ähnliche Lage und Abnahme mit sinkender Temperatur wie im undotierten Fall beobachtet. Wie auch anhand der elektrischen Leitfähigkeit zu sehen, zeigen die Temperaturverläufe der Ladungsträgerkonzentrationen der Zwischenphasen die niedrigen Werte, während die beiden ausgedehnten stabilen Phasen die höchsten Werte erreichen. Während der ausgedehnte Cu_2O -Bereich zu tieferen Temperaturen weiterhin eine relativ hohe Ladungsträgerdichte aufweist, begründet mit der niedrigen Aktivierungsenergie, erreichen die meisten anderen Proben ab 200 K eine Sättigung. Die hochstöchiometrische CuO Probe und die Proben aus dem

Zwischenbereich davor weisen kaum eine Variation auf, da diese die höchsten Aktivierungsenergien besitzen und sich somit bereits in ihrem Sättigungsbereich befinden. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten der Stickstoff-dotierten Cu_xO -Proben weisen ähnliche Werte auf wie die gemessenen Werte im undotierten Fall. Die Verläufe verschieben sich jedoch in ihrer Lage zu einander entsprechend dem Werteverlauf in Abb. 5.16 d). Die temperaturabhängigen Verläufe für die dargestellten Proben zeigen ein Abfallen zu hohen Temperaturen, vergleichbar zu dem reziproken Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit und der Ladungsträgerkonzentration.

Zusammenfassend kann hier die Aussage getroffen werden, dass die Dotierung von Cu_xO mit Stickstoff einen enormen Einfluss auf die elektrischen Parameter hat, jedoch die Beweglichkeit nahezu unbeeinträchtigt bleibt. Am meisten werden die Phasen Cu_2O und CuO beeinflusst, während Proben im Bereich dazwischen gering oder kaum Veränderungen erfahren. Dieses Verhalten spiegelt sich deutlich in den Parametern p , μ und σ wider, welche nicht mehr der Stöchiometrie folgen. Die Seebeckkoeffizienten der Hauptphasen zeigen weiterhin ein stöchiometrieabhängiges Verhalten und werden nur leicht beeinflusst, während die thermische Leitfähigkeit ein mit dem Sauerstofffluss lineares Verhalten entwickelt. Die Erniedrigung von κ hängt mit dem Streumechanismus der Phononen am eingebauten Stickstoff zusammen. Die resultierenden Leistungen und Gütefaktoren sind über Größenordnungen gesteigert und bieten über die Flussgrenzen dieser Serie ein hohes Potential. Die Dotierung mit weiteren bzw. den einzelnen Phasen entsprechenden Stickstoffflüssen und Variation der Wachstumstemperatur könnten diese Materialklasse zu für die Thermoelektrik interessanten Werten bringen. Hier sei nochmal erwähnt, dass aufgrund der Korngrenzen bzw. des kolumnaren Wachstums die thermische Leitfähigkeit entlang der Schicht etwas niedriger sein muss. Dadurch könnte der reale ZT -Wert dieser Serie etwas höher liegen, vielleicht sogar nahe der Größenordnung 10^{-2} für das Cu_2O bei Raumtemperatur. Für Lithium-dotiertes CuO wurden ZT -Werte von 0,03 bei 1246 K gemessen [52]. Yoshida *et al.* fanden ähnliche Werte für den Gütefaktor bei Raumtemperatur, wie hier ermittelt. Somit kann hier die Vermutung aufgestellt werden, dass das hier untersuchte Stickstoff-dotierte System ebenfalls eine temperaturabhängige Erhöhung zu vergleichbaren Werten erfahren könnte. Der beste Gütefaktor der Stickstoffserie findet sich im Cu_2O -Bereich. Ausgehend von gleichem temperaturabhängigen Verhalten des Gütefaktors, könnte der ZT -Wert von Yoshida *et al.* vielleicht bei ca. 600 K erreicht werden, bevor sich das Material zersetzt.

5.3 Zinkoxisulfide $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

In folgendem Abschnitt werden Ergebnisse der Untersuchungen am Materialsystem Zinkoxisulfid behandelt. Diese Ergebnisse wurden zum Teil bereits in der Master-Thesis von Florian Gather [84], in der Dissertation von Achim Kronenberger [156] und in einer Publikation [54] diskutiert. Ein großes Interesse liegt hier darin, die thermoelektrischen Eigenschaften der Mischphase $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ mittels der Komposition x einzustellen. Die untersuchten Serien wurden mittels RF-Kathodenzerstäubung bei 350°C und 750°C auf Saphirsubstraten abgeschieden. Die hier betrachteten Filme können in drei Serien eingeteilt werden: Die nominell undotierte Zinkoxisulfidserie, die dotierte Serie hergestellt mit zusätzlich konstantem Wasserstofffluss und die

mittels Schwefelwasserstoff abgeschiedene Serie. Für die nominell undotierte und die mit konstantem Wasserstofffluss hergestellte Serie wurde ein Zinksulfidtarget und Sauerstoff als Reaktivgas verwendet. Die mittels H₂S-hergestellten undotierten Dünnschichten wurden von einem Zinkoxidtarget abgeschieden.

5.3.1 Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an ZnO_{1-x}S_x

Die Qualität der Schichten der ZnO_{1-x}S_x-Serien wurde mit dem XRD-Verfahren untersucht und dabei auch der Schwefelanteil x bestimmt. Abbildung 5.20 zeigt die Diffraktogramme der abgeschiedenen ZnO- und ZnS-Dünnschichten. Aus den Diffraktogrammen ist zu erkennen, dass alle Dünnschichten eine hexagonale Kristallstruktur aufweisen. Während ZnO üblicherweise in dieser Struktur vorliegt, gibt das Saphirsubstrat dem ZnS-Dünnschicht diese Kristallstruktur vor. Durch den Fluss des entsprechenden Reaktivgases kann das ternäre Mischsystem Zinkoxisulfid ZnO_{1-x}S_x ebenfalls in hexagonaler Kristallstruktur abgeschieden werden. Dabei baut sich Schwefel auf Sauerstoffgitterplätzen in das Wurtzitgitter ein. Allgemein kann eine Verschiebung des (002)-Reflexes mit der Variation des jeweiligen Reaktivgasflusses beobachtet werden. Die (002)-Reflexe der binären hexagonalen Referenzverbindungen ZnS ($2\Theta = 28,5^\circ$) und ZnO ($2\Theta = 34,4^\circ$) bilden dabei die Grenzen für das Verhalten der konzentrationsabhängig schiebenden Reflexe des ternären Mischsystems ZnO_{1-x}S_x. Unter Zuhilfenahme der einzelnen, mittels Gauß-Anpassungen bestimmten Reflexpositionen, der Vegardschen Regel [177] und Braggschen Gesetz [85] kann der Schwefelanteil x nach der Gleichung 5.1 berechnet werden. Aufgrund von möglichen Verspannungen der Kristallgitter bzw. mit der Herstellungsmethode verbundene, bekannte Abweichungen der Reflexe von Literaturwerten sind stets gewisse Fehler bei der Bestimmung anzunehmen.

$$x = \frac{\sin \Theta_{\text{ZnS}}(\sin \Theta_{\text{Gemessen}} - \sin \Theta_{\text{ZnO}})}{\sin \Theta_{\text{Gemessen}}(\sin \Theta_{\text{ZnS}} - \sin \Theta_{\text{ZnO}})} \quad (5.1)$$

In Abb. 5.20 a) sind die Diffraktogramme der mittels ZnS-Target abgeschiedenen undotierten Serie übereinander mit aufsteigendem Sauerstofffluss abgebildet. Wie zu erkennen, weicht die Position des (002)-Reflexes bereits für die Probe bei 0 sccm O₂-Fluss vom Literaturwert ab. Mit steigendem O₂-Fluss schieben die Reflexe zu höheren Positionen, wo der Verlauf ab einem Fluss von 8 sccm bei $2\Theta \approx 34,2^\circ$ leicht unterhalb des (002)-Reflexes von ZnO konvergiert. Die ersten drei Proben des Mischsystems (1,5-2,5 sccm), von der Schwefelseite kommend, deuten aufgrund der Aufweitung bzw. rechten Schulter des Hauptpeaks auf eine zweite kristalline Phase (Zinkblendestruktur), eine separate Phase mit anderen Schwefelkonzentrationen [84] oder weitere verzerrte Reflexpositionen hin. Im mittleren Kompositionsbereich kann fast amorphes Verhalten beobachtet werden. Somit kann hier abgeleitet werden, dass bei gleichen Anteilen der Anionen O und S das Gitter stark verzerrt wird und somit die Atome über geringe Fernordnung verfügen. Ab einem O₂-Fluss von 4 sccm treten wieder scharfe Reflexe auf. Besonders nahe der ZnO-Seite sind weitere Reflexe in dem beobachteten Winkelbereich zu erkennen, welche dem ZnO zugeordnet werden können.

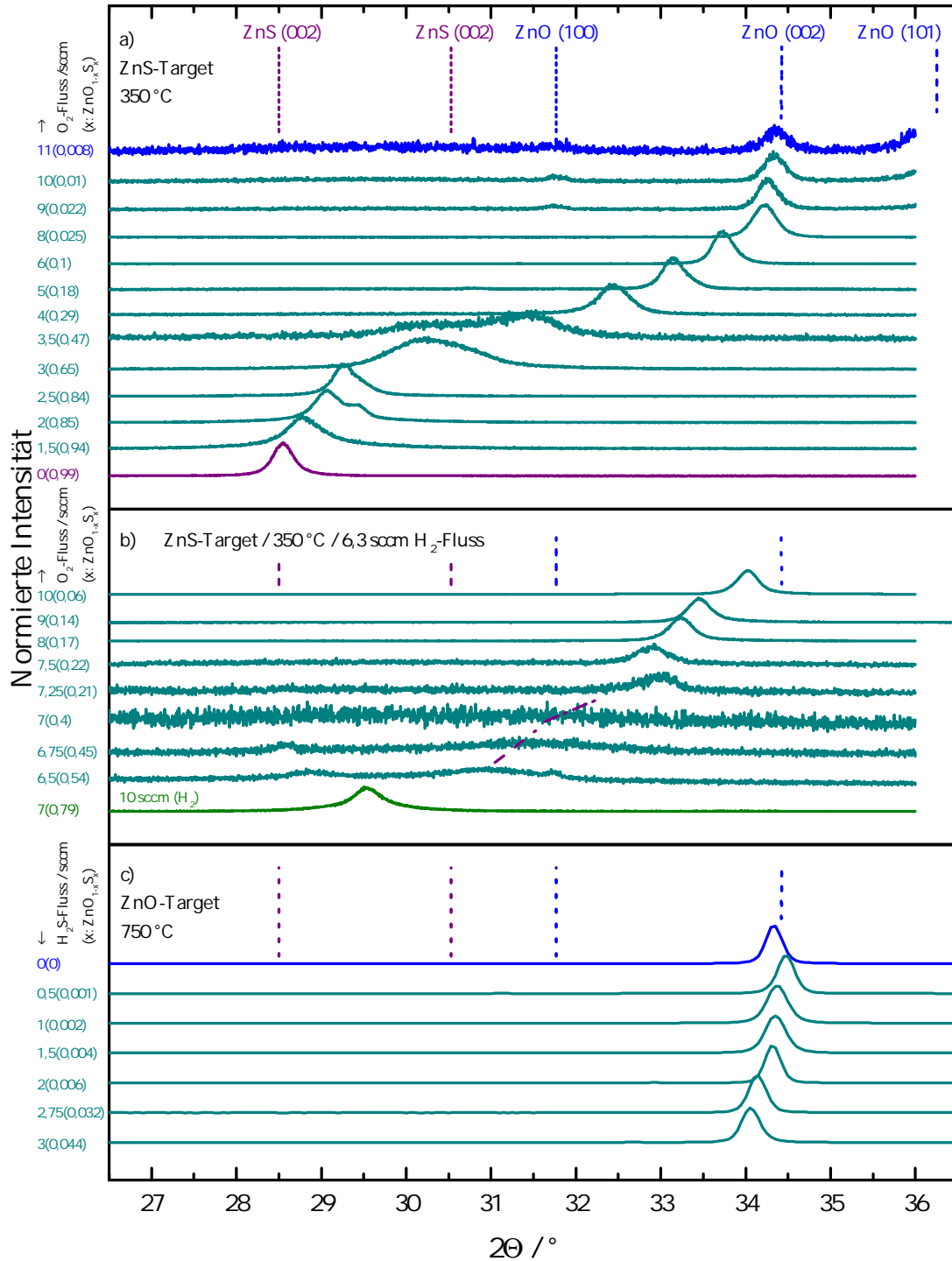


Abbildung 5.20: Normierte Diffraktogramme der Zinkoxisulfidserien $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$: a) und b) bei 350 °C von einem ZnS-Target abgeschiedene Schichten. Bei beiden Serien wurde O₂-Reaktivgas verwendet, um die Komposition x einzustellen. Bei der zweiten Serie (b)) erfolgte die Dotierung mittels einem konstanten H₂-Fluss. c) bei 750 °C von einem ZnO-Target abgeschiedene Serie mit H₂S als Reaktivgas.

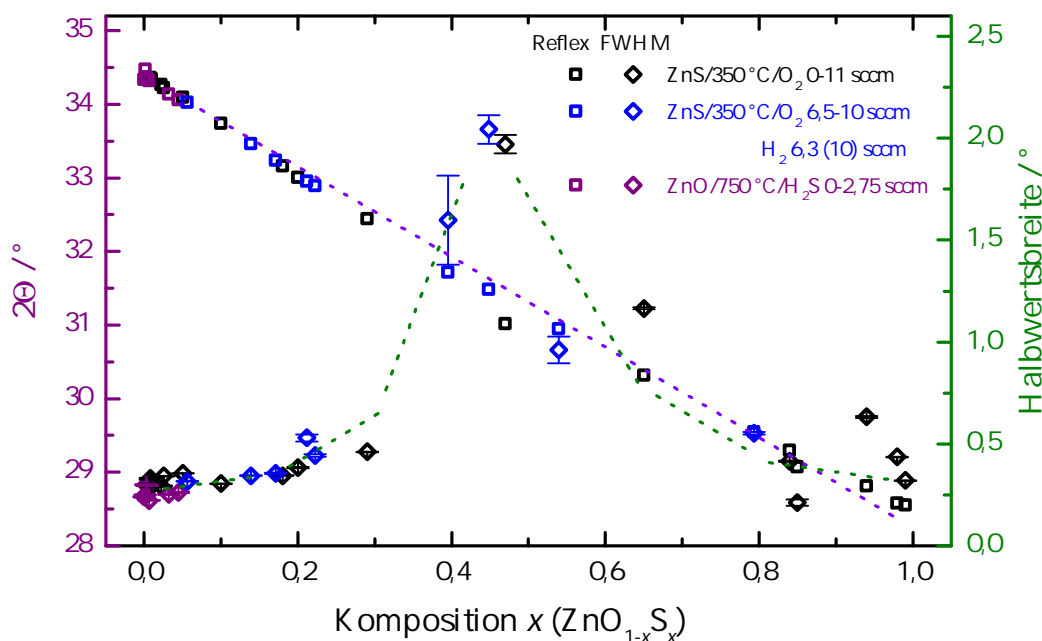


Abbildung 5.21: Reflexpositionen (Ordinate links) und Halbwertsbreiten (Ordinate rechts) der einzelnen Proben der drei Zinkoxisulfidserien in Abhängigkeit von dem berechneten Schwefelanteil x .

In Abb. 5.20 b) sind die Diffraktogramme der mit gleichen Parametern und zusätzlichem Wasserstofffluss (6,3 sccm) hergestellten Serie abgebildet. Dabei wurden Sauerstoffflüsse von 6,5 bis 10 sccm gewählt. Trotz gleicher Sauerstoffflüsse weichen die (002)-Reflexe zu den Lagen der undotierten Serie ab. Dies liegt an dem konstanten Wasserstofffluss, welcher den Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung erniedrigt. Der Einfluss des zusätzlichen H_2 -Reaktivgases ist besonders bei der Probe mit dem O_2 -Fluss von 7 sccm und dem H_2 -Fluss von 10 sccm zu beobachten. Der Schwefelanteil x dieser Schicht liegt bei 0,79, während der Anteil der bei dem O_2 -Fluss von 7 sccm und dem H_2 -Fluss von 6,3 sccm abgeschiedenen Probe nur die Hälfte dieses Wertes beträgt. Im mittleren Kompositionsbereich bei O_2 -Flüssen von 6,5 bis 7,5 sccm ist erneut ein fast amorphes Wachstum zu beobachten. Dabei treten auch weitere Reflexe auf, welche auf Segregation in die binären Ausgangsmaterialien hindeuten.

In Abb. 5.20 c) sind die Diffraktogramme der mittels ZnO-Target bei 750 °C abgeschiedenen Zinkoxisulfidschichten dargestellt. Hier wurden der Schwefel und der Wasserstoff in das Kristallgitter mittels H_2S -Reaktivgas eingebracht. Der geringe Wasserstoffanteil diente als Dotierung zur Einstellung einer geringen Leitfähigkeit, um elektrische Messungen durchzuführen. Die reine ZnO Probe weist eine leichte Abweichung zum Literaturwert auf. Durch den Schwefelwasserstoff schiebt der (002)-Hauptreflex, was auf eine Reduzierung der Gitterkonstanten hindeutet. Womöglich baut sich präferiert Wasserstoff in das Gitter ein, wodurch die Abstände leicht abnehmen. Mit der Erhöhung des H_2S -Flusses und dem resultierenden Schwefeleinbau, schiebt der Hauptreflex zu kleineren Winkeln.

Die Halbwertsbreiten der (002)-Reflexe aller Proben wurden mittels Gaußanpassung bestimmt. Diese Ergebnisse samt Reflexpositionen sind in der Abbildung 5.21 gegen die Schwefelkonzentration x aufgetragen. Auf der linken Ordinate sind die Winkelposi-

tionen aufgetragen. Diese bewegen sich nahezu linear zwischen den beiden Lagen der binären Ausgangsmaterialien. Die Halbwertsbreiten, welche auf der rechten Abszisse aufgetragen sind, sind nahe der Grenzkompositionen sehr gering, was auf eine gute Schichtqualität schließen lässt. Wie beobachtet nimmt die Kristallqualität im mittleren Kompositionsbereich ab, wodurch extrem große Halbwertsbreiten der (002)-Reflexe zu beobachten sind. Trotz leicht unterschiedlicher Herstellungsparameter liegen die Werte im Bereich des binären ZnO nah beieinander, was die Vergleichbarkeit aller Serien rechtfertigt.

An der undotierten Serie wurden zusätzlich Raman-Spektren aufgenommen, um lokalisierte Zustände nachzuweisen, welche für die Erniedrigung der thermischen Leitfähigkeit verantwortlich sind. Die Ergebnisse dieser Messmethode sind in Abbildung 5.22 abgebildet. Dabei wurden zwei Laser unterschiedlicher Wellenlängen (Grün: 532 nm und UV: 325 nm) verwendet. Mit dem grünen Laser konnten vier Moden beobachtet werden. Jedoch beinhalten diese Spektren einen starken Untergrund des Saphirsubstrates, während mit dem UV Laser nur zwei Moden nachweisbar sind. Das Verhalten der Moden ist vergleichbar mit dem Verhalten der Reflexe der Röntgendiffraktogrammmessungen, da sie ebenfalls mit dem Sauerstofffluss schieben. In Abb. 5.22 a) sind die Raman-Spektren übereinander aufgetragen, welche mit der Anregungswellenlänge 325 nm gemessen wurde. Die A_1 (LO)-Mode bei 352 cm^{-1} gehört zum binären Zinksulfid. Mit Zunahme des Sauerstoffflusses schiebt diese kaum und verschwindet ab einem O_2 -Fluss von 2,5 sccm. Bereits mit einem Sauerstofffluss von 1,5 sccm ist eine leichte Erhebung zu beobachten, welche mit steigender Sauerstoffkonzentration immer deutlicher wird und sich zu der Position im reinen ZnO bewegt. Diese Mode ist die A_1 (LO)-Mode, welche in ZnO bei 577 cm^{-1} liegt. In Abb. 5.22 b) finden sich die Ergebnisse, bei denen eine Anregungswellenlänge von 532 nm verwendet wurde. Es wurde ein ähnliches Verhalten der beiden A_1 -Moden beobachtet. Die ZnS-Mode schiebt ebenfalls kaum und verschwindet mit der Zunahme des Sauerstoffgehalts in der ternären Schicht. Die ZnO-Mode ist ebenfalls ab einem O_2 -Fluss von 1,5 sccm präsent und schiebt beim Übergang zum nahezu reinen ZnO auf die Position der Saphirmode zu. Wie erwähnt, können hier zwei weitere Moden beobachtet werden, welche nur nahe der binären Verbindungen beobachtet wurden. Bei 285 cm^{-1} befindet sich die E_2^{high} -Mode des ZnS und bei 438 cm^{-1} die des ZnO. Die beobachteten Modenpositionen decken sich mit Literaturwerten [178–180].

Zur Verdeutlichung des schiebenden Charakters wurden die Modenpositionen aus beiden Auftragungen bestimmt und gegen die Schwefelkonzentration x in der Abbildung 5.23 aufgetragen. Aufgrund der breiten Moden kann eine gewisse Messunsicherheit der Positionen angenommen werden. Die ZnO-artige Mode bei hohem S-Anteil schiebt mit steigendem Sauerstoff-Anteil bogenförmig zum Literaturwert der Mode für reines ZnO, während die ZnS-artige Mode mit sinkendem S-Anteil nahezu verharrt und erst für geringen S-Anteil ($x \rightarrow 0$) leicht zu hohen Wellenzahlen schiebt. Nahe der beiden binären Ausgangsmaterialien verschwinden die Moden des entsprechenden anderen Grenzsystems, die ZnO-artige Mode nahe ZnS und die ZnS-artige Mode nahe ZnO. Die Konzentrationen an Fremdatomen bei diesen Proben sind so gering, dass diese nicht mit dem Raman-Verfahren gemessen werden können. Dies liegt daran, dass die fremden Phononmoden nicht über den gesamten Kristall ausgedehnt sind, sondern nur lokal auftreten [84]. Diese Zustände sind als gestrichelte Linien in der Abbildung 5.23 angedeutet. Das gleichzeitige Existieren beider Moden in einem Mischsystem wird als

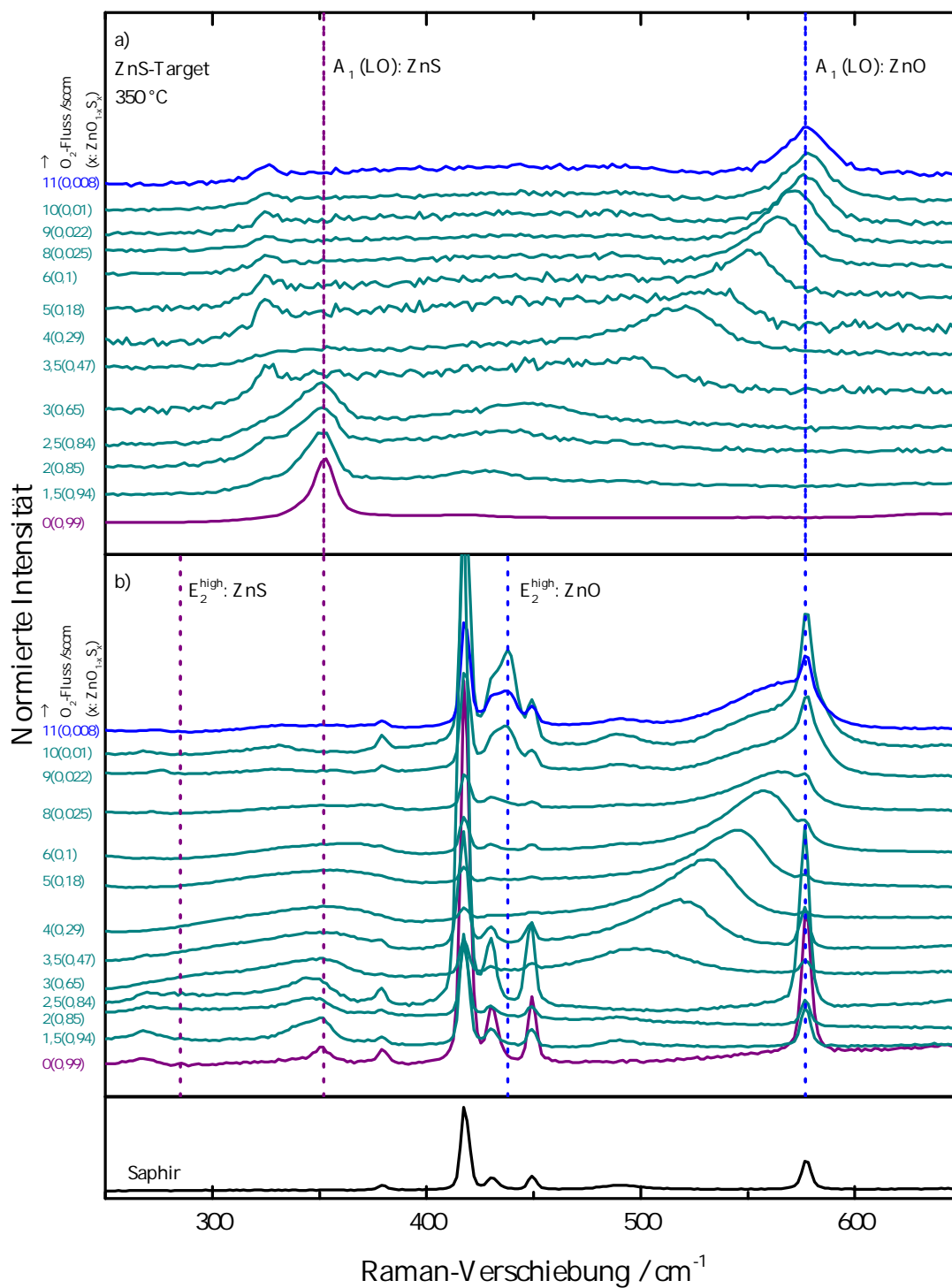


Abbildung 5.22: Raman-Spektren des nominell undotierten ternären Zinkoxisulfidsystems für unterschiedliche Kompositionen x mit: a) einer Anregungswellenlänge von 325 nm und b) einer Anregungswellenlänge von 532 nm.

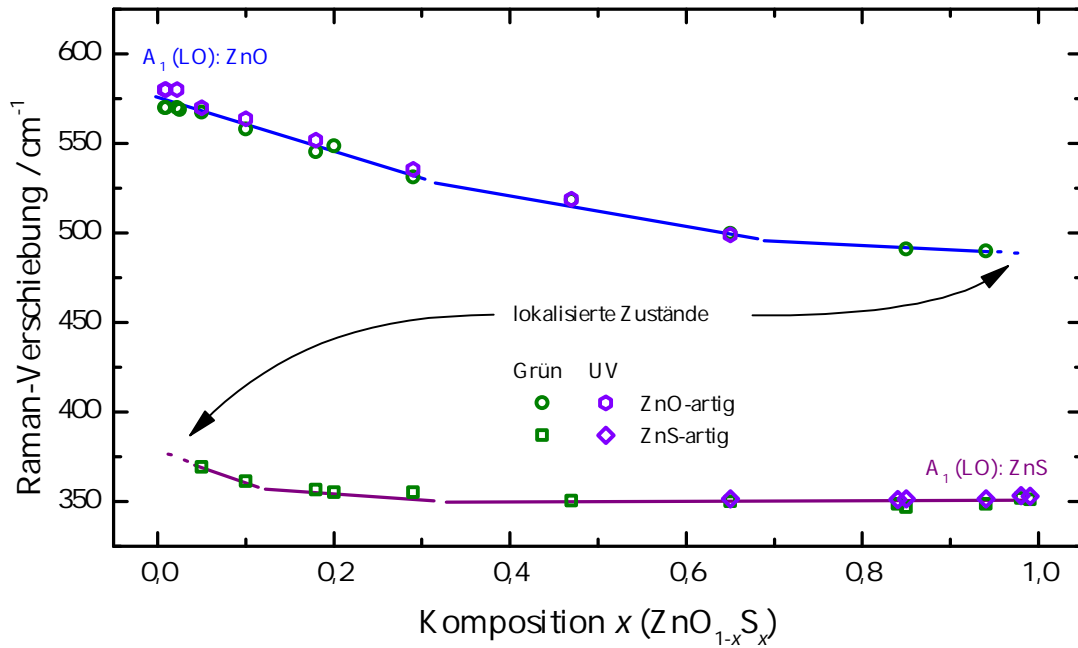


Abbildung 5.23: Raman-Verschiebungen der A_1 (LO)-Moden der beiden Wirtsmaterialien ZnO und ZnS für alle Kompositionen des undotierten Zinkoxisulfids gegen den Schwefelanteil x .

Zwei-Moden-Verhalten bezeichnet. Bei kleinen x ist die ZnO-artige Mode ausgedehnt, während die S-Mode lokalisiert ist und als Streuzentrum beim Wärmetransport agiert. Bei $x \approx 1$ ist die Situation umgekehrt, d. h. der Charakter der Moden ändert sich mit der Konzentration x .

5.3.2 Thermoelektrische Charakterisierung der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

In der Abbildung 5.24 sind die elektrischen Parameter des Mischsystems $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ aufgetragen, hier jedoch gegen den Schwefelanteil x . Alle dargestellten Parameter wurden aus Transportmessungen entlang der Schichten bestimmt, somit können diese durch die Korngrenzen dominiert sein. Leider ist die Wasserstoffkonzentration innerhalb der Dünnschichten nicht bekannt. Allerdings kann angenommen werden, dass die Sauerstoffserie mit konstantem Wasserstofffluss mehr Wasserstoff enthalten muss als die H_2S -Serie aufgrund der niedrigen Abscheidetemperatur. Allgemein hat es sich gezeigt, dass es schwer ist, zeitgleich den Wasserstoffeinbau und den Schwefeleinbau zu kontrollieren. Diese Unsicherheit wirkt sich auch auf die gemessene Variation der Transportparameter maßgeblich aus. In Abb. 5.24 a) sind die Seebeck-Koeffizienten S aufgetragen. Zinkoxide sind im Allgemeinen n-leitend, dies spiegelt sich auch in dem gemessenen negativen Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten der gemessenen ternären Serien wider. Als Ursache der Elektronenleitung wird Wasserstoff in Betracht gezogen. Da die undotierte Zn(O,S)-Serie über den gesamten Kompositionsbereich isolierende Eigenschaften aufweist, die mit Wasserstoff hergestellten Serien jedoch nicht, kann hier von einem Wasserstoffdonator ausgegangen werden. Es wird angenommen, dass dieser interstitiell eingebaut wird und flache Wasserstoffatom-artige Störstellen ausbildet. Eine weitere Möglichkeit für den Einbau ist der Sauerstoffplatz im (ZnO-)Gitter.

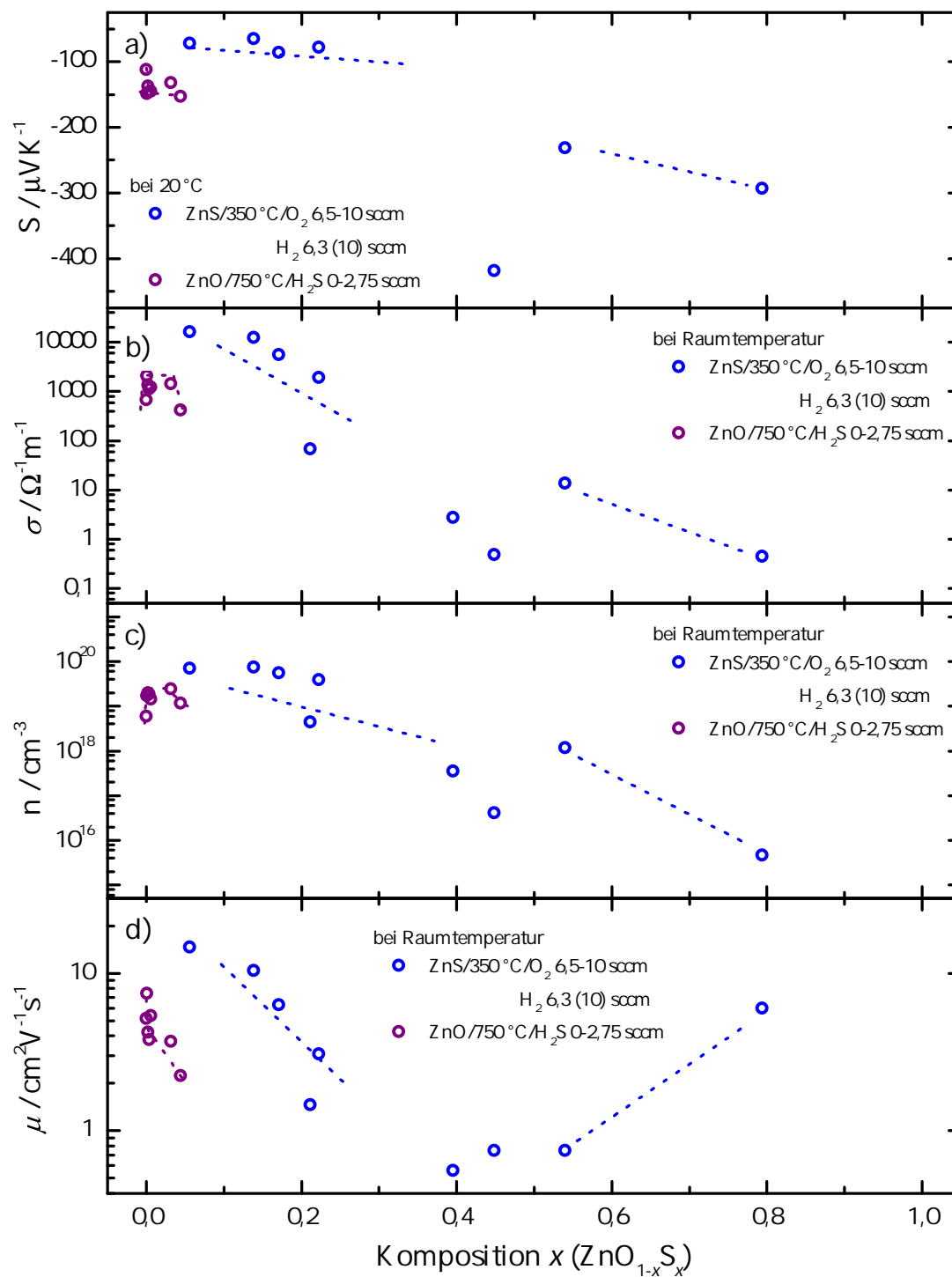


Abbildung 5.24: Elektrische Parameter zweier Zinkoxisulfidserien in Abhängigkeit des berechneten Schwefelgehalts x : a) Seebeck-Koeffizient S , b) elektrische Leitfähigkeit σ , c) Ladungsträgerkonzentration n und d) Ladungsträgerbeweglichkeit μ .

Wie üblich finden sich niedrige Seebeck-Werte bei hochdotierten Proben. So fängt die Sauerstoffserie ($\text{H}_2=\text{konst.}$) bei ca. $-70 \mu\text{VK}^{-1}$ nahe der ZnO-Seite an, während die H_2S -Serie einen Wert von $-112 \mu\text{VK}^{-1}$ für das reine ZnO aufweist (0 sccm H_2S -Fluss). Mit der Zunahme an Schwefel im Gitter steigen die Seebeck-Koeffizienten beider Serien leicht an. Die Werte der Sauerstoffserie ($\text{H}_2=\text{konst.}$) steigen bis fast auf $-300 \mu\text{VK}^{-1}$ (10 sccm) mit der Erhöhung der Schwefelkonzentration. Da ZnS im Allgemeinen elektrisch isolierende Eigenschaften besitzt, nimmt der Schichtwiderstand mit der Zunahme an Schwefel zu und der Seebeck-Koeffizient ebenfalls.

Trotz des größeren Partialdrucks des Wasserstoffs während der Herstellung sinkt mit steigendem S-Anteil in den Proben die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 5.24 b)) was darauf schließen lässt, dass der Donator mit steigendem Schwefelanteil tiefer liegt. Ein Wert dieser Serie sticht besonders heraus. Die Probe mit der mittleren Komposition erreicht Werte über $-400 \mu\text{VK}^{-1}$. Bei dieser Komposition wird die anhand von Röntgendiffraktogrammen beobachtete Phasensegregation als Ursache herangezogen. Die Seebeck-Koeffizienten der H_2S -Serie steigen ebenfalls leicht mit der Zunahme an Schwefel auf einen Wert von $-153 \mu\text{VK}^{-1}$ an. Da der realisierte Kompositionsbereich der H_2S -Serie sehr schmal ist, ist aufgrund von Messunsicherheiten ein Trend schwer abzuleiten, jedoch in den Abbildungen angedeutet.

In Abb. 5.24 c) sind die Ladungsträgerkonzentrationen n aufgetragen. Die Wasserstoff-dotierte Sauerstoffserie besitzt für geringen S-Anteil extrem hohe elektrische Leitfähigkeit von ca. $16000 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, verbunden mit einer hohen Konzentration an Ladungsträgern von ca. $7 \cdot 10^{-19} \text{cm}^{-3}$, was auf eine niedrige Aktivierungsenergie schließen lässt. Mit der Zunahme an Schwefel im Gitter nehmen beide Parameter ab, bis bei hohem S-Gehalt die Leitfähigkeit auf ca. $0,5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ und die Ladungsträgerkonzentration auf $4,6 \cdot 10^{-15} \text{cm}^{-3}$ sinken. Die Abnahme der Ladungsträger erhöht den Schichtwiderstand und damit den Seebeck-Koeffizienten. Ein ähnliches Verhalten kann bei der H_2S -Serie beobachtet werden. Die binäre ZnO-Verbindung (0 sccm H_2S -Fluss) weist Werte von $670 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ und ca. $6 \cdot 10^{-18} \text{cm}^{-3}$ für den spezifischen Widerstand und die freie Ladungsträgerkonzentration auf. Mit leicht steigendem S-Anteil erhöhen sich diese Werte auf ca. $2000 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ und ca. $2 \cdot 10^{-19} \text{cm}^{-3}$. Mit dem weiteren Einbau sinken die Werte allerdings drastisch. Somit verbessert der Einbau an Schwefel bis zu einer gewissen Komposition x die thermoelektrischen Eigenschaften des ZnO-Systems.

Im Abb. 5.24 d) sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ der beiden Serien aufgetragen. Für mittels Kathodenzerstäubung hergestellte ZnO-Proben ist bekannt, dass die Beweglichkeit der freien Elektronen durch Streuprozesse an Korngrenzen bis zu einer Ladungsträgerkonzentration von 10^{20} dominiert wird [181]. Die Beweglichkeit der H_2S -Serie fällt von 7,4 bei $x = 0$ auf ca. $2 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ mit der Zunahme an Schwefel. Die bei tieferen Temperaturen gewachsene Sauerstoffserie setzt ab dieser Konzentration ein und weist trotz des höheren Wasserstoffeinbaus einen über eine Größenordnung höheren Wert von ca. $14,5 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ auf. Mit der Zunahme an Schwefel sinkt die Beweglichkeit auf ca. $0,65 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für den amorphen Kompositionsbereich des ternären Systems. Für $x > 0,54$ findet sich ein Anstieg der Beweglichkeit mit der Erhöhung des S-Anteils. Somit besitzen die kristallineren Dünnschichten bessere Beweglichkeit als der amorphe mittlere Bereich, aufgrund der Unordnung des Kristallgitters bzw. Streuung an Gitterdefekten. Anhand der Ergebnisse für geringe Schwefelkonzentrationen zeigt sich, dass die Streuung an Korngrenzen ebenfalls im ternären System die Beweglichkeit für kleine x nahe dem ZnO-Wirtsmaterial dominiert.

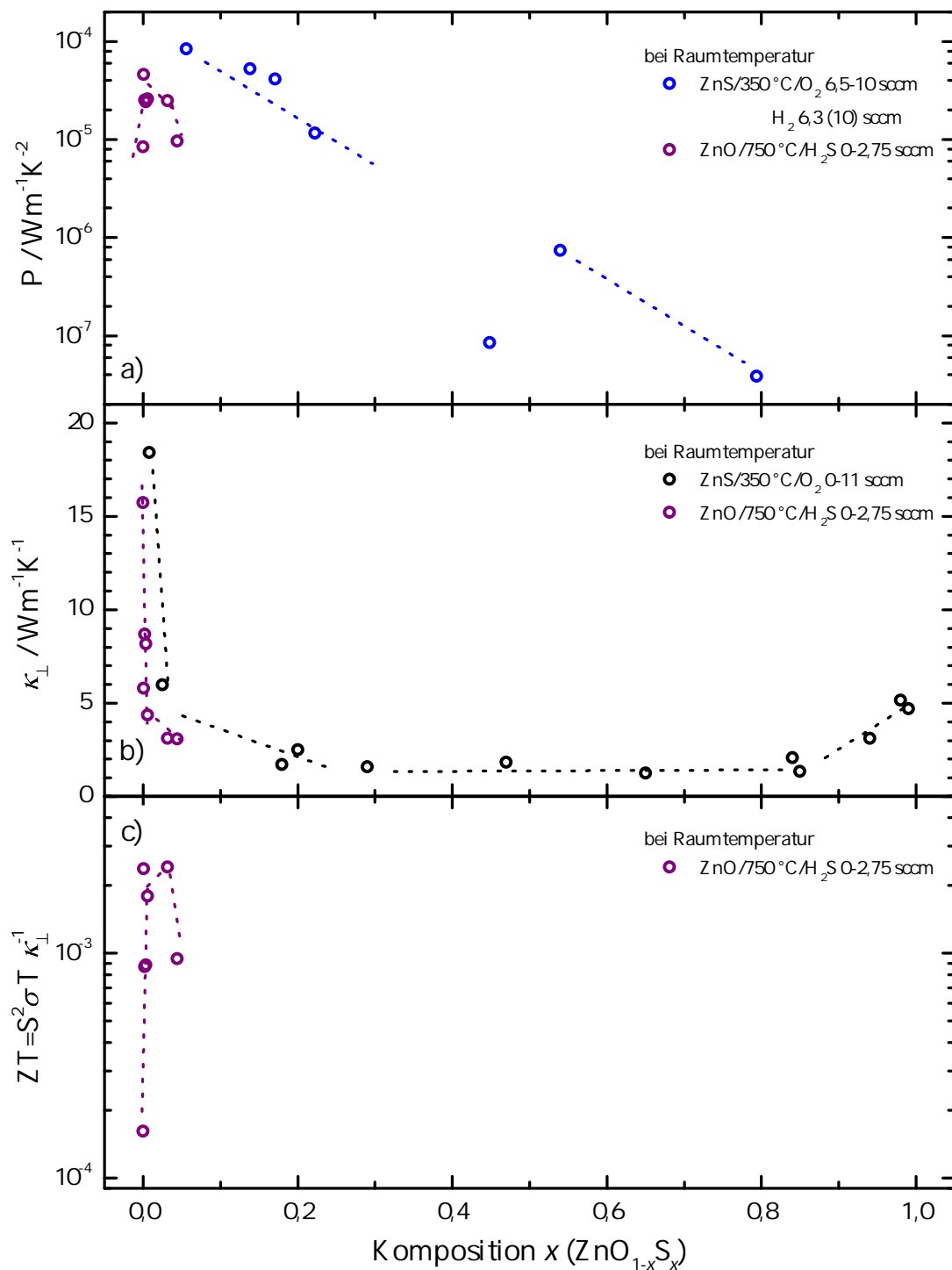


Abbildung 5.25: a) Leistungsfaktor P der beiden mittels Wasserstoff-dotierten Zinkoxisulfidserien gegen den Schwefelgehalt x . b) Die gemessenen senkrechten Komponenten der thermischen Leitfähigkeiten κ der undotierten und der H_2S -Serie und c) der Gütefaktor ZT der H_2S -Serie. Die gestrichelten Linien dienen als Hilfslinien für das Auge des Betrachters.

In Abbildung 5.25 sind die resultierenden Leistungsfaktoren $P = S^2 \cdot \sigma$ samt Gütefaktoren $ZT = P \cdot T/\kappa$ und die gemessenen thermischen Leitfähigkeiten κ senkrecht zur Schicht in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt x dargestellt. In Abb. 5.25 a) sind die Leistungsfaktoren der beiden Wasserstoff-dotierten Serien abgebildet. Diese werden bei beiden Serien durch die elektrische Leitfähigkeit dominiert. Das Verhalten ähnelt den jeweiligen Verläufen der elektrischen Leitfähigkeit und der Ladungsträgerkonzentration. Der Wert des Leistungsfaktors der binären undotierten ZnO-Verbindung aus der H_2S -Serie liegt bei ca. $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Bei geringen Schwefelkonzentrationen steigt dieser über eine Größenordnung auf den Wert von ca. $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ an. Danach erfolgt ein Absinken zum Anfangswert. Für die Sauerstoffserie ergeben sich Werte von ca. $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ bei einer Konzentration $x = 0,06$. Mit der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit zeigt der Verlauf der Leistungsfaktors ein absinkendes Verhalten mit der Zunahme an Schwefel auf ca. $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ für die Komposition $x \approx 0,8$. Im amorphen Bereich findet sich das lokale Minimum dieser Serie mit einem vergleichbaren Wert.

In Abb. 5.25 b) sind die senkrecht zur Schicht gemessenen thermischen Leitfähigkeiten der undotierten Sauerstoffserie und der dotierten Schwefelwasserstoffserie abgebildet. Die Ausgangswerte (ZnO-Seite) beider Serien weisen aufgrund der besseren Kristallinität hohe thermische Leitfähigkeiten auf. Die undotierte Serie mit einem Schwefelgehalt von $x = 0,008$ weist einen Wert von $18,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ auf. Mit der Zunahme an Schwefel nimmt dieser jedoch drastisch auf einstellige Werte ab, sodass die thermische Leitfähigkeit über einen weiten Kompositionsbereich zwischen $1,5$ und $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ verharrt. Erst nahe der kristallinen ZnS-Schichten steigen die Werte und erreichen für die binäre ZnS-Verbindung (0 sccm O_2 -Fluss) ca. $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Als Ursache für die drastische Abnahme der Wärmeleitfähigkeit nahe der binären Verbindungen werden lokalisierte Phononmoden vermutet. Zufällig angeordnete Schwefelatome in einem Zinkoxidgitter, bzw. zufällig angeordnete Sauerstoffatome in einem Zinksulfidgitter können lokalisierte Schwingungszustände hervorrufen. Andere Phononen streuen an diesen lokalisierten Schwingungszuständen, während diese selbst nicht zum Wärmetransport beitragen aufgrund der Lokalisierung wegen der faktisch flachen Dispersionsrelation [84]. Diese lokalen Moden agieren als effiziente Streuzentren für ausgedehnte Phononmoden und stören somit den Phonontransport. Diese Streuung kommt nicht nur aufgrund der unterschiedlichen Massen zwischen dem Schwefel- und dem Sauerstoffatom zustande, sondern auch aufgrund der signifikanten Unterschiede in der Bindung zu den Zinkatomen [56]. Die H_2S -Serie ähnelt dem Verlauf der Sauerstoffserie. Mit der Zunahme an Schwefel sinken die Werte drastisch von $15,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 0 sccm H_2S -Reaktivgasfluss auf ca. $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei einer Komposition von $x = 0,044$. Somit liegen die Werte der dotierten Serien unterhalb der undotierten. Dies spricht dafür, dass der Wasserstoff zu Gitterdeformationen bzw. -defekten führt, welche den phononischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit erniedrigen. Der Wert bei einem H_2S -Fluss von 0 sccm liegt etwas niedriger als der Wert für die Komposition $x = 0,008$ der undotierten Serie. Dies kann dadurch erklärt werden, dass üblicherweise zusätzlich Sauerstoffreaktivgas während der Abscheidung von einem ZnO-Target angeboten wird, um hochstöchiometrische Zinkoxiddünnschichten herzustellen. Da das Überangebot fehlt, können sich Gitterdefekte ausbilden bzw. sich Fremdatome innerhalb der Prozesskammer in das Gitter einbauen und zu einer thermischen Leitfähigkeitserniedrigung führen.

In Abb. 5.25 c) ist der berechnete Gütefaktor ZT der H_2S -Serie abgebildet. Der Verlauf ähnelt dem Verlauf des entsprechenden Leistungsfaktors in Abb. 5.25 a). Die undotierte, nicht im stöchiometrischen Gleichgewicht gewachsene ZnO-Probe weist einen Wert von $1,6 \cdot 10^{-4}$ auf. Sobald geringe Konzentrationen an Schwefel und Wasserstoff in das Gitter eingebaut werden, steigt dieser Wert auf ein Maximum von 0,002 bei Raumtemperatur an. Der weitere Einbau führt wieder zu einer Erniedrigung.

Die hier untersuchten Schichten wachsen kolumnar, wodurch die thermische Leitfähigkeit entlang der Schichten geringer ausfällt als die gemessene, was zu einem leicht höheren ZT führen müsste. Ohtaki *et al.* berichten von gesinterten, mit Aluminium-Gallium-dotierten ZnO-Volumensystemen. Dort wurden ZT -Werte, je nach Komposition, zwischen 0,1 und 0,65 bei 1247 K beobachtet [53]. Für eine leicht mit Aluminium dotierte ZnO-Probe wurden Werte des Leistungsfaktors und des Gütefaktors bei Raumtemperatur beobachtet, welche ähnlich zu den hier ermittelten Ergebnissen sind. Deren Komposition erreichte nahe 1000 °C einen ZT -Wert von ca. 0,37, weshalb angenommen werden kann, dass das hier untersuchte Wasserstoff-dotierte ZnO mit geringer Konzentration an Schwefel einen ähnlichen Wert bei hohen Temperaturen erreichen könnte.

In Abbildung 5.26 a) sind die temperaturabhängigen Verläufe der Seebeck-Koeffizienten der Sauerstoffserie mit konstantem Wasserstofffluss von 6,3 sccm abgebildet. Die Verläufe der Proben mit hohen Sauerstoffflüssen 7,5-10 sccm bzw. geringem Anteil an Schwefel liegen eng beieinander. Im Rahmen der Messunsicherheit kann hier somit kein belastbarer Trend untereinander abgeleitet werden. Bei Temperaturerniedrigung jedoch werden die Seebeck-Koeffizienten kleiner. Das Sinken des Seebeck-Koeffizienten mit abnehmender Temperatur ist typisch für Halbleiter. In dem amorphen Bereich werden erhöhte Seebeck-Koeffizienten beobachtet. An diesen Proben wurde aufgrund der vielen Ladungsträgern kein „Phonondrag“ bei tiefen Temperaturen beobachtet⁴.

In Abb. 5.26 b) sind die Verläufe der Seebeck-Koeffizienten der bei höherer Temperatur hergestellten Proben der H_2S -Serie abgebildet. Die binäre ZnO-Probe hat die geringsten Seebeck-Koeffizienten dieser Serie mit abnehmenden Verlauf zu tieferen Temperaturen, jedoch sind diese Werte besser als die Werte der kristallinen Proben aus der Sauerstoffserie. Aufgrund des schmalen Kompositionsbereiches der H_2S -Serie kann keine strenge Aussage über den Trend der Proben zueinander abgeleitet werden, jedoch kann hier beobachtet werden, dass sich die Seebeck-Koeffizienten der ternären Proben gegenüber denen der binären Proben verbessern. Der temperaturabhängige Verlauf bleibt jedoch abfallend mit der Erniedrigung der Temperatur. Bei einigen Zusammensetzungen kann der „Phonondrag“ beobachtet werden. Dieser Effekt hängt von der Ladungsträgerkonzentration ab [182, 183]. Da bei dieser Serie nur eine geringere Dotierung stattfand, ist dieser Effekt ausgeprägter. Dieser Sachverhalt ist typisch für Zinkoxide und wurde schon oft beobachtet [49].

Die thermoelektrischen Eigenschaften des Zinkoxisulfides können somit mittels der Komposition x eingestellt werden. Besonders das ZnO mit geringem Schwefelanteil zeichnet sich als mögliches n -leitendes thermoelektrisches Material der Zukunft aus. Ob-

⁴Dieser tritt zumeist bei tiefen Temperaturen auf. Der Effekt sorgt für eine erneute Steigerung des Seebeck-Koeffizienten bei sehr tiefen Temperaturen, wo die Phononen nicht mehr isotrop, sondern gerichtet vorliegen (normal-Prozesse). Üblicherweise bewegen sich die Phononen von dem heißen zum dem kalten Ende der Probe und streuen dabei an Ladungsträgern, welche zur kalten Seite hin gestreut werden. Die Diffusion der Ladungsträger steigt, diese werden sozusagen mitgezogen.

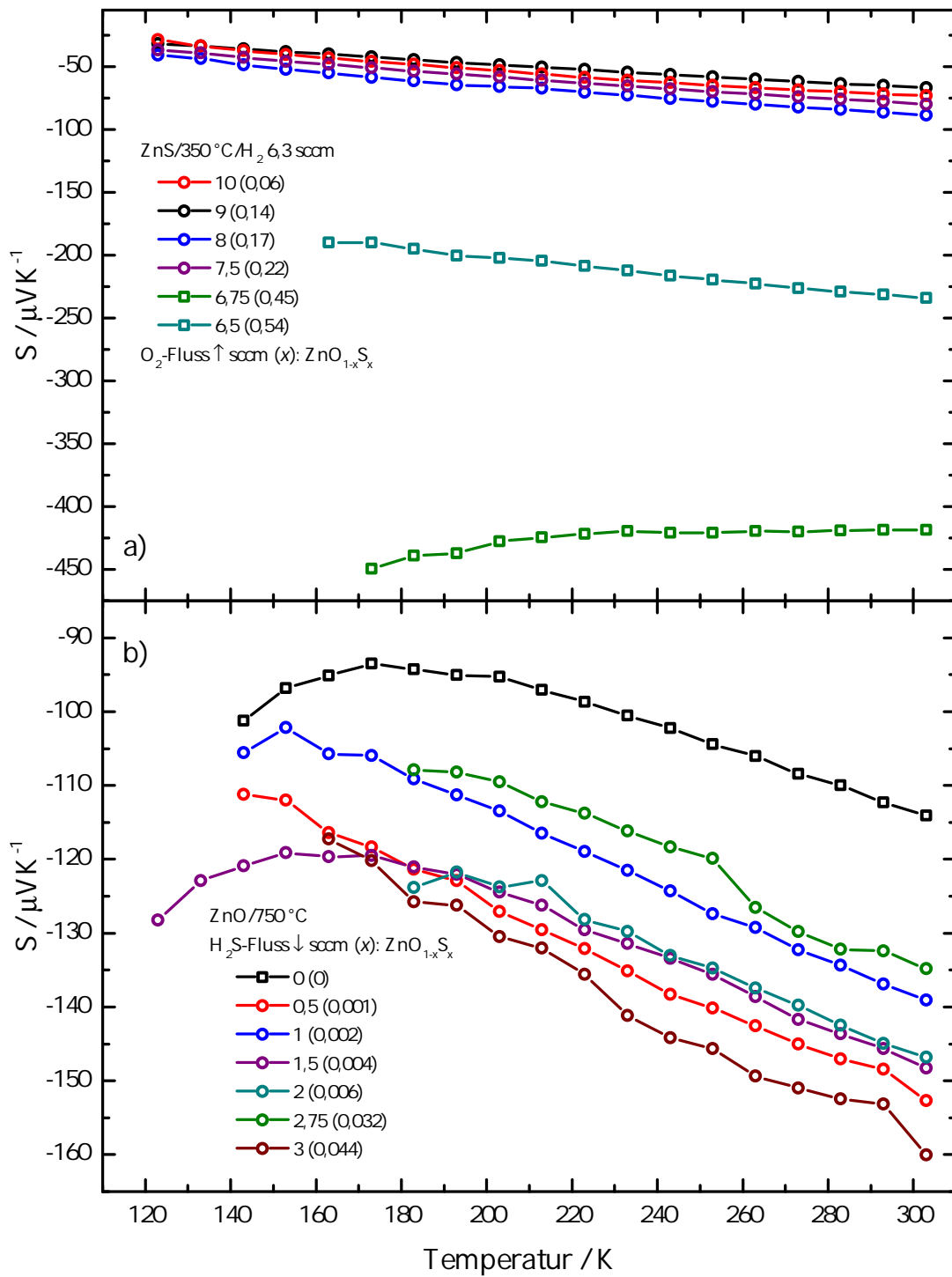


Abbildung 5.26: Verläufe der Seebeck-Koeffizienten einiger Filme von den beiden Wasserstoff-dotierten Zinkoxisulfidserien gegen die Temperatur: a) Sauerstoffserie mit konstantem H₂-Fluss und b) H₂S-Serie.

wohl die geringe Wasserstoffdotierung der H₂S-Serie zu höheren Seebeck-Koeffizienten führt, liefert die Sauerstoffserie (H₂=konst.) die höheren Leistungsfaktoren, was bei ähnlicher thermischer Leitfähigkeit zu höheren *ZT*-Werten bei Raumtemperatur führen könnte. Dieser Leistungsfaktor wird durch die elektrische Leitfähigkeit dominiert, was zeigt, dass die Wahl geeigneter Dotierung extremen Einfluss auf das thermoelektrische Verhalten hat. Somit bietet dieses ternäre Mischsystem mit gezielter Dotierung ein enormes Forschungspotential.

5.4 Kupfersulfide: β -Chalkosin und Digenit

Um das ternäre Mischsystem Kupferoxisulfid näher zu beleuchten, müssen zuerst die Eigenschaften der beiden binären Randsysteme bekannt sein. Da das Cu₂O bereits ausführlich diskutiert wurde, wird an dieser Stelle das Cu_{*x*}S-System näher untersucht. Die hier betrachteten Schichten wurden mittels der Methode der Kathodenabscheidung sowohl auf Glas- als auch auf Saphirsubstraten bei Temperaturen um 350 °C abgeschieden. Um einen Überblick über die Phasenübergänge und damit ein Gefühl für die Einstellungsparameter zu erhalten, wurden große Flusssschritte von 0,4 sccm H₂S benutzt.

5.4.1 Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an Cu_{*x*}S

In Abbildung 5.27 sind die normierten Diffraktogramme der auf Glas abgeschiedenen Cu_{*x*}S-Schichten abgebildet. Die einzelnen Unterteilungen a) bis c) dienen der übersichtlichen Betrachtung der Winkelbereiche. Im Abschnitt a) sind die prominentesten Reflexpositionen aufgetragen, welche die Problematik der Herstellung widerspiegeln. Das Phasendiagramm dieses Materialsystems bietet eine Vielzahl an Phasen teilweise unterschiedlicher Stöchiometrie, welche je nach Herstellungsparametern teilweise in unterschiedlichen Kristallstrukturen entstehen. So entsteht aus thermodynamischen Gründen typischerweise die monokline α -Chalkosinphase unterhalb von 350 °C, oberhalb von 350 °C die hexagonale β -Phase und bei Temperaturen über 700 °C die kubische Form [139, 184]. Aufgrund der Wahl der Temperatur und des Glassubstrates kann unter den hier verwendeten Parametern sowohl die monokline als auch die hexagonale Kristallform entstehen. Dies liegt unter anderem daran, dass die Substrate sich in der Dicke und Wärmeleitfähigkeit unterscheiden. Zusätzlich gibt die amorphe Kristallstruktur des Glassubstrates keine Wachstumsrichtung vor. Aus diesem Grund finden sich im betrachteten Flussbereich bis 5,6 sccm die α - und β -Kristallstruktur des Chalkosins (α - und β -Cu₂S). Mit steigendem H₂S-Fluss steigt die Intensität des (-1 0 4)-Reflexes der α -Phase relativ zum (0 0 2)-Reflex des β -Chalkosin bei 26,5°. Im Abschnitt c) findet sich der zweite zur hexagonalen Struktur gehörende Reflex des β -Chalkosins bei 54,5° und der mit dem Fluss relativ abnehmende α -Cu₂S-Reflex bei 40,85°. Mit der Erhöhung des Reaktivgasflusses ändert sich ebenfalls die Stöchiometrie des Cu_{*x*}S-Systems. Die formgebende, hexagonale Phase bleibt über einen weiten Flussbereich von 4,0 bis 5,6 sccm erhalten, jedoch finden sich ab einem Fluss von 4,4 sccm neben der monoklinen Phase ebenfalls schwache Signale des stöchiometrisch benachbarten Djureleits. Die Intensität der Cu_{1,96}S-Reflexe nimmt mit steigendem Reaktivgasfluss ab. Aufgrund der Wahl der Schrittweite kann allerdings kein fließender

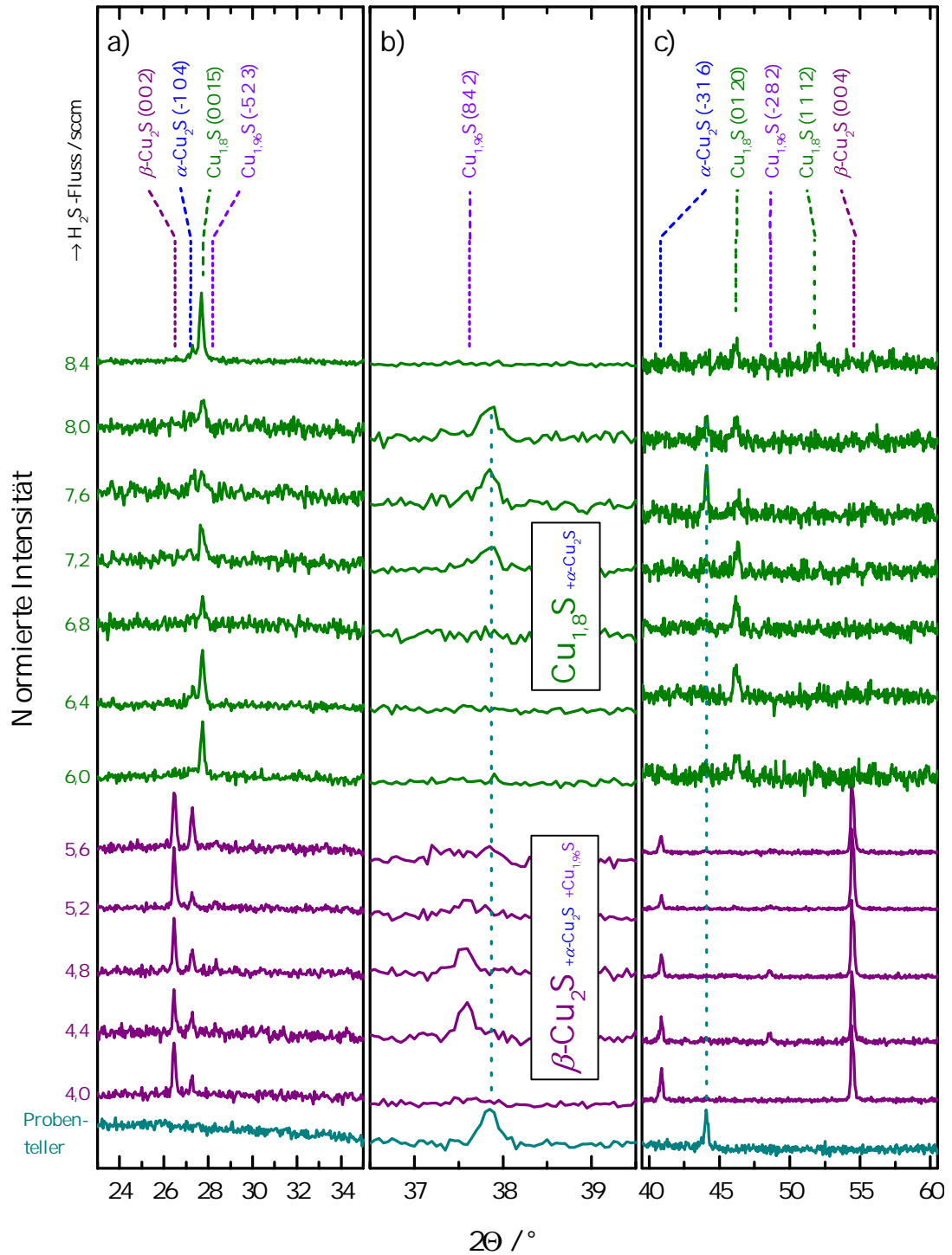


Abbildung 5.27: Normierten Diffraktogramme der Kupfersulfidserie Cu_xS auf Glassubstrat. Die Unterteilungen in die Abschnitte a), b) und c) ist aus Darstellungsgründen so gewählt, da die Reflexe unterschiedlich stark und breit auftreten. Die unveränderlichen Reflexe gehören zu dem Proben-teller aus Aluminium.

Übergang beobachtet werden. Ab einem Fluss von 6,0 sccm dominiert die trigonale Digenitphase ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$). Es finden sich weiterhin schwache Anzeichen des monoklinen α -Chalkosins. Bis auf einige Proben ist der (-1 0 4)-Reflex des α -Chalkosins in Abb. 5.27 a) relativ schwach gegenüber dem (0 0 15)-Reflex des Digenits bei $27,7^\circ$ ausgeprägt. Das gemeinsame Auftreten unterschiedlicher Phasen ist nicht unüblich für dieses Materialsystem [185].

In Abbildung 5.28 sind die Untersuchungen der analog hergestellten Schichten auf Saphirsubstrat abgebildet. Diese sind aufgrund der starken Intensitäten logarithmisch aufgetragen, normiert auf den Saphirreflex bei ca 42° . Das Saphirsubstrat gibt eine hexagonale Kristallstruktur vor, so findet sich keine monokline Phase des Chalkosins im unteren H_2S -Flussbereich. Bei der mit 4,4 sccm H_2S -Fluss hergestellten Probe treten Kupferreflexe auf. Der Bereich bis ca. 5,2 sccm besteht aus reinem hexagonalem Chalkosin, es finden sich nur die beiden zuvor erwähnten Hauptreflexe. Ab einem H_2S -Fluss von 5,2 sccm tritt wieder die zusätzliche Djureleitphase in Erscheinung. Es kann nur ein Reflex deutlich beobachtet werden. Ab einem Reaktivgasfluss von ca. 6,8 sccm wird die Digenitphase abgeschieden. Während auf den amorphen Glassubstraten die monokline Chalkosinphase durch die gesamte Serie beobachtet wird, entsteht diese auf den Saphirsubstraten nur neben dem Digenit, jedoch deutlicher ausgeprägt als zuvor. Es wurden keine Djurleitreflexe in diesem Flussbereich beobachtet. Die Koexistenz beider Phasen im höheren Flussbereich führt zu Verspannungen des Kristallgitters, wodurch besonders die Reflexe bei höheren Winkeln von ihrer Literaturposition abweichen. Bei einem Fluss von 6,4 sccm kann hier sogar ein Übergang beobachtet werden, wo alle Kristallstrukturen der unterschiedlichen Zusammensetzungen zu finden sind. Die Reflexpositionen des hexagonalen Chalkosins sind zu größeren Winkeln verschoben, was auf eine Abnahme der Gitterparameter hindeutet.

In Abbildung 5.29 sind die Winkelpositionen der drei bzw. vier Kristallstrukturen im Winkelbereich von 26 bis 29° zusammengefasst aufgetragen. In Abb. 5.29 a) sind die Ergebnisse der Glasreihe zusammengestellt. Während die Reflexpositionen des β -Chalkosins und des Digenits nahezu stabil entlang des vorhandenen Flussbereiches vorliegen, schwanken die Positionen des Djurleits und des α -Chalkosins leicht. Die Halbwertsbreiten des hexagonalen Chalkosins sind relativ gering, jedoch nicht optimal, die des Digenits nehmen leicht zu, was bei Glassubstraten zu erwarten ist. Die Halbwertsbreiten wurden den Gaußanpassungen entnommen. In Abb. 5.29 b) sind die entsprechenden Ergebnisse für Proben auf Saphirsubstraten abgebildet. Die Winkelpositionen der beiden Hauptphasen sind die gleichen wie auf Glas. Der zuvor beobachtete Reflex der Djurleitphase kommt in diesem Winkelbereich jedoch nicht mehr vor. Der Reflex der monoklinen Chalkosinphase liegt bei leicht höheren 2Θ -Winkeln als für Proben auf Glas und zeigt geringere Schwankungen als Funktion des Gasflusses. Auch die Halbwertsbreiten, welche unterhalb von $0,25^\circ$ liegen, deuten auf eine gute Kristallinität hin.

Die Untersuchungen mit der Raman-Spektroskopie liefern leider wenig aussagekräftige Ergebnisse für die Bestimmung der Phasen, jedoch konforme Ergebnisse zu den Diffraktogrammen. In Abbildung 5.30 sind die normierten Spektren der Proben beider Serien abgebildet. In Abb. 5.30 a) sind die Raman-Spektren des Digenits auf Glassubstraten abgebildet. Der Beitrag der Moden des Tieftemperatur-Chalkosins zum Spektrum scheint bis auf die bei 7,6 sccm (H_2S) abgeschiedene Probe gering zu sein. Aus gruppentheoretischen Überlegungen folgt, dass Digenit keine Raman-aktiven

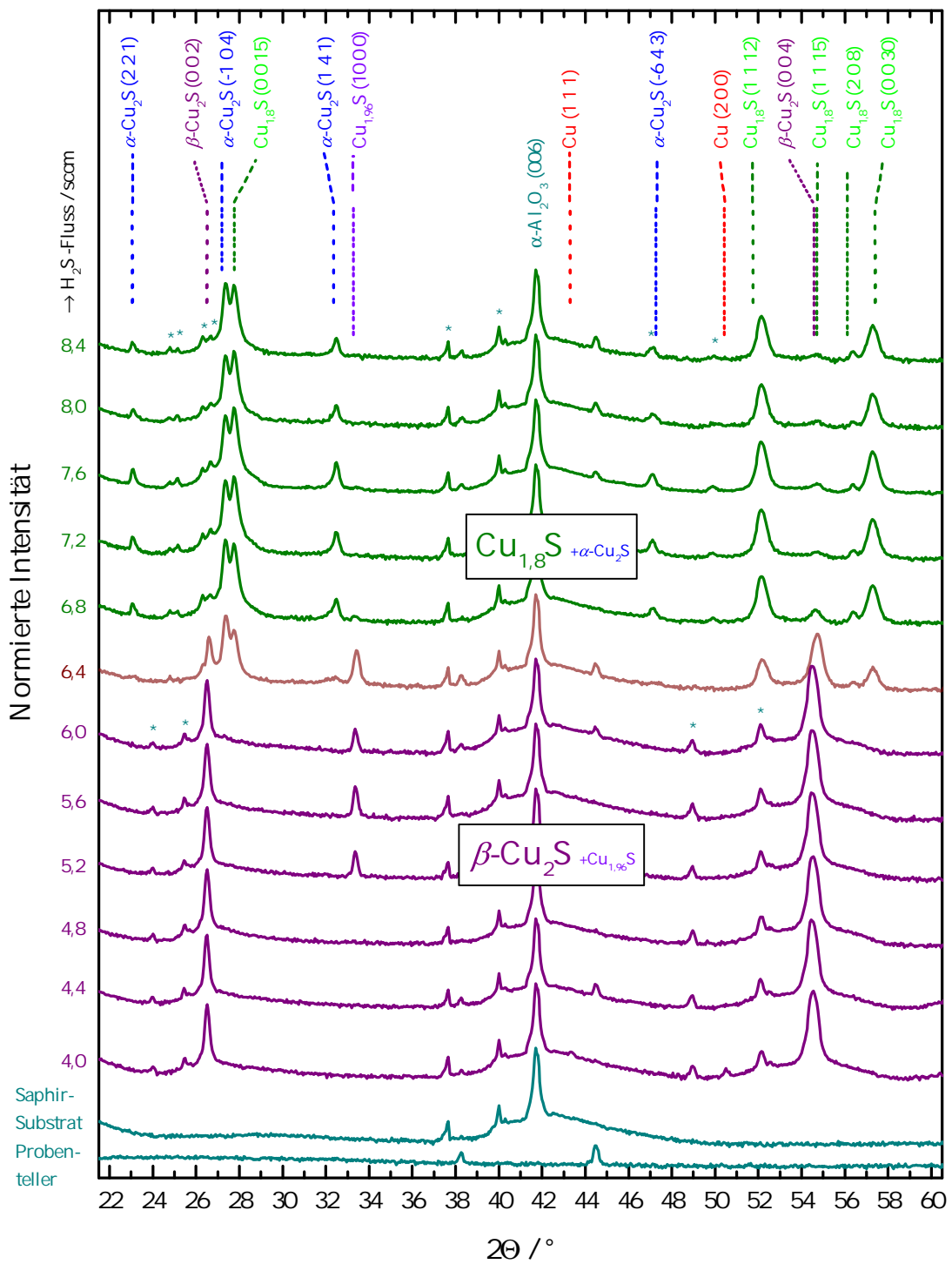


Abbildung 5.28: Normierte Diffraktogramme der Kupfersulfidserie Cu_xS auf Saphirsubstrat. Die unveränderlichen Reflexe können dem Proben-teller aus Aluminium und dem Saphirsubstrat zugeordnet werden. Die mit dem „*“ markierten Reflexe sind Messartefakte, erwähnt im Kapitel 3.5.

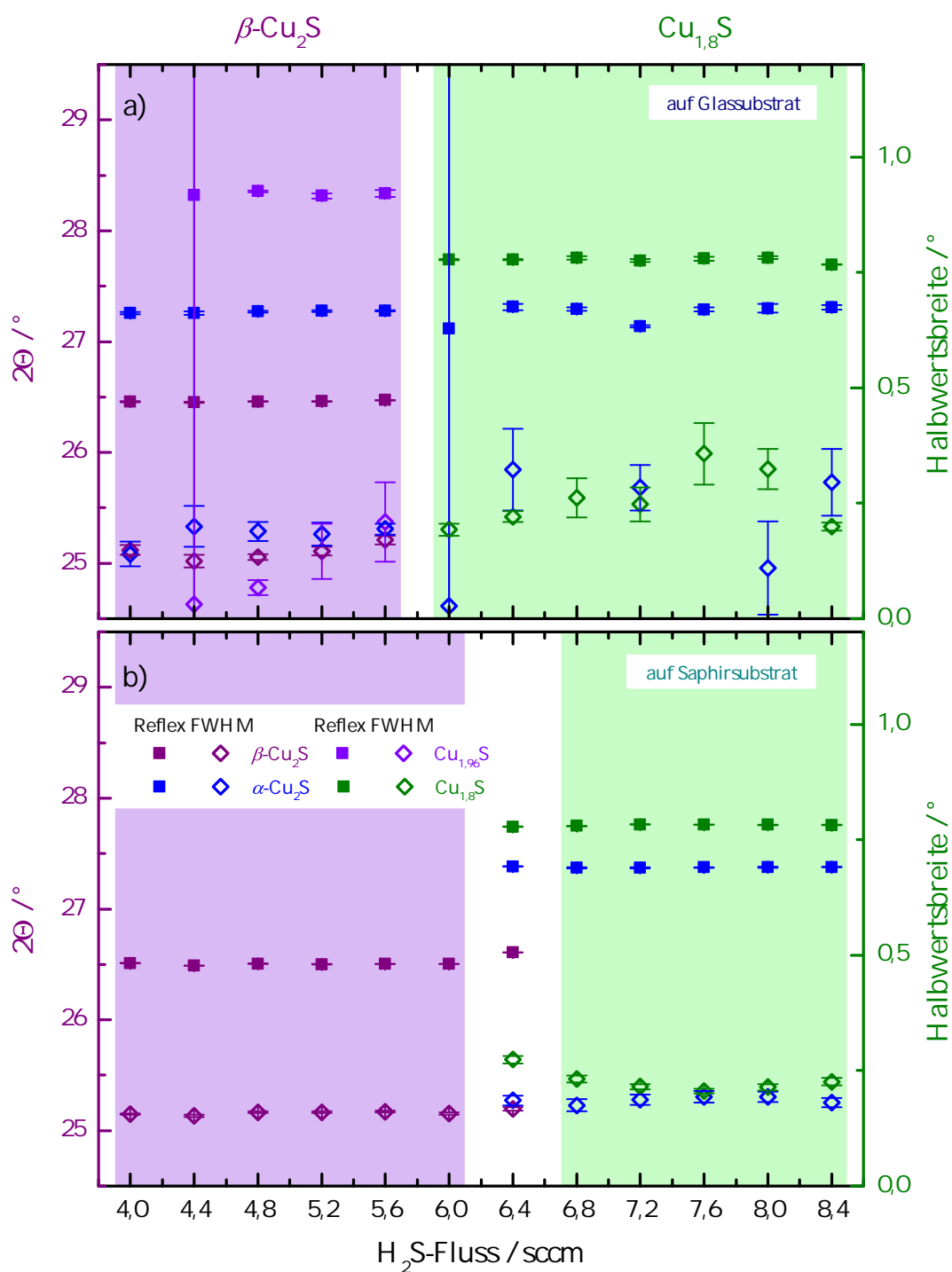


Abbildung 5.29: Reflexpositionen (Ordinate links) und Halbwertsbreiten (Ordinate rechts) der einzelnen Schichten der Cu_xS -Serie auf Glassubstrat in a) und auf Saphirsubstrat in b) in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während des Wachstums.

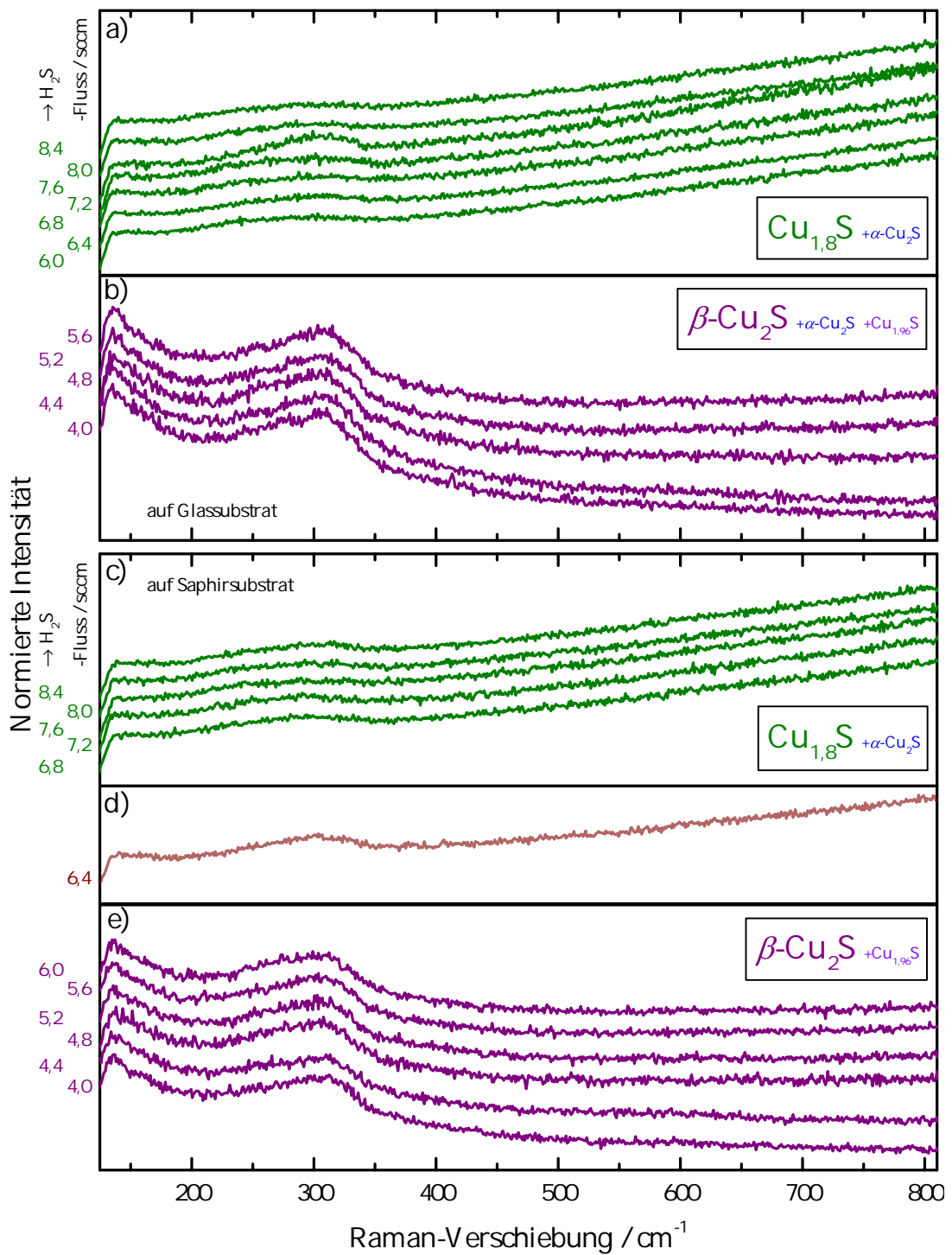


Abbildung 5.30: Raman-Spektren der Cu_xS -Serie mit steigendem H_2S -Reaktivgasfluss während der Herstellung: auf Glassubstrat a) und b), und auf Saphirsubstrat c) - e). Die Anregungswellenlänge lag bei 633 nm mit 1 % Laserleistung und einem 50 \times -Objektiv.

Moden aufzeigen sollte, dies kann hier beobachtet werden. Die bei 7,6 sccm hergestellte Probe zeigt eine erhöhte Bande um 300 cm^{-1} , vergleichbar mit dem in Abb. 5.30 b) beobachteten Verhalten. Diese Auffälligkeit korreliert mit den Befunden der XRD-Messungen, dort sind die Intensitäten der Reflexe des α -Chalkosins und des Digenits gleich stark vertreten, was auf die Koexistenz beider Phasen zu gleichen Anteilen hindeutet. Laut Gruppentheorie folgt für das Tieftemperatur-Chalkosin, dass dieses drei A_g und drei B_g -Moden besitzen kann. Da die einzelnen Phasen oft schwer zu unterscheiden sind, bzw. nebeneinander existieren, kann hier keine genaue Zuweisung der Moden erfolgen. In 5.30 b) weisen die Verläufe eine sehr breite Mode um 300 cm^{-1} auf. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Berichten in der Literatur [186, 187]. Aus Gruppentheorie folgt für das β -Chalkosin, dass dieses drei E_{2g} , eine E_{1g} und eine A_{1g} -Mode aufweisen kann. Da die gemessenen Spektren über den gesamten Flussbereich, in dem die Chalkosinphase auftritt, für die Glas und Saphirserie gleich sind, scheinen das Djurleit und das Tieftemperatur-Chalkosin keinen Einfluss auf das Spektrum zu haben bzw. besitzen ähnliche Modenposition. In Abbildung 5.30 b) bis e) finden sich die entsprechenden Ergebnisse der Cu_xS -Filme auf Saphirsubstraten. Die Raman-Spektren des Digenits in Abb. 5.30 c) ähneln denen des Digenits auf Glassubstraten. In Abb. 5.30 d) ist das Spektrum einer Probe aus dem Übergangsbereich abgebildet. Wie zu erwartet, ist das Spektrum eine Überlagerung der Spektren der auftretenden Phasen und zeigt nur eine schwache breite Mode. In Abb. 5.30 e) sind die Raman-Spektren des β -Chalkosins abgebildet. Hier zeigt sich ebenfalls nur eine Mode bei ca. 300 cm^{-1} .

Untersuchungen der Transmission an den hergestellten Cu_xS -Proben beider Serien und der daraus bestimmten Bandlücken bestätigen die Zuordnung von hexagonalem Chalkosin und Digenit [87]. Die bestimmten Bandlücken betragen $1,2\text{ eV}$ für das Chalkosin und $1,5\text{ eV}$ für die Proben der Digenitphase. Diese Ergebnisse decken sich mit der Literatur [125, 131, 188–190]. Somit zeigt sich, dass mit dem gewählten H_2S -Flussbereich und der Wachstumstemperatur von $350\text{ }^\circ\text{C}$ die Abscheidung von zwei Hauptphasen stattfindet. Im niedrigen Flussbereich bildet sich das hexagonale Chalkosin. Auf Glas bildet sich zusätzlich die monokline Chalkosin- und Djurleitphase, während sich bei der Abscheidung auf Saphir nur das Djurleit bei hohen Flüssen von H_2S bildet. Mit DFT berechnete Standardbildungsenthalpien deuten an, dass diese Nebenphasen stabiler sind, als die β -Chalkosin- und Digenitphase [191]. Auf Saphir lässt sich im Flussbereich um 4,4 bis über 4,8 sccm reines β -Chalkosin abscheiden. Ab 6,0 sccm (6,8 sccm), abhängig vom Substrat, bildet sich die trigonale Digenitphase. Diese konnte hier jedoch weder auf Saphir noch auf Glas phasenrein abgeschieden werden. Bei beiden Substratarten sind Anzeichen des monoklinen Chalkosins vorzufinden. Dies ist jedoch deutlicher bei den Schichten auf Saphir- als auf amorphem Glassubstrat zu beobachten.

5.4.2 Thermoelektrische Charakterisierung der Cu_xS

In Abbildung 5.31 sind die gemessenen, elektrischen Parameter beider Serien nahe Raumtemperatur aufgetragen. Aufgrund des amorphen Substrates sollten die Schichten auf Glas weniger kristallin als die auf Saphirsubstrat wachsen. Das Auftreten unterschiedlich intensiver Nebenphasen erschwert die Betrachtung des Substrateinflusses auf die Parameter. Die Substratwahl hat jedoch Einfluss auf den Phasenübergang.

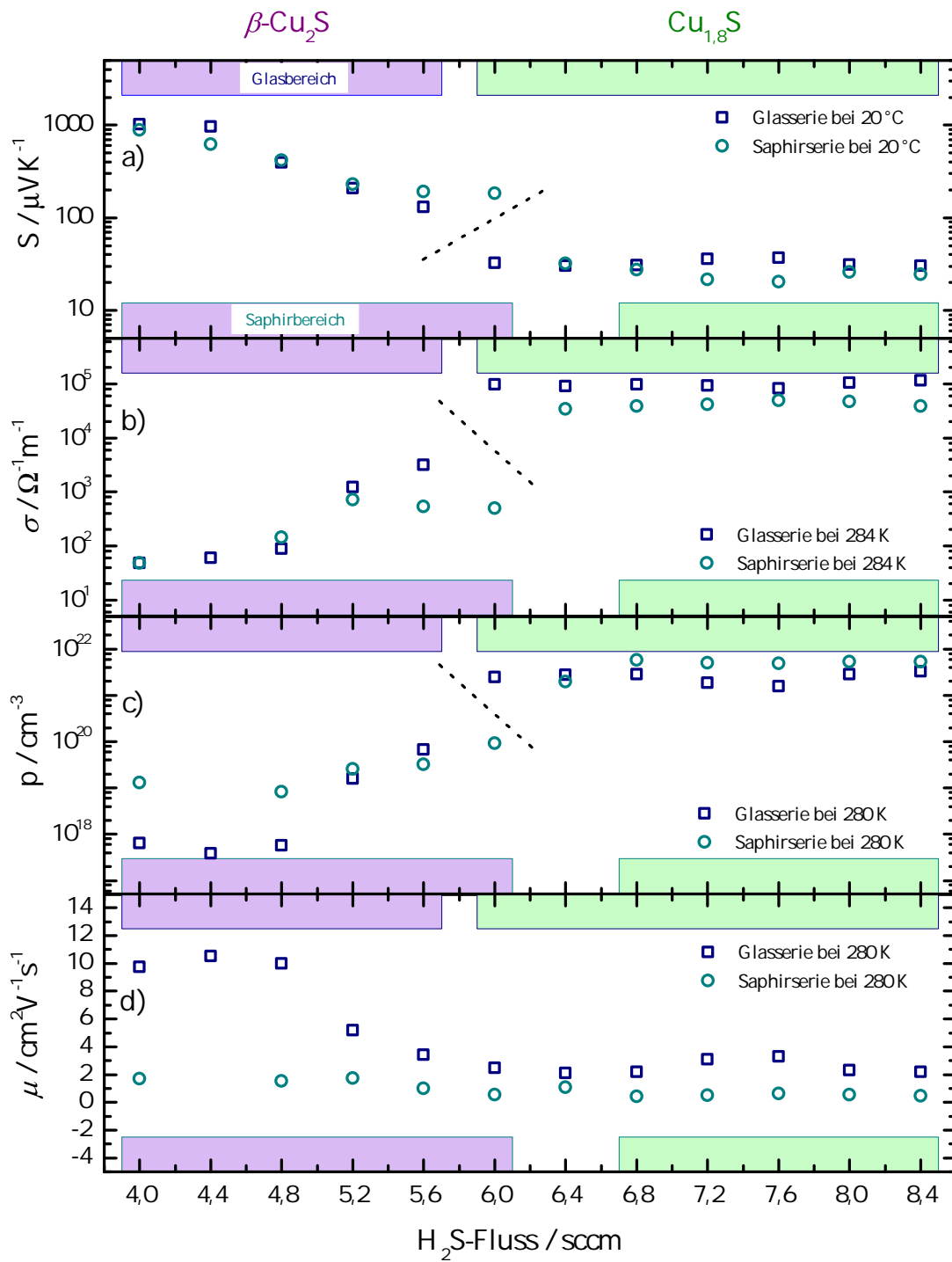


Abbildung 5.31: Elektrische Parameter der Kupfersulfidserie auf beiden Substratarten in Abhängigkeit des Schwefelwasserstoffflusses: a) Seebeck-Koeffizient S , b) elektrische Leitfähigkeit σ , c) Ladungsträgerkonzentration p und d) Ladungsträgerbeweglichkeit μ .

Über den Einfluss des Wasserstoffes in den Schichten ist wenig bekannt, jedoch wird angenommen, dass dieser nur in geringem Maße eingebaut wird. Wasserstoff wirkt in vielen Halbleitern in der Regel eher als ein kompensierender Defekt, besonders bei p -leitenden Materialien, da dieser interstitiell eingebaut als Donator agiert. In vielen Fällen kann Wasserstoff dann durch thermische Behandlung aus dem Gitter ausgetrieben werden.

In Abb. 5.31 a) ist der Seebeck-Koeffizienten S gegen den Schwefelwasserstofffluss dargestellt und die entsprechenden Phasenbereiche an den Rändern markiert. Alle Werte sind positiv und somit sind die betrachteten Cu_xS -Proben aufgrund von Kupferfehlstellen p -leitend [192, 193], vergleichbar zu dem Kupferoxidsystem. Beginnend bei einem Fluss von 4,0 sccm haben beide Serien einen Seebeck-Koeffizient von ca. 1 mVK^{-1} , die Glasserie von $1027 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ und die Saphirserie von $885 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$, vergleichbar mit den Werten des undotierten Cu_2O . Mit der Zunahme an Schwefel in der Prozesskammer bilden sich mehr Kupferleerstellen, wobei die Kristallstrukturen der Haupt- und Nebenphasen erhalten bleiben. Die Zunahme an Ladungsträgern führt, wie auch an den bisher betrachteten anderen Materialsystemen, zur Abnahme des Seebeck-Koeffizienten. Zum Ende der Chalkosinphasen sinken die Werte drastisch auf $130 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ für den Film auf Glas und auf $183 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ für die Schicht auf Saphir. Mittels mechanischem Legieren hergestellte Proben in der Literatur weisen ähnliche Seebeck-Werte auf. Diese liegen jedoch etwas höher aufgrund ihrer Nanostruktur [139, 184].

Die Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 5.31 b)) und Ladungsträgerkonzentration (Abb. 5.31 c)) verhalten sich wie üblich bei binären Verbindungen antiproportional zum Verlauf des Seebeck-Koeffizienten. Die elektrischen Leitfähigkeitswerte beider Serien liegen für den niedrigsten Reaktivgasfluss bei ca. $50 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, während die dazugehörigen Ladungsträgerkonzentrationen der Schicht auf Glas bei $6,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und auf Saphir bei $1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ betragen. Mit der Erhöhung des H_2S -Flusses steigen die elektrischen Leitfähigkeiten und die Ladungsträgerkonzentrationen rapide bis zum Rand des Wachstumsfensters der halbleitenden Chalkosinphase an. Die Proben der Glasserie erreichen Werte von über $3 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ bzw. $6,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, während die Werte der Proben der Saphirserie bei ca. $0,5 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ bzw. $9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegen. Die rapide Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb des halbleitenden Bereiches aufgrund der Kupferleerstellen führt am Rand des Wachstumsfensters zu einer hochdotierten Chalkosinprobe [194]. In der Literatur finden sich ähnliche Werte für σ [184], jedoch auch noch um eine Größenordnung höhere Werte [139].

In Abb. 5.31 d) sind die Beweglichkeiten der Ladungsträger μ dargestellt. Die Werte der Proben der Glasserie starten bei ca. $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, verweilen bei diesen Werten bis zu einem Fluss von 4,8 sccm und schmiegen sich an die niedrigeren Werten der Saphirserie an. Die Proben, welche bei Flüssen von 4,0-4,8 sccm auf dem Saphirsubstrat abgeschieden wurden, enthalten keine Fremdphasen, d. h. anstatt hochstöchiometrisches $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ auszubilden, werden Kupferleerstellen im Cu_2S erzeugt. Der Unterschied in der Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der Schichten hängt somit mit der Zusammensetzung der Schichten zusammen. Die Beweglichkeiten der Schichten der Saphirserie beginnen bei dem niedrigsten H_2S -Fluss bei ca. $1,7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Mit steigendem H_2S -Fluss sinken auch diese leicht zum Rand des Bereichs der Chalkosinphase auf ca. $0,55 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Es lassen sich Literaturwerte von 2 bis $16 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Chalkosin finden [184].

Sobald sich die metallische Digenitphase bildet, fallen die Seebeck-Koeffizienten beider Serien auf niedrige Werte von ca. $32 \mu\text{VK}^{-1}$. Die Seebeck-Koeffizienten schwanken mit der Erhöhung des H_2S -Flusses etwas um $30 \mu\text{VK}^{-1}$ bis zum Ende des betrachteten Flussbereiches. Da kein Akzeptorband vorliegt bzw. die Fermi-Energie bereits im Valenzband vorzufinden ist, können somit auch keine weiteren Ladungsträger erzeugt werden [142]. Auch hier finden sich ähnliche Werte in der Literatur an nanostrukturierten Presslingen. Für reine Digenitphasen finden sich aber auch niedrigere Werte [98, 195, 196].

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Digenitphase steigen drastisch auf $1 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ für die Schichten auf Glas und fast auf $4 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ auf Saphirsubstrat an und verweilen bei diesen Werten zum Ende des betrachteten Flussbereiches. Diese hohen Werte sind für den extrem niedrigen Seebeck-Koeffizienten verantwortlich. Literaturwerte der mechanisch legierten phasenreinen Proben liegen mit 2 bis $3 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ etwas höher [98, 195, 196]. Unerwarteterweise besitzen die Schichten auf Glassubstraten eine bessere elektrische Leitfähigkeit als die auf den Saphirsubstraten. Anhand der Reflex-Intensitäten in den XRD-Messungen ist zu erkennen, dass die Tieftemperatur-Chalkosinphase auf Glassubstraten wenig ausgeprägt gegenüber der Digenitphase vorliegt. Somit kann hier davon ausgegangen werden, dass die halbleitende, monokline Chalkosinphase einen negativen Einfluss auf die metallische Leitfähigkeit der Schichten hat, besonders für Proben auf Saphirsubstraten, wo die Intensitäten der Hauptreflexe von α -Chalkosin und Digenit etwa gleich stark ausgeprägt sind. Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten und Ladungsträgerkonzentrationen von Digenitfilmen stimmen sehr gut mit den hier gefundenen Werten überein [189]. Die Ladungsträgerkonzentrationen der hier untersuchten Serien schwanken zwischen 2 bis $5 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ über den Flussbereich, in dem die Proben metallisches Verhalten zeigen.

Die Beweglichkeiten der Proben der Glasserie innerhalb der Digenitphase liegen zwischen 2 und $3 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, während die der entsprechenden Proben der Saphirserie weiterhin bei niedrigen Werten von $0,55 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ liegen. Allgemein lassen sich die gefundenen Werte gut mit der Literatur vergleichen [189]. Scheinbar führt das Vorhandensein der Tieftemperatur-Chalkosinphase zu einer erhöhten Beweglichkeit von Proben im halbleitenden Bereich für Wachstum auf Glassubstraten, während bei Proben im metallischen Bereich beider Serien der relative Anteil dieser Nebenphase die Werte entsprechend erniedrigt.

In Abbildung 5.32 ist eine AFM-Aufnahme (engl.: atomic force microscope) einer bei $7,6 \text{sccm}$ (H_2S) auf Glassubstrat abgeschiedenen Digenit Schicht abgebildet (ohne Deckschicht). Zu erkennen ist ein polykristallines Wachstum. Die Höhenunterschiede im Tiefenprofil erreichen Werte von über 100 nm. Die für die 3ω -Messmethode benötigte, elektrisch isolierende Schicht darf aber eine maximale Deckschichtdicke von ca. 50 nm nicht überschreiten. Die Abscheidung von Deckschichten auf Schichten der Saphirserie wurde trotzdem durchgeführt. Die ZnO-Schichten bildeten aber keine geschlossenen Filme, weswegen keine Untersuchungen der thermischen Leitfähigkeit vorgenommen werden konnten. Der Gütefaktor ZT der Schichten wurde daher unter Zuhilfenahme der Literatur abgeschätzt. In der Literatur finden sich zwar thermische Leitfähigkeitswerte beider Phasen, jedoch jeweils nur für phasenreine, nanostrukturierte Proben. Die gefundenen Werte der Wärmeleitfähigkeiten des Chalkosins mit unterschiedlichen Stöchiometrien liegen bei unter $0,6 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [139, 184]. Hier spielt der elektronische Anteil an κ aufgrund der niedrigen Ladungsträgerkonzentration nur eine geringe

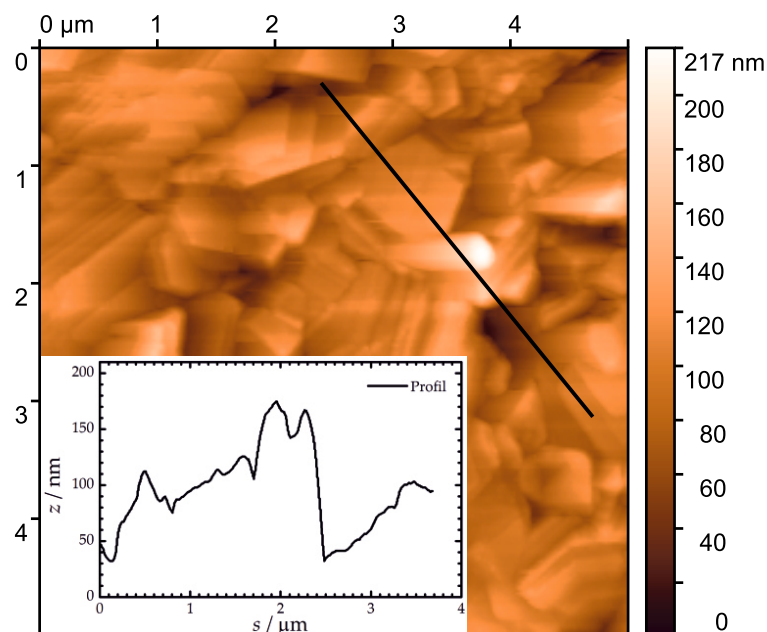


Abbildung 5.32: AFM-Aufnahme einer Cu_xS -Schicht, welche bei 7,6 sccm (H_2S) auf Glassubstrat abgeschieden wurde. Die schwarze Linie markiert ein Tiefenprofil, welches am Rand eingefügt ist.

Rolle. Für Digenit finden sich Werte zwischen 1 und $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [98, 195, 196]. Die Ladungsträgerkonzentration trägt hier deutlich stärker zur Wärmeleitfähigkeit bei.

In Abbildung 5.33 sind der Leistungsfaktor P (Abb. 5.33 a)) und die aus der Arrheniusdarstellung entnommenen Werte der Aktivierungsenergien E_a (Abb. 5.33 c)) dargestellt. In Abb. 5.33 b) sind die berechneten Leistungsfaktoren mit der entsprechenden Temperatur multipliziert, um eine bessere Abschätzung des Gütefaktors $ZT = PT/\kappa$ zu ermöglichen. Die Leistungswerte der Proben auf Glas und Saphir liegen in der gleichen Größenordnung innerhalb des Wachstumsfensters der halbleitenden Phase. In diesem Bereich dominieren die Seebeck-Koeffizienten diesen Parameter (ausbalancierter Leistungsfaktor). Da die Proben der Glasserie die höheren S -Werte aufweisen und die Leitfähigkeiten nahezu identisch sind, liefern die Schichten auf Glassubstraten die höheren Leistungswerte von ca. $5 \cdot 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Die Leistungswerte der Schichten der Saphirserie sinken von 4 auf ca. $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ innerhalb dieses halbleitenden Bereiches, was auf die geringe Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Die Literaturwerte der nanostrukturierten Kupfersulfide liegen in der gleichen oder sogar eine Größenordnung höher [98, 139]. Sobald die Digenitphase entsteht, steigen die Werte beider Serien leicht an. Bei der Glasserie schwanken die Werte zwischen $8,5 \cdot 10^{-5}$ und $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, während die Werte der Saphirserie zwischen 3 und $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ liegen. Der Digenitbereich beider Serien wird von der elektrischen Leitfähigkeit dominiert. Somit sind die kleinen Werte der Seebeck-Koeffizienten nicht entscheidend für den besseren Leistungsfaktor. Die Literaturwerte liegen eine bis zwei Größenordnungen darunter, was zeigt, dass die als Nebenphase vorhandene α -Chalkosinphase den Leistungsfaktor positiv beeinflusst [195, 196].

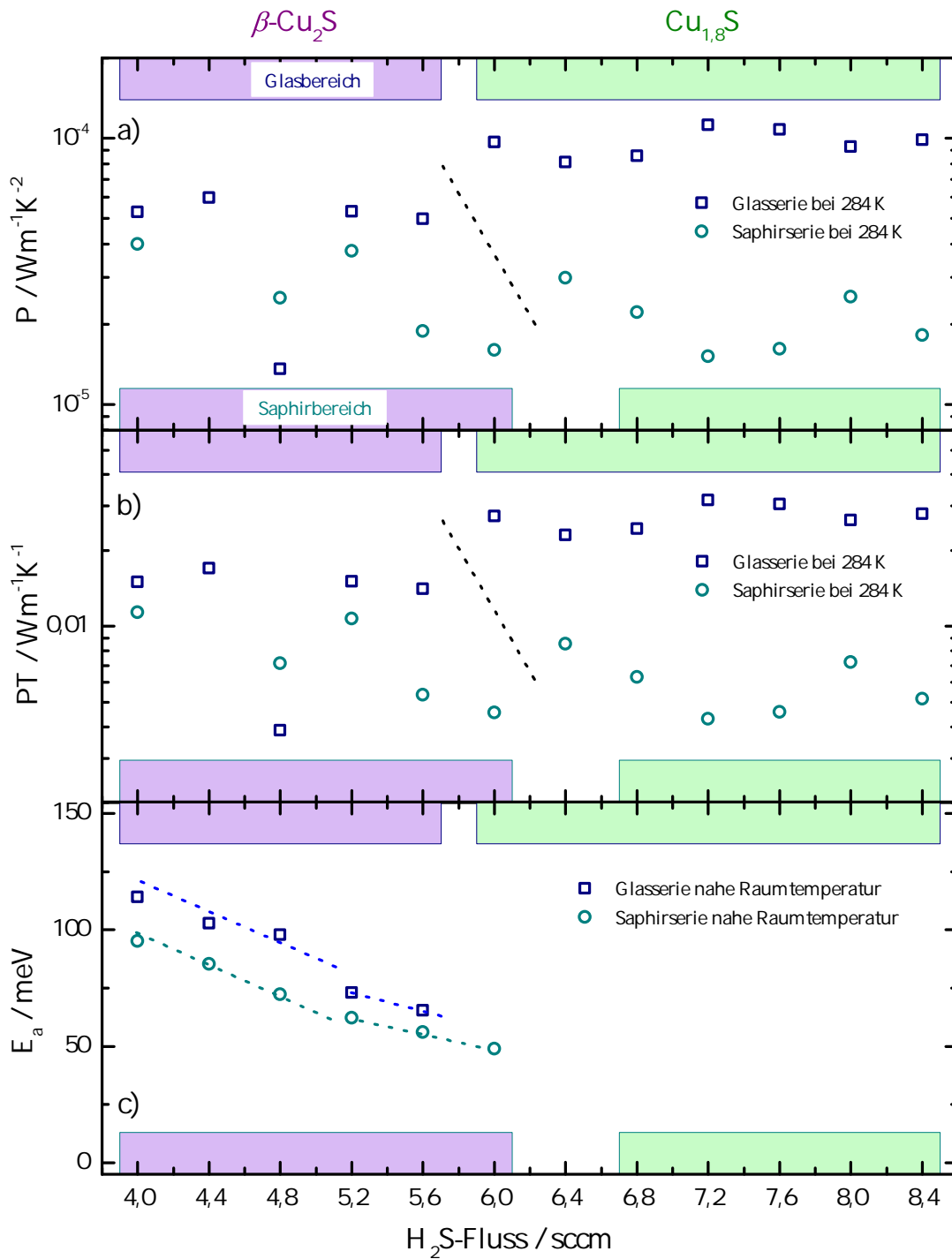


Abbildung 5.33: a) Nahe Raumtemperatur berechnete Leistungsfaktoren P der Kupfersulfidserie auf beiden Substratarten in Abhängigkeit des Schwefelwasserstoffflusses, welcher während der Abscheidung verwendet wurde. b) Die mit der Temperatur 284 K verrechneten Leistungsfaktoren, welche den gesamten Zähler des Gütefaktors bilden und c) die aus der Arrheniusdarstellung ($\ln \rho$ gegen T^{-1}) bestimmte Aktivierungsenergien der Ladungsträger, hier Kupferleerstellen. Die gestrichelten Linien dienen als Hilfslinien für das Auge des Betrachters.

Die Werte des Zählers des Gütefaktors PT (Abb. 5.33 b)) der Glasserie liegen im Bereich zwischen $0,015$ und $0,028 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ entlang des gesamten betrachteten Flussbereiches. Sollten die thermischen Leitfähigkeiten beider Kristallstrukturen im einstelligen Bereich liegen, so läge der Gütefaktor nahe Raumtemperatur in der Größenordnung 10^{-2} . Mit dem Literaturwert von $0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ für nanostrukturiertes Cu_xS , betrüge der Gütefaktor ZT der bei $4,4 \text{ sccm}$ hergestellten Probe auf Glassubstrat ca. $0,03$ bei Raumtemperatur und ist somit vergleichbar mit den Literaturwerten [184]. Die Digenitschicht, die bei $7,2 \text{ sccm}$ abgeschieden wurde, käme mit der Annahme einer thermischen Leitfähigkeit von $1\text{-}3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ hingegen auf einen ZT -Wert von ca. $0,03\text{-}0,015$ [195, 196].

Aufgrund der besseren Kristallinität ist anzunehmen, dass die Dünnschichten auf Saphirsubstrat eine höhere thermische Leitfähigkeit besitzen. Die Werte des Gütefaktors im Chalkosinbereich würden in der gleichen Größenordnung wie die Werte der Glasserie liegen, während die Digenitphase mindestens eine Größenordnung kleinere Gütefaktoren aufweisen würde und somit Werte, die vergleichbar mit denen der Stickstoff-dotierten Kupferoxidserie sind. Insgesamt sind die Werte vergleichbar mit denen nanostrukturierter Proben in der Literatur. Somit kann auch angenommen werden, dass die hier untersuchten gesputterten Schichten einen ähnlichen Anstieg des Gütefaktors ZT zu hohen Temperaturen aufzeigen sollten⁵.

In Abb. 5.33 c) sind die mittels Arrheniusdarstellung bestimmten Aktivierungsenergien der Kupferleerstellen aufgetragen. Da die Fermienergie der Digenitphasen sich im Valenzband befindet, zeigt diese Phase metallisches Verhalten. Die hier bestimmten Aktivierungsenergien innerhalb der halbleitenden Proben der Chalkosinphasen passen sehr gut zu den Aktivierungsenergie von Proben, die mit ähnlichen Herstellungsparametern gewachsen wurden [198]. Die mit dem kleinsten H_2S -Fluss abgeschiedenen Proben haben Werte von 114 auf Glas- und 95 meV auf Saphirsubstrat. Wie bereits beobachtet, beeinflusst das Auftreten des α -Chalkosins die elektrischen Parameter der Schichten. Mit steigendem H_2S -Fluss erfolgt eine Verbreiterung des Akzeptorbandes, was zu einer fast linearen Abnahme des energetischen Abstandes zum Valenzband und zu der beobachteten Zunahme an freien Ladungsträgern führt. Am Rand des halbleitenden Bereichs erniedrigen sich die Werte auf $65,3$ auf Glas- und $48,9 \text{ meV}$ auf Saphirsubstrat, vergleichbar mit Werten in der Literatur [199]. Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb von ca. 100 K liefern eine niedrige Aktivierungsenergie im einstelligen meV -Bereich, was auf Hopping-Transportprozesse innerhalb des Störstellenbandes hinweist [198].

In Abbildung 5.34 sind die elektrischen Parameter der Schichten auf Glassubstraten gegen die Temperatur aufgetragen. Aus Gründen der Darstellbarkeit wurden nur Verläufe repräsentativer Dünnschichten abgebildet. Für die Proben mit hohem Widerstand steigt der Seebeck-Koeffizient (Abb. 5.34 a)) leicht mit der Abnahme der Temperatur. Dieses Verhalten ist auch an den nominell undotierten Kupferoxiden mit hohen Widerständen beobachtet worden. Die halbleitenden Proben zeigen das typische Abnehmen des Seebeck-Koeffizienten mit der Temperatur. Wie bereits in der Übersichtsdarstellung gesehen, nehmen die Absolutwerte des Seebeck-Koeffizienten mit der Zunahme des H_2S -Flusses ab, bis extrem niedrige Seebeck-Werte in der

⁵Chalkosinphasen erreichen ZT -Werte von bis zu $1,7$ bei 1000 K [139, 184, 197], während die Digenit- mit möglichen Djurleitnebenphasen Werte von $0,3$ bis $0,75$ bei ca. 650 K annehmen [195, 196].

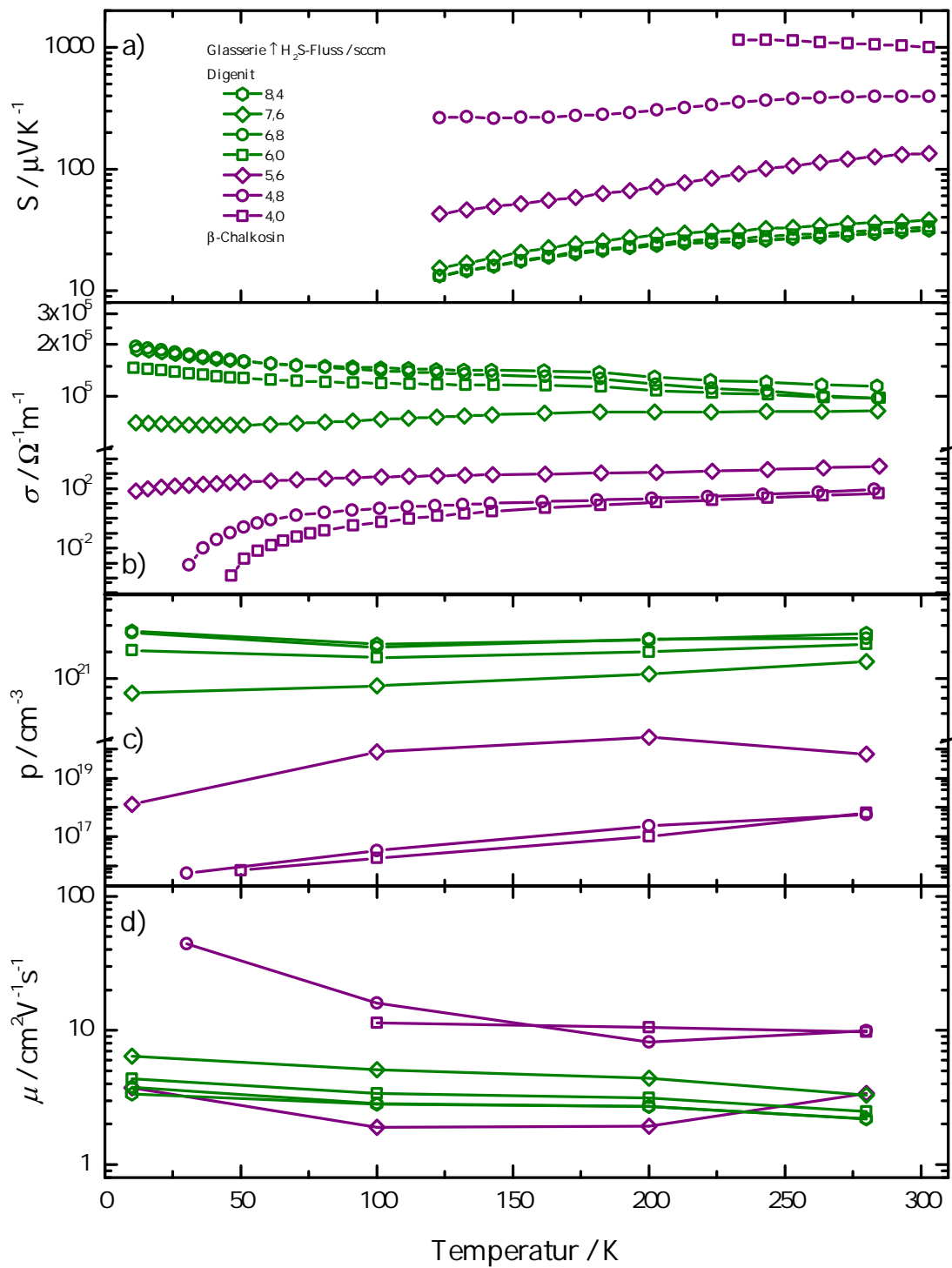


Abbildung 5.34: Thermoelektrische Parameter einiger ausgewählter Proben der Kupfersulfidserie auf Glassubstrat in Abhängigkeit der Temperatur: a) Seebeck-Koeffizient, b) elektrische Leitfähigkeit c) Ladungsträgerkonzentration und d) Ladungsträgerbeweglichkeit.

Größenordnung von Metallen erreicht werden. Die Verläufe der Digenitproben liegen nahezu aufeinander, da scheinbar kein Umbau der Kristallstruktur stattfindet. Die elektrischen Leitfähigkeiten (Abb. 5.34 b)) der Chalkosinproben zeigen das typische Verhalten von Halbleitern. Die Werte nehmen exponentiell mit der Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Digenitproben bestätigen das metallische Verhalten. Zwischen 100 und 200 K zeigt sich allerdings ein Versatz, welcher aus dem Zusammenspiel zwischen Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration herrührt. Obwohl die Fermienergie im Valenzband liegt, hat offensichtlich die halbleitende Tieftemperatur-Chalkosinphase einen Einfluss auf den Verlauf. Besonders die Probe, die bei 7,6 sccm abgeschieden wurde und wo beide Phasen ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}/\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$) in annähernd gleichem Verhältnis vorzufinden sind, zeigt ein Anschmiegen an die halbleitenden Verläufe.

Abb. 5.34 c) zeigt die Ladungsträgerkonzentrationsverläufe der Glasserie. Die halbleitenden Proben zeigen wie zu erwarten einen exponentiellen Anstieg der Form $n \propto e^{-E_a/k_B T}$, während die Digenitproben eher eine nahezu temperaturunabhängige Ladungsträgerkonzentration aufweisen. Die Temperaturverläufe der Beweglichkeiten (Abb. 5.34 d)) der Chalkosinproben sind bei sehr tiefen Temperaturen etwa proportional zur reziproken Temperatur: $\mu \propto T^{-1}$. Die Beweglichkeiten der Digenitphase nehmen nur leicht mit zunehmender Temperatur ab, sind jedoch von der gleichen Größenordnung.

In Abbildung 5.35 sind die entsprechenden Ergebnisse für die Saphirserie abgebildet. Im Prinzip zeigen diese Proben ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten wie die entsprechenden Proben auf Glassubstrat. Allerdings zeigen sich einige Unterschiede. Obwohl die Übergangspröbe, die bei 6,4 sccm abgeschieden wurde, auch Merkmale der halbleitenden Chalkosinphase besitzt, zeigt sich metallisches Verhalten der Parameter, was an der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (Abb. 5.35 a)) und der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 5.35 b)) zu erkennen ist. In Abb. 5.35 c) und d) sind die Ladungsträgerkonzentrationen und die dazugehörigen Beweglichkeiten aufgetragen. Auch hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten zu den Proben der Glasserie.

5.5 Kupferoxisulfide $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$

Erste optische Untersuchungen an $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ für die mögliche Anwendung in der Photovoltaik wurden von Meyer *et al.* durchgeführt. Dort wurden Schichten bis zu einer Komposition von $x = 0,39$ abgeschieden [200]. Bei der hier verwendeten Serie wurde der gesamte Kompositionsbereich zwischen den binären Ausgangsverbindungen $0 < x < 1$ betrachtet. Die Kompositionen $x = 0; 1$ wurden in den vorangegangenen Abschnitten behandelt und dienen hier als Vergleich. Die Abscheidung erfolgte bei 350°C . Dabei wurde der H_2S -Fluss von 0,2 bis 2,3 sccm variiert, während der Sauerstofffluss konstant bei 3,25 sccm gehalten wurde. Ein Teil der thermoelektrischen Charakterisierung an dieser Serie findet sich in der Bachelor-Thesis von Erdogan Celic [201].

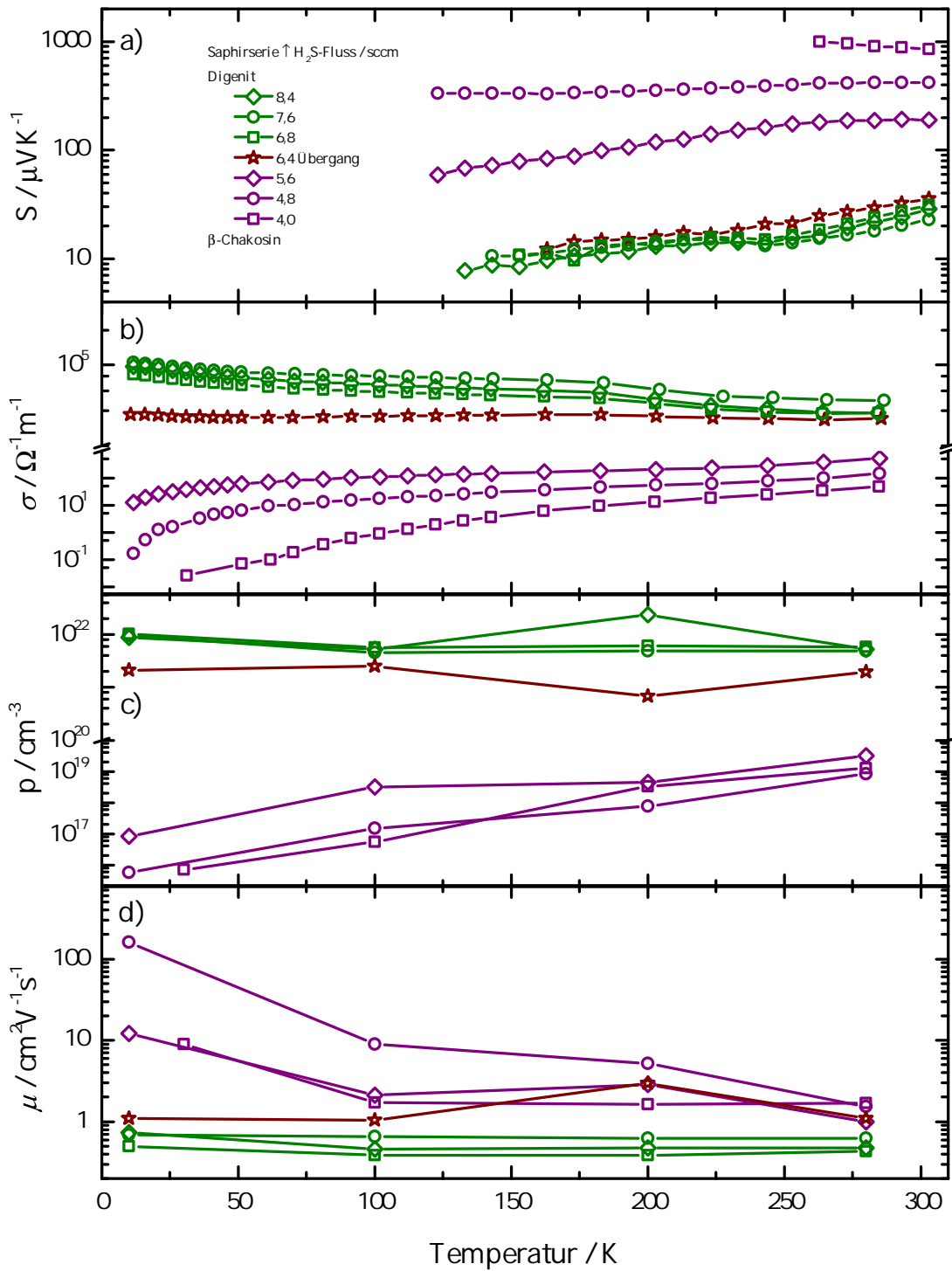


Abbildung 5.35: Thermoelektrische Parameter einiger ausgewählter Proben der Kupfersulfidserie auf Saphirsubstrat in Abhängigkeit der Temperatur: a) Seebeck-Koeffizient, b) elektrische Leitfähigkeit c) Ladungsträgerkonzentration und d) Ladungsträgerbeweglichkeit.

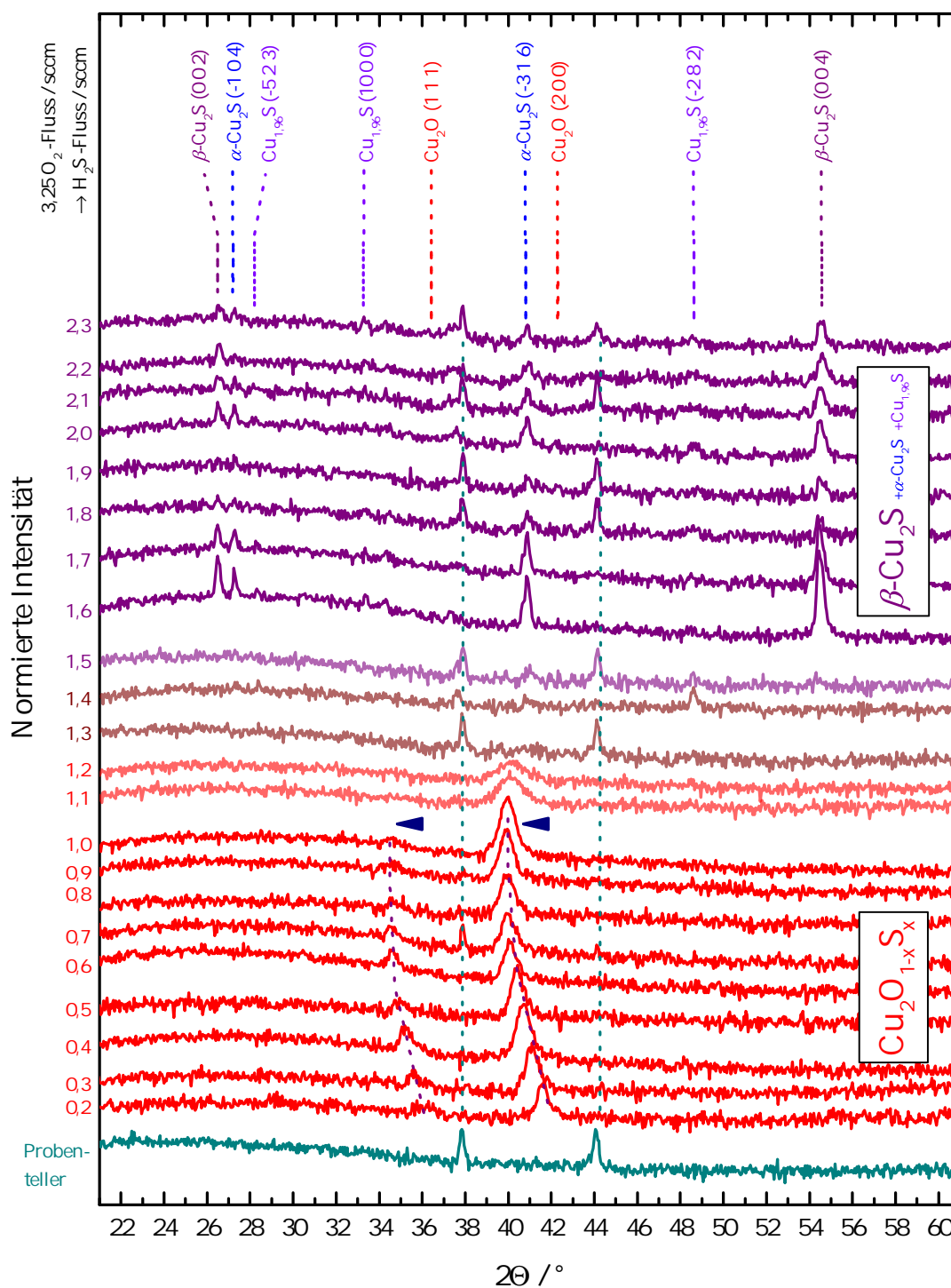


Abbildung 5.36: Normierte Diffraktogramme der Kupferoxisulfidserie $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ auf Glassubstrat. Die positionsstabilen Reflexe gehören zum Probenteller aus Aluminium.

5.5.1 Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$

In Abbildung 5.36 sind die Röntgendiffraktogramme aller Proben dieser Serie übereinander auf den höchsten Reflex normiert dargestellt. Ausgehend vom niedrigsten H_2S -Fluss entsteht die kubische Kupferoxidphase Cu_2O . Es werden die typischen (1 1 1) und (2 0 0)-Reflexe bei ca. $36,4$ und $42,3^\circ$ beobachtet. Baut sich das isovalente, jedoch größere Schwefelatom auf Sauerstoffplatz S_O in das kubische Gitter ein, erfolgt eine Gittervergrößerung. Diese Ausdehnung zeigt sich in der Verschiebung der Hauptreflexe des Cuprits zu kleineren Winkeln. Ab einem H_2S -Fluss von $0,8$ sccm verweilen die Reflexe nahezu konstant bis zum Ende des kubischen Cu_2O -Bereiches. XPS-Messungen (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy; Röntgenphotoelektronenspektroskopie) ergaben, dass ab $0,8$ sccm das Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefel bei etwas 1 liegt. Da das Gitter bereits geweitet ist, erfolgt nur der Austausch der Anionen. Ab einem Fluss von $1,1$ sccm scheint das kubische Gitter nicht mehr stabil zu sein, was zu einem amorphen Bereich führt. Der (1 1 1)-Reflex kann nicht mehr beobachtet werden, während der (2 0 0)-Reflex breiter wird. Die Probe, die bei einem H_2S -Fluss von $1,3$ sccm abgeschieden wurde, ist röntgenamorph, weswegen überhaupt keine Reflexe beobachtet werden. Lediglich die Reflexe des Probenhalters aus Aluminium werden weiterhin detektiert. Ab einem H_2S -Fluss von $1,4$ sccm zeigen sich erste, jedoch schwache, Reflexe des Kupfersulfidsystems. Diese deuteten jedoch nicht auf das zu erwartende β -Chalkosin, sondern aufgrund der Stöchiometrie auf das Djurleit ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$) mit dem (-2 8 2)-Reflex bei $2\Theta = 48,7^\circ$ hin.

Laut XPS-Messungen beträgt ab diesem Schwefelwasserstofffluss der Schwefelanteil auf dem Anionenplatz beinahe 100 %. Bei höheren H_2S -Flüssen taucht zusätzlich das deutliche Anzeichen des (-3 1 6)-Reflexes der monoklinen Tieftemperaturphase des Chalkosins bei $40,8^\circ$ auf und ebenso ein schwacher (0 0 4)-Reflex des β -Chalkosins bei $54,6^\circ$. Das Auftreten der Nebenphasen wurde bereits am binären Kupfersulfidsystem beobachtet. Der Grund dafür liegt in der Stöchiometrie und der Wahl der Temperatur während der Abscheidung. Da Glassubstrate eine größere Dicke und schlechtere Wärmeleitfähigkeit als Saphirsubstrate haben, kann hier die Substratoberfläche deutlich niedrigere Temperaturen besitzen als der Probenhalter selbst. Es wird keine Positionsverschiebung der Reflexe beobachtet. Der Sauerstoffanteil ist im gesamten Bereich der hexagonalen Cu_2S -Phase um ein Vielfaches geringer als der des Schwefels und hat somit kaum Einfluss auf die Gitterkonstanten. Allgemein ist der Bereich von $1,1$ bis $1,5$ sccm als Übergangsbereich anzusehen. Ab einem H_2S -Fluss von $1,6$ sccm dominieren die intensiven Reflexe des hexagonalen β -Chalkosins. Ebenfalls beobachtbar sind die (-5 2 3)- und (10 0 0)-Djurleitreflexe, welche mit der Erhöhung des H_2S -Flusses bzw. der Erniedrigung der Stöchiometrie an Intensität gegenüber den Reflexen des β -Chalkosins gewinnen. Einige Proben innerhalb der Cu_2S -Hauptphase scheinen etwas amorpher als andere zu sein, was deutlich an den Proben zu sehen ist, die bei $1,9$ und $2,0$ sccm abgeschieden wurden. Dies lässt sich auf nicht optimale Prozessparameter zurückführen.

In Abbildung 5.37 a) ist der Cu_2O -artige (0 0 2)-Reflex und der (0 0 4)-Reflex der β - Cu_2S -Phase sowie die dazugehörigen Halbwertsbreiten in Abhängigkeit des H_2S -Flusses abgebildet. Wie bereits diskutiert, schiebt der Cu_2O -Reflex mit der Erhöhung des Schwefelanteils im Gitter zu kleineren Winkeln. Ab einem Fluss von $0,8$ sccm verweilen

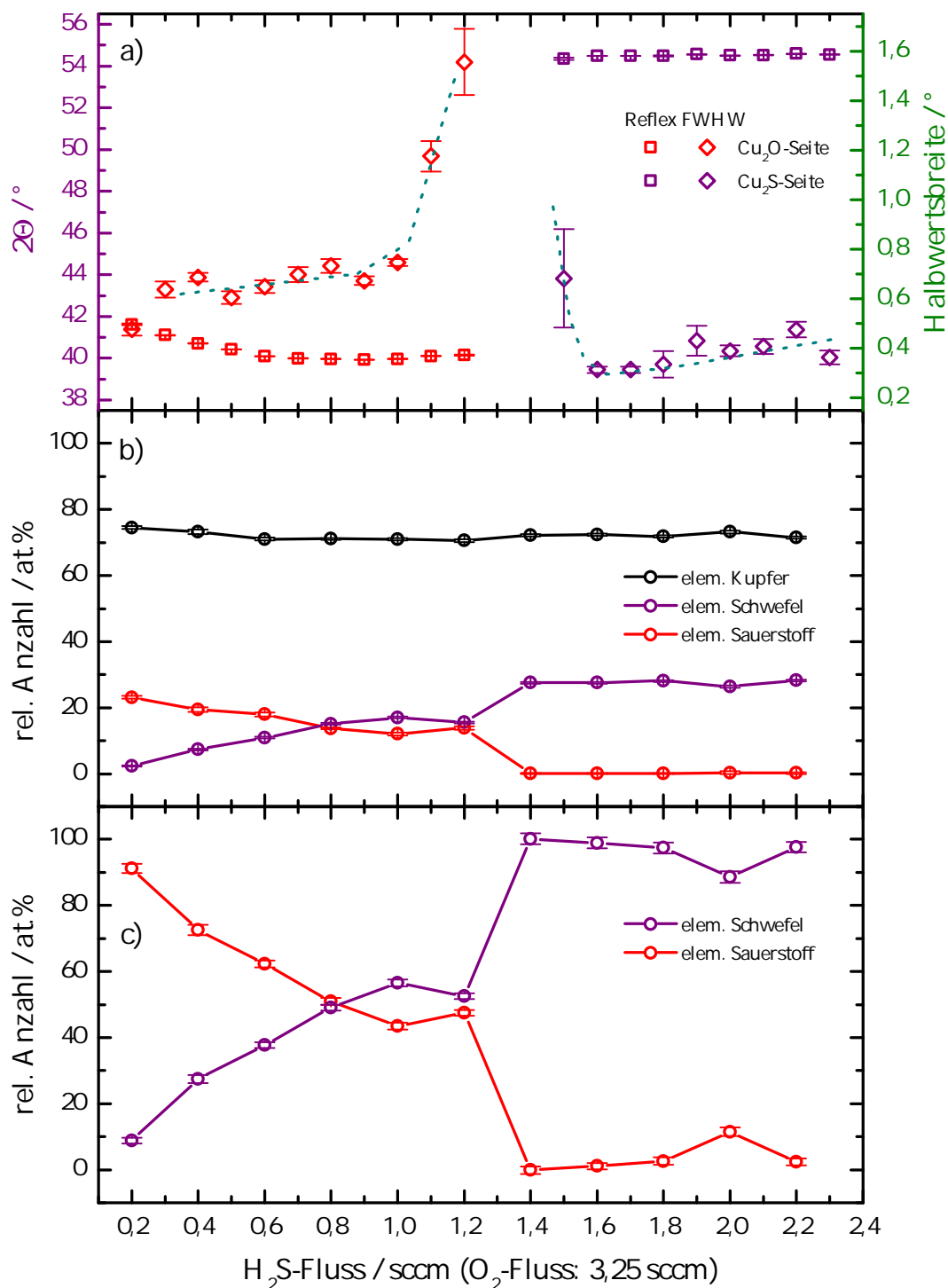


Abbildung 5.37: a) Reflexpositionen (Ordinate links) und die Halbwertsbreiten (Ordinate rechts) der einzelnen Proben der $Cu_2O_{1-x}S_x$ -Serie auf Glassubstrat in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während des Wachstums. b) Schwefel-, Sauerstoff- und Kupferanteile im relativen Verhältnis. c) Schwefel- und Sauerstoffanteile im relativen Verhältnis innerhalb der Schichten. [mit XPS bestimmt]

die Reflexe bei einer nahezu festen Position. Die Halbwertsbreite des Hauptreflexes bei 0,2 sccm hat den für diese Kristallstruktur niedrigsten Wert. Danach verbreitern sich die Reflexe mit der Erhöhung des H_2S -Flusses bis 1,0 sccm und wachsen für die beiden nachfolgenden Proben im Übergangsbereich rapide an. Nach dem röntgenamorphen Bereich kann der β -Chalkosinreflex detektiert werden, welcher eine nahezu konstante Halbwertsbreite bis zum Ende der Flussserie zeigt. Die Halbwertsbreite der ersten Probe in dieser Phase hat den höchsten Wert für diesen Bereich, während die beiden nachfolgenden Proben die niedrigsten Werte besitzen, was auf gute Kristallqualität und exakte Stöchiometrie schließen lässt. Mit der Erhöhung des H_2S -Flusses steigt die Breite der Reflexe leicht an, die Werte bleiben allerdings unterhalb der Werte für Cu_2O . Die Zunahme der Halbwertsbreiten im Übergangsbereich verdeutlichen die Erniedrigung der Fernordnung. Dies war zu erwarten, da die Kristallstrukturen der binären Ausgangsverbindungen Cuprit und β -Chalkosin sich stark unterscheiden.

Das Konzentrationsverhältnis der beiden Anionen (Abb. 5.37 c)) zeigt, dass für den niedrigsten H_2S -Fluss bereits ca. 10 % Schwefel in das kubische Gitter einbaut und Sauerstoff verdrängt wird. Die beiden Atomanteile verlaufen nahezu linear bis 0,8 sccm, wo beide Atomsorten gleich oft vorliegen. Im Übergangsbereich bildet sich ein Plateau aus mit einem Anteil von etwa 55 % Schwefel auf Sauerstoffplätzen, was für eine Sättigung des kubischen Gitters spricht. Der relative Atomanteil an Kupfer (Abb. 5.37 b)) nimmt zum Ende des kubischen Bereiches um ca. 4 % ab. Somit werden Kupferleerstellen erzeugt, während die Anionen das Gitter stabilisieren. Ab einem H_2S -Fluss von 1,4 sccm erfolgt der Übergang zum Sulfidsystem, wo der Sauerstoff nur im einstelligen Prozentbereich (Abb. 5.37 b)) vorzufinden ist, wobei die hexagonale β -Chalkosinphase erst bei 1,5 sccm detektiert werden kann. Der Kupferanteil steigt mit dem Auftreten der hexagonalen Phase wieder an, bleibt jedoch unterhalb des Wertes der ersten Probe dieser Serie. Das liegt am Auftreten der Djurleitnebenphasen. Allgemein sinkt der Kupferanteil leicht im Bereich hexagonale Phase, was wieder auf Kupferleerstellenbildung hindeutet. Nur bei der Zusammensetzung bei 2,0 sccm weicht der Kupferanteil vom Trend ab, was sich ebenfalls in der leichten Abnahme von Schwefel bzw. leichten Zunahme an Sauerstoff zeigt. Der relative Schwefelanteil steigt in der Chalkosinphase leicht an, was durch die Abnahme an Kupfer im Gitter hervorgerufen wird. Der tatsächliche Sauerstoffanteil sinkt innerhalb der β -Chalkosinphase auf ein Minimum, abgesehen von den Proben, die bei 2,0 und 2,2 sccm abgeschieden wurden. Allerdings müssen die Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden. Die Reduzierung auf zwei Bestandteile und die Rechnung mit zwei Kationen und einem Anion als Bestandteil der chemischen Bindung verzerrt schwache Änderungen. Hinzu kommt, dass Meyer *et al.* dieser Analyseverfahren einen Fehler von 5 % einräumen [200]. Da nicht alle Proben mittels XPS-Messmethode untersucht wurden, kann keine Aussage über die Zusammensetzung der Übergangspröbe, welche bei einem H_2S -Fluss von 1,3 sccm abgeschieden wurde, getroffen werden. Da die XPS-Messungen keine Anzeichen einer Cu_xS -Verbindung liefern, kann hier davon ausgegangen werden, dass der relative Schwefelanteil auf Sauerstoffplätzen über 50 % liegt, jedoch auch unterhalb von 90 %.

In Abbildung 5.38 sind die Raman-Spektren sowie die Referenzmessungen der beiden binären Ausgangsverbindungen dargestellt. Die Raman-Spektren der kubischen Cu_2O Proben, die bei 3,8 sccm Sauerstofffluss auf Saphirsubstrat abgeschieden wurden, sind in Abb. 5.38 e) abgebildet. Die nach der Literatur erwarteten Positionen der Cu_2O Moden sind in der Abbildung als vertikale Linien eingezeichnet. Die Modenpositionen

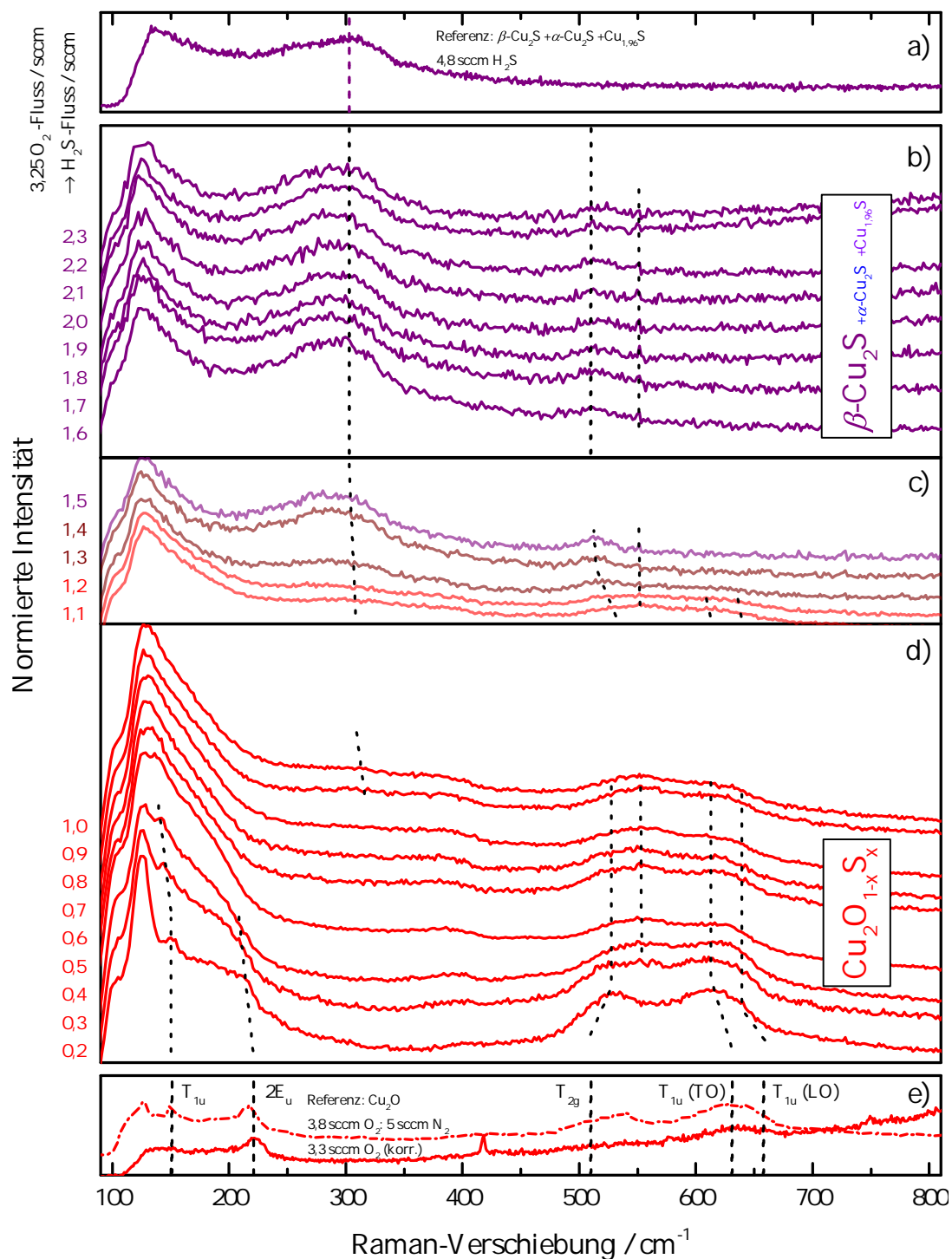


Abbildung 5.38: Normierte Raman-Spektren der Kupferoxisulfidserie. a) Referenz Chalkosin, b) $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ mit geringem O₂-Anteil, c) amorpher Übergang, d) Kupferoxisulfid in kubischer Kristallstruktur und e) Referenz Cuprit: (durchgezogene Linie) undotiert und (gestrichelte Linie) Stickstoff-dotiert mit 5 sccm (N₂). Die Anregungswellenlänge betrug 532 nm mit 1% Laserleistung bei einem 50×-Objektiv. Die gestrichelten Linien dienen als ein Leitfaden.

der N-dotierten Serie weichen aufgrund des Stickstoffeinbaus von den Modenpositionen der binären undotierten Kupferoxidserie ab. Das abweichende Modenverhalten findet sich ebenfalls im ternären $\text{Cu}(\text{O},\text{S})$ -System (Abb. 5.38 d)). Aufgrund der Gittererweiterung schieben die infrarot-aktiven Moden T_{1u} , $2E_u$, T_{1u} (TO) und T_{1u} (LO) zu kleineren Raman-Verschiebungen, während die einzige Raman-aktive Mode T_{2g} eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zeigt. Das Auftreten der infrarot-aktiven Moden wurde bereits bei der Betrachtung der undotierten Cu_xO -Serie diskutiert [89, 168, 169, 202]. Im H_2S -Flussbereich 0,2 bis 0,4 sccm schieben bis auf die $2E_u$ -Mode alle Moden zu festen Positionen, wo diese bis zum Ende des kubischen Bereiches detektiert werden konnten. Die $2E_u$ -Mode ist nur als Schulter der T_{1u} -Mode sichtbar und verschwindet mit steigendem Fluss. Somit ist das Verhalten der Moden ähnlich zu dem Verhalten der XRD-Reflexe. Zusätzlich kann hier eine zusätzliche schwache Mode bei ca. 550 cm^{-1} beobachtet werden, welche ab 0,3 sccm bis zum Wachstumsfluss der untersuchten Serie die gleiche Position durch beide Phasen hindurch beibehält. Diese Mode wurde auch bei den Stickstoff-dotierten Proben in der Cu_2O -Phase beobachtet und hängt somit mit der Einwirkung von Fremdatomen auf das Schwingungsverhalten der Cu-O-Verbindung zusammen. In Abb. 5.38 c) ist der amorphe Zwischenbereich dargestellt, wo die charakteristische Cu_2S -Mode bei 300 cm^{-1} deutlich auftritt [186, 187, 203], welche dem β -Chalkosin zugeordnet werden kann. Die übrigen Moden in diesem Zwischenbereich nehmen an Intensität ab bzw. schieben zu kleineren Raman-Verschiebungen. Die charakteristische Mode der β -Chalkosinphase (Abb. 5.38 b)) ist deutlich zu erkennen und ist vergleichbar mit den Ergebnissen der binären Cu_xS -Serie zuvor (Abb. 5.38 a)), wo neben dem β -Chalkosin auch die Tieftemperaturphase und das Djurleit vorliegen. Da bei der Referenzprobe keine weiteren Moden beobachtet wurden, müssen die beiden zusätzlichen Moden bei 500 cm^{-1} und die eben beschriebene Mode bei 550 cm^{-1} mit dem Kupferoxid zusammenhängen. Die Mode bei 500 cm^{-1} könnte die verschobene T_{2g} -Mode des Cu_2O sein. Allgemein liegen diese beiden zusätzlichen Moden an ähnlichen Positionen wie die Moden des Paramelaconites, welches einer Kombination der Strukturen des Cu_2O und CuO entspricht. Weitere Untersuchungen an diesem ternären System könnten mehr Erkenntnis über das Schwingungsverhalten der Cu-O-S-Verbindungen liefern.

Die Bandlücken wurden von Christian Kandzia [87] aus Tauc-Darstellungen der Transmissionsmessungen ermittelt. Im kubischen Cu_2O Bereich liegen die Werte bei 2,3 eV und somit höher als die Literaturwerte von 1,71-2,1 eV [91, 100] bzw. die Werte der zuvor bestimmten binären Cuprite. Trotz der Gitteraufweitung verweilen die Bandlücken bei diesem Wert. Sobald der Übergangsbereich einsetzt, sinken die Bandlücken auf 1,5 eV für den Cu_2S -Bereich und behalten diesen Wert bis zum höchsten H_2S -Fluss bei. Dieser Wert ist ebenfalls höher als die zuvor bestimmten Werte des binären Systems. Die bestimmten Bandlücken scheinen mehr von der Kristallstruktur als von der Stöchiometrie abzuhängen [87].

5.5.2 Thermoelektrische Charakterisierung der $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$

In Abbildung 5.39 sind die elektrischen Parameter der $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ -Serie in Abhängigkeit des H_2S -Flusses abgebildet. Die Bereiche unterschiedlicher Kristallstrukturen sind entsprechend gekennzeichnet. Die Werte der Seebeck-Koeffizienten (Abb. 5.39 a)), gemessen bei 20°C mittlerer Temperatur, weisen alle ein positives Vorzeichen

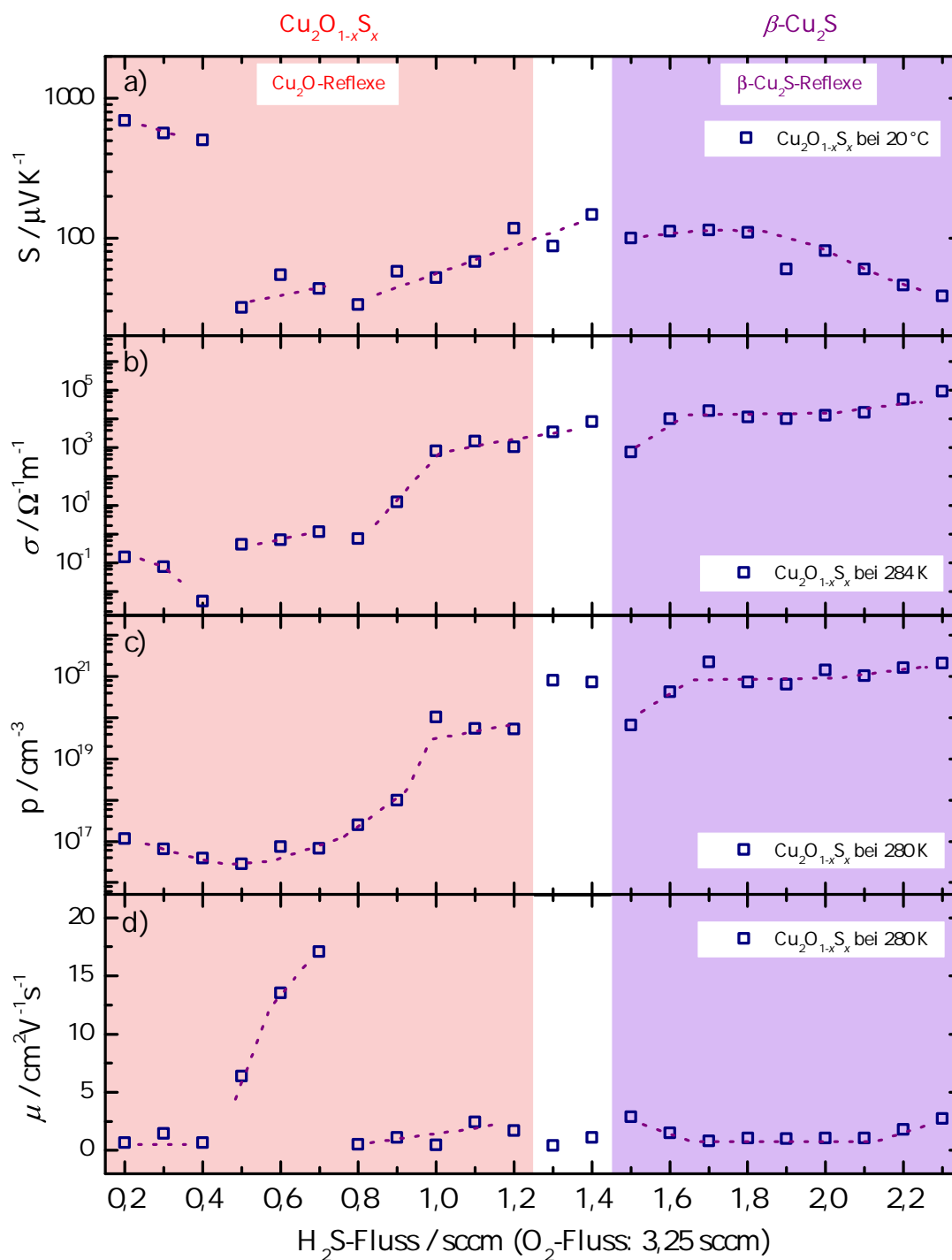


Abbildung 5.39: Elektrische Parameter der Kupferoxisulfidserie auf Glassubstrat in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während der Abscheidung: a) Seebeck-Koeffizient S , b) elektrische Leitfähigkeit σ , c) Ladungsträgerkonzentration p und d) Ladungsträgerbeweglichkeit μ .

auf, was auf die p -Leitung durch Kupferleerstellen V_{Cu} hindeutet. In Abb. 5.39 b), c) und d) sind die elektrische Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit aufgetragen. Alle Parameter zeigen ein ähnliches Verhalten innerhalb der Kompositionsbereiche, die den unterschiedlichen Kristallstrukturen entsprechen. Während sich der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten bei den binären Cu_xO - und Cu_xS -Verbindungen antiproportional zur elektrischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration verhält, verlaufen die Parameter des ternären Kupferoxisulfids fast proportional zueinander.

Bei den Proben, die bei H_2S -Flüssen zwischen 0,2 und 0,4 sccm abgeschieden wurden, ist eine starke Aufweitung des kubischen Cupritgitters anhand der Verschiebung der XRD-Reflexe zu kleineren Winkelpositionen zu beobachten. Bei der Probe mit dem geringsten Schwefelanteil liegt der Seebeck-Koeffizient bei ca. $700\mu\text{VK}^{-1}$, die elektrische Leitfähigkeit bei $0,15\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ und die Ladungsträgerkonzentration beträgt ca. $1,2\cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Mit der Erhöhung des H_2S -Flusses sinken diese Werte, während die Beweglichkeit in diesem Bereich um einen Wert von ca. $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ schwankt. Alle in diesem Flussbereich gemessenen Werte sind vergleichbar mit denjenigen der undotierten Cuprite.

Zwischen den Flüssen von 0,5 bis 0,7 sccm wächst das S/O-Verhältnis auf beinahe 1 an, wodurch die Kristallstruktur mehr dem kubischen Cu_2S ähnelt, welches erst bei hohen Temperaturen entsteht und metallischen Charakter besitzt. In diesem Flussbereich finden sich entsprechend niedrige Werte des Seebeck-Koeffizienten von ca. $40\mu\text{VK}^{-1}$, während die elektrische Leitfähigkeit im Mittel bei ca. $0,8\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ liegt. In diesem Flussbereich findet sich die niedrigsten Ladungsträgerkonzentrationen in der Größenordnung von 10^{16}cm^{-3} , während die Beweglichkeit vergleichsweise hohe Werte von ca. $17\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreicht. Die Veränderung der Morphologie der Schichten trägt wahrscheinlich zur Beweglichkeitszunahme bei. In Abbildung 5.40 sind REM-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskopie) von Proben, die mit den Flüssen von 0,2 bis 0,9 sccm H_2S abgeschieden wurden, dargestellt. Bei den Proben mit Flüssen 0,5 bis 0,7 sccm (Abb. 5.40 d-f)) ist eine Veränderung der Säulen (linke Bildseite) und der Oberflächenmorphologie (rechte Bildseite) zu beobachten. Die zuvor ausgeprägte kolumnare Struktur der Kristallite scheint in diesem Flussbereich etwas aufzuweichen. Besonders an der Oberfläche scheinen die Kristallite zu verschmelzen, wodurch die Korngröße anwächst.

Ab 0,8 sccm sind die kubischen Gitterkonstanten beinahe konstant und der relative Schwefelanteil zum Sauerstoff wächst über 1 zum Ende der Kupferoxisulfidphase bei 1,2 sccm. Von den bei hohen Flüssen gewachsenen Proben hat die bei 0,8 sccm H_2S abgeschiedene die kleinste Fehlstellenkonzentration, d. h. die beste Stöchiometrie. Mit der Erhöhung des H_2S -Flusses werden weitere Kupferleerstellen erzeugt, was zu der enormen Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zum Ende des Phasenbereiches auf ca. $5\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ führt, während die Beweglichkeit dieser Proben wieder auf $1-2\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ zurückfällt. Mit dem Anstieg der Ladungsträger erhöht sich ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit auf ca. $1,4\cdot 10^3\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ und der Seebeck-Koeffizient auf ca. $100\mu\text{VK}^{-1}$.

Der amorphe Übergangsbereich vom ternären $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ zum quasi binären Cu_2S findet bei den H_2S -Flüssen von 1,3 und 1,4 sccm statt. Die Beweglichkeit fällt unter $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, während die Ladungsträgerkonzentration stark auf ca. $7,7\cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$,

die elektrische Leitfähigkeit auf beinahe $8000 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ und der Seebeck-Koeffizient auf fast $150 \mu\text{VK}^{-1}$ ansteigen.

Der ternäre Kupferoxisulfid-Phasenbereich liegt hier bis zu einem Fluss von 1,2 sccm vor, während bei Flüssen oberhalb von 1,5 sccm das β -Chalkosin samt Nebenphasen mit geringem Sauerstoffanteil (unter 0,3%) vorliegt. Die Parameter S , σ , p und μ weisen bei der Schicht, welche bei 1,5 sccm H_2S -Fluss abgeschieden wurde, nahezu die gleichen Werte wie vor dem Übergangsbereich auf. Mit der Erhöhung des Reaktivgasflusses bzw. der Kupferleerstellen steigen die Ladungsträgerkonzentration für die letzte Schicht der betrachteten Probenserie, welche bei einem H_2S -Fluss von 2,3 sccm abgeschieden wurde, auf ca. $2,1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ und die elektrische Leitfähigkeit auf ca. $9 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Die Beweglichkeit erniedrigt sich innerhalb des Bereichs der Chalkosinphase, steigt jedoch zum Ende des Bereichs auf beinahe $3 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, während der Seebeck-Koeffizient erst leicht auf ca. $110 \mu\text{VK}^{-1}$ (1,7 sccm) ansteigt und zum Ende der Serie auf ca. $40 \mu\text{VK}^{-1}$ abfällt. Das Vorhandensein des geringen Sauerstoffanteils hat einen Einfluss auf die Parameter. Im Gegensatz zu Sauerstoff-freien Chalkosinproben, welche bei höheren H_2S -Flüssen abgeschieden wurden, besitzen diese Chalkosinschichten höhere Ladungsträgerkonzentrationen und eine höhere elektrische Leitfähigkeit, während der Seebeck-Koeffizient und die Beweglichkeiten entsprechend niedriger ausfallen. Dadurch, dass der Sauerstoff isovalent zu Schwefel ist, erfolgt keine direkte Dotierung. Der Sauerstoff stabilisiert jedoch das Cu_2S -Gitter, ähnlich zum Stickstoff bei den Cupriten. Dies zeigt, dass der Sauerstoff auf Schwefelplätzen vorzufinden ist. Durch das aufgeweitete Gitter entstehen vermehrt Kupferleerstellen, wodurch sich das Störstellenband verbreitert und die effektive Aktivierungsenergie sinkt.

In Abbildung 5.41 sind die berechneten thermoelektrischen Größen und die Aktivierungsenergien der Ladungsträger dargestellt. In Abb. 5.41 a) sind die Leistungsfaktoren P dieser Serie bei ca. 284 K angegeben. Mit dem niedrigsten H_2S -Fluss von 0,2 sccm beginnend ergibt sich ein Leistungswert von $7,3 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Die zwischen 0,2 und 0,4 sccm abgeschiedenen Schichten sind von ähnlicher Zusammensetzung wie die undotierten Cuprite. Trotz des erhöhten Seebeck-Koeffizienten dominiert das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit den Leistungsfaktor. Dieser nimmt bis auf ein Minimum von $3,8 \cdot 10^{-10} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ bei einem Fluss von 0,5 sccm ab. Mit überwiegendem Schwefelanteil im Gitter steigen die Leistungswerte um mehrere Größenordnungen bis auf $1,4 \cdot 10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ zum Ende des Flussbereiches der kubischen Kupferoxisulfidphase. Im amorphen Übergangsbereich bei einem Fluss von 1,4 sccm wird der zweithöchste Leistungswert von $1,6 \cdot 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ beobachtet.

Sobald sich die hexagonale Chalkosinphase bildet, sinkt der Leistungswert auf vergleichbare Werte vor dem Übergangsbereich. Mit steigendem Fluss und Zunahme der Kupferleerstellen erhöht sich der Leistungsfaktor und erreicht ein Maximum von $2,3 \cdot 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ bei der Schicht, welche mit einem H_2S -Fluss von 1,7 sccm abgeschieden wurde. Die moderaten Seebeck-Koeffizienten in diesem Flussbereich und die hohen elektrischen Leitfähigkeiten begünstigen diesen Sachverhalt. Mit der Abnahme des Seebeck-Koeffizienten zu höheren Reaktivgasflüssen sinkt der Leistungsfaktor leicht und steigt erst zum Ende des Serie wieder an, begünstigt durch den enormen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Im Mittel sind die Werte vergleichbar mit den Ergebnissen der binären Chalkosinschichten auf Glassubstraten.

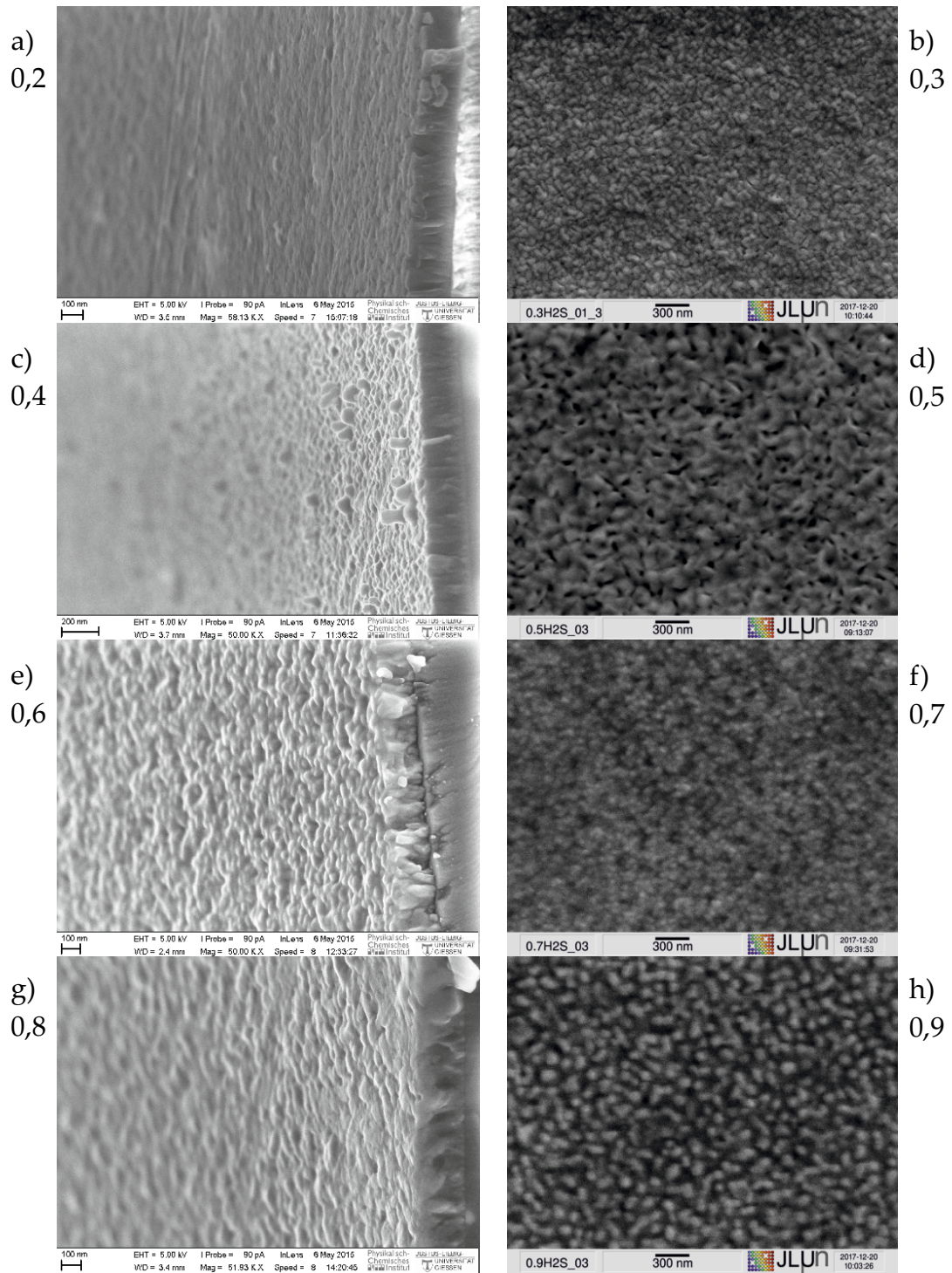


Abbildung 5.40: a)-h) REM-Aufnahmen der $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ -Proben, hergestellt im H_2S -Flussbereich 0,2-0,9 scm. Links: Bruchkantenaufnahmen von Proben mit ganzzahligen Werten des H_2S -Flusses [aus [134]]. Rechts: Oberflächenaufnahmen von Proben mit ungeraden Flüssen.

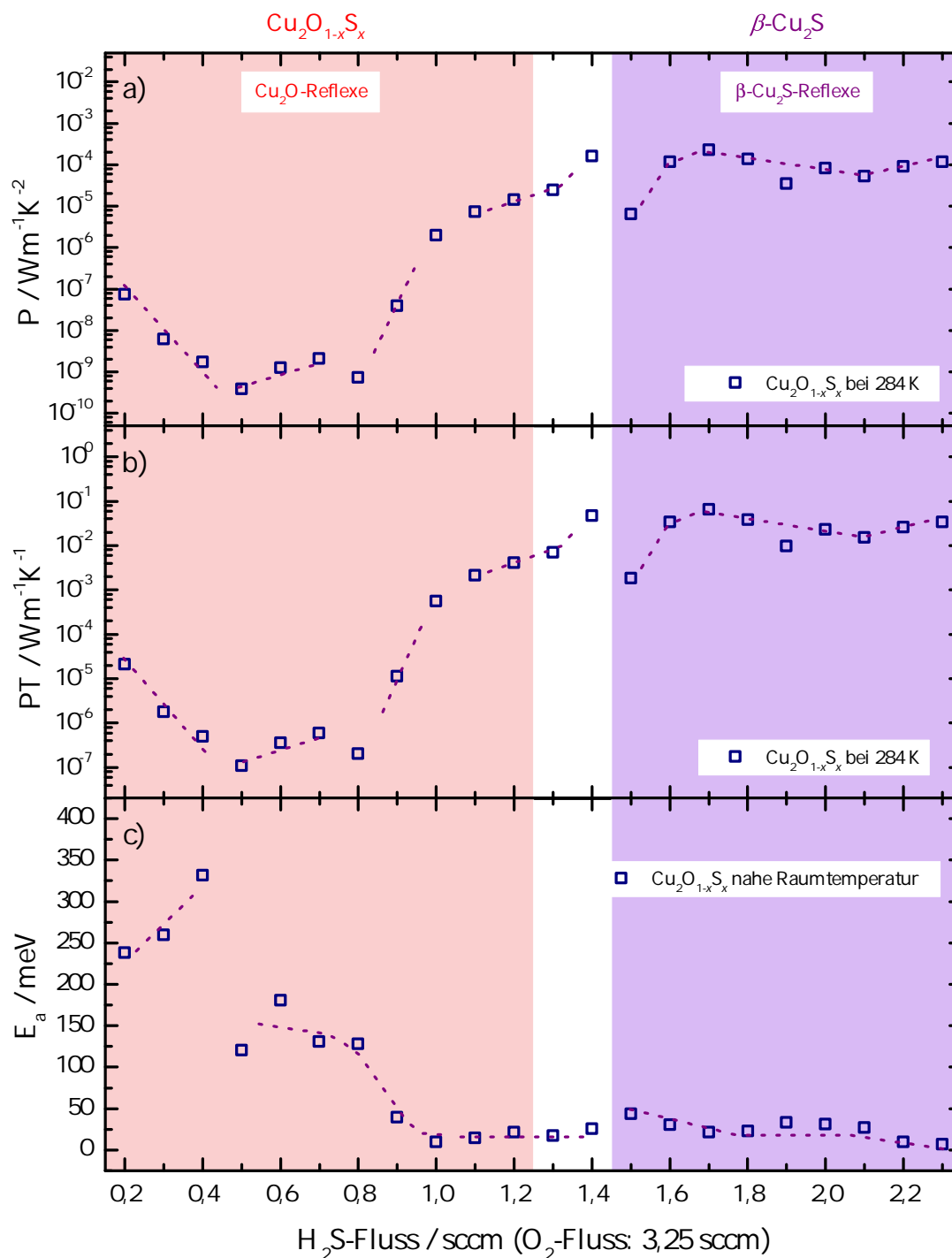


Abbildung 5.41: a) Berechnete Leistungsfaktoren P der Kupferoxisulfidserie auf Glassubstrat in Abhängigkeit des Schwefelwasserstoffflusses, welcher während der Abscheidung verwendet wurde. b) Die mit der Temperatur 284 K verrechneten Leistungsfaktoren, welche den gesamten Zähler des Gütefaktors bilden und c) die aus der Arrheniusdarstellung ($\ln \rho$ gegen T^{-1}) bestimmte Aktivierungsenergien der Ladungsträger. Die gestrichelten Linien dienen als ein Leitfaden.

In Abb. 5.41 b) sind die mit der Temperatur von 284 K berechneten Leistungsfaktoren dargestellt. Da erneut keine Wärmeleitfähigkeit gemessen werden konnte, wird an dieser Stelle ein möglicher Gütefaktor ZT abgeschätzt. Die Größenordnung in Abb. 5.41 b) deutet die möglichen Gütefaktorwerte bei Raumtemperatur an, wenn die thermische Leitfähigkeit im einstelligen Zahlenbereich bleibt, was bisher bei den in dieser Arbeit vermessenen Oxidverbindungen gegeben zu sein scheint. Da die ersten drei Proben große Ähnlichkeiten zu den binären Cupriten haben, müsste auch hier die thermische Leitfähigkeit bei 5 bis $6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ liegen. Somit wird hier ein ZT -Wert in der Größenordnung von 10^{-6} erwartet. Das Ersetzen des Sauerstoffes durch Schwefel bei den ternären Zinkoxisulfiden erniedrigt die thermische Leitfähigkeit um eine Größenordnung. Solch eine drastische Erniedrigung wird hier nicht vermutet, da keine lokalen Moden beobachtet wurden, jedoch wäre ein realistischer Wert der gesputterten Schichten zwischen 1 bis $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ für den kubischen Kupferoxisulfidbereich zu erwarten. Somit würde der ZT -Verlauf dem hier dargestellten PT Verlauf folgen und die Werte bis zu einem Fluss von 1,2 sccm müssten in der selben Größenordnung liegen. Damit würden sich für die Zusammensetzungen nahe dem Verhältnis $\text{S}/\text{O}=1$ ($x=0,5$) ZT -Werte in der Größenordnung von 10^{-3} ergeben.

Erwartungsgemäß besitzen amorphe Zusammensetzungen eine niedrigere thermische Leitfähigkeit als ihre kristallinen Pendanten. Somit würde der ZT -Wert der bei 1,4 sccm abgeschiedenen Schicht in der Größenordnung 10^{-2} liegen. Abgesehen von der Schicht, die bei 1,5 sccm abgeschieden wurde, liegen die restlichen PT -Werte des hexagonalen Phasenbereiches zwischen $2,5 \cdot 10^{-2}$ und $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und damit höher als bei binären Chalkosinschichten auf Glassubstraten. Somit zeigt sich, dass bereits geringe Sauerstoffkonzentrationen zu einer Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften dieses Materials führen. Wie bereits diskutiert, finden sich für nanostrukturiertes β -Chalkosin extrem niedrige thermische Leitfähigkeiten von ca. $0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [139]. Da keine Untersuchungen der thermischen Leitfähigkeit der Schichten durchgeführt werden konnten, kann hier keine Aussage getroffen werden, ob dieser niedrige Wert auch bei den hier gesputterten Schichten auftreten würde. Inwiefern der Sauerstoff die Phononenstreuung beeinflusst, bleibt ebenfalls zu klären. Bei den hier gesputterten Schichten kann in der Regel ein realistischer Wert für die Wärmeleitfähigkeit mit ca. $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ abgeschätzt werden. Der beste Gütefaktor der hexagonalen Phase bei Raumtemperatur könnte somit bei ca. 0,07 liegen. Mit der Zuhilfenahme von Temperaturverläufen der Gütefaktoren der gepressten Chalkosine aus der Literatur könnte der abgeschätzte Wert des hier vorliegenden Sauerstoff-gestützten β -Chalkosins bei 700 K bei ca. 1 liegen [139].

Der Kupferoxisulfidbereich weist niedrige Ladungsträgerkonzentrationen auf, was zu ungünstigen Leistungsfaktoren führt. Somit ist das undotierte $\text{CuO}_{1-x}\text{S}_x$ eher ungeeignet für thermoelektrische Anwendungen. Zukünftige Untersuchungen mit zusätzlicher/anderer Dotierung könnten zeigen, ob der Leistungsfaktor wie bei den Stickstoff-dotierten Cupriten erhöht werden kann. Sowohl der röntgenamorphe als auch der Sauerstoff-gestützte Chalkosinbereich liefern gute Voraussetzungen für gute Thermoelektrika, da typischerweise die ZT -Werte mit steigender Temperatur zunehmen.

In Abb. 5.41 c) sind abschließend die mit der Arrheniusdarstellung bestimmten Aktivierungsenergien E_a der Kupferleerstellen gegen den zur Herstellung verwendeten Schwefelwasserstofffluss abgebildet. Die Schicht mit dem geringsten Schwefelanteil

weist eine Aktivierungsenergie von 238 meV auf. Dies ist in guter Übereinstimmung zu den Befunden an undotierten Cupriten. Mit der Gitteraufweitung erfolgt eine Erhöhung der Kupferleerstellenenergie auf 331 meV über dem Valenzband.

Wie auch anhand der anderen Parameter beobachtet, erfolgt eine große Änderung des Parameters bei einem Fluss von 0,5 sccm, wo mit steigendem H₂S-Fluss die Aktivierungsenergie von ca. 150 auf 10-20 meV bis in den Übergangsbereich zu der binären Chalkosinphase abfällt. Über die Bandstruktur von Kuperoxisulfiden ist nur wenig bekannt. Der energetische Abstand des Akzeptors scheint jedoch mit der Zunahme an Schwefel und Kupferleerstellen im Gitter und der damit verbundenen Verbreiterung des Akzeptorbandes effektiv zum Valenzband zu schieben.

Ab einem H₂S-Fluss von 1,5 sccm bildet sich die hexagonale β -Chalkosinphase mit der Aktivierungsenergie von ca. 43 meV. Mit der weiteren Erhöhung des Reaktivgasflusses nimmt die Aktivierungsenergie mit der Verbreiterung des Akzeptorbandes auf ca. 7 meV zum Ende der Probenserie ab. Im Gegensatz zu den O-freien Chalkosinproben sind die hier gemessenen Aktivierungsenergien deutlich kleiner, was auf den geringen Sauerstoffanteil zurückgeführt werden kann. Der Sauerstoff hat wohl eine Kristallgitter-bildende Eigenschaft ähnlich wie der Stickstoff bei den Cupriten, wodurch mehr Kupferleerstellen entstehen. Im Allgemeinen ähnelt der Verlauf der Aktivierungsenergie dem inversen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit.

In Abbildung 5.42 sind die gemessenen thermoelektrischen Parameter gegen die Temperatur aufgetragen. Aus Darstellungsgründen wurde nur eine Auswahl von Messkurven aufgetragen. In Abb. 5.42 a) ist die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten dargestellt. Der Verlauf der bei 0,2 sccm H₂S-Fluss abgeschiedenen Schicht ist annähernd konstant und vergleichbar mit dem undotierten Cuprit. Die Schicht, die bei dem H₂S-Fluss von 0,5 sccm abgeschieden wurde, zeigt mit sinkender Temperatur ein abfallendes, lineares Verhalten. Die restlichen Schichten weisen ein ähnliches Verhalten auf und unterscheiden sich nur in ihrer Lage. Die Abnahme des Seebeck-Koeffizienten mit der Erniedrigung der Temperatur ist typisch für Halbleiter.

In Abb. 5.42 b) sind die temperaturabhängigen Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit abgebildet. Die Verläufe zeigen ein typisch halbleitendes Verhalten, d. h. die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit Abnahme der Temperatur ebenfalls ab. Mit der Zunahme des Schwefels im kubischen Kupferoxisulfidgitter zeigt sich verstärkt exponentielle Abnahme der Leitfähigkeit zu tieferen Temperaturen.

In Abbildung 5.42 c) sind die Temperaturabhängigkeiten der Ladungsträgerkonzentrationen aufgetragen. Die hochohmigen Schichten der Kupferoxisulfide besitzen niedrige Ladungsträgerkonzentrationen, welche aufgrund thermischer Aktivierung mit der Temperatur leicht zunehmen. Die röntgenamorphen Schichten, gewachsen im Flussbereich von 1 bis 1,5 sccm H₂S, besitzen höhere Ladungsträgerkonzentrationen. Sobald sich die hexagonale Chalkosinphase ausbildet, nimmt die Ladungsträgerkonzentration wieder ab und der Verlauf zeigt ein starkes thermisch aktiviertes Verhalten. Mit der Erhöhung des H₂S-Flusses erfolgt eine Stöchiometrieerniedrigung. Aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergien in der Chalkosinphase zeigt sich das thermisch aktivierte Verhalten schon bei tieferen Temperaturen. Bei höheren Temperatur sind die Ladungsträger alle angeregt und daher die Ladungsträgerkonzentration nahezu konstant.

Die Beweglichkeitskurven der hochohmigen kubischen Kupferoxisulfide (Abb. 5.42 d)) zeigen eine extreme Zunahme der Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen, wobei

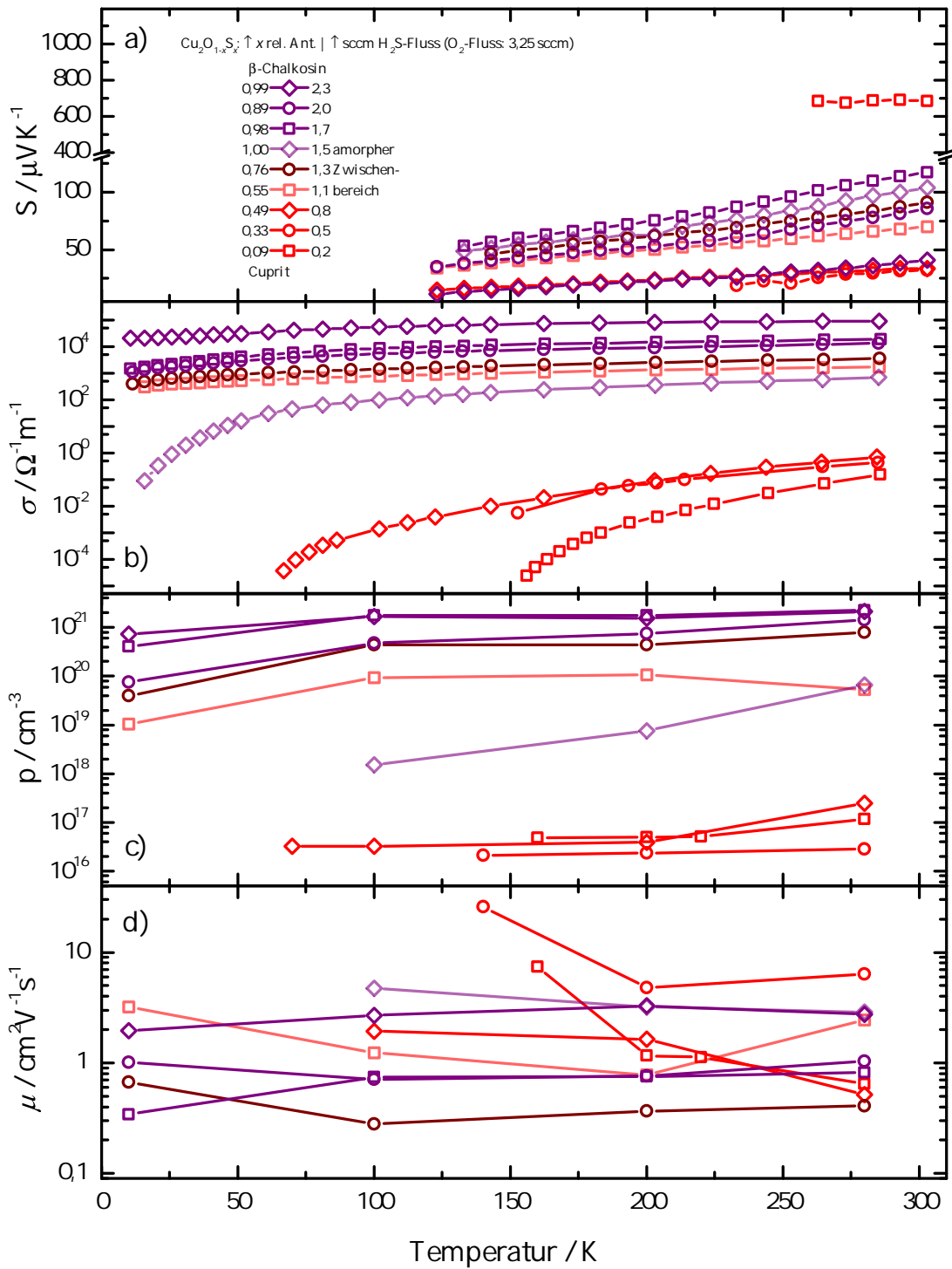


Abbildung 5.42: Thermoelektrische Parameter einiger ausgewählter Proben der Kupferoxisulfidserie auf Glassubstrat in Abhängigkeit der Temperatur: a) Seebeck-Koeffizient, b) elektrische Leitfähigkeit c) Ladungsträgerkonzentration und d) Ladungsträgerbeweglichkeit.

etwa $\mu \propto T^{-1}$ gilt. Das Verhalten der Beweglichkeit sowohl in den röntgenamorphen Schichten des Übergangsbereichs, als auch in der β -Chalkosinphase ist nahezu temperaturunabhängig.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Dünnschichten auf Basis von Oxiden und Sulfiden auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurden Parameter wie Seebeck-Koeffizient S , elektrische Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration (n oder p) und Wärmeleitfähigkeit κ temperaturabhängig im Bereich von ca. 150 bis 300 K untersucht. Mit diesen Ergebnissen konnten die für die Thermoelektrik relevanten Größen Leistungsfaktor und bei einigen Probenserien auch die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl ZT bestimmt werden. Mit dem Ziel kostengünstige, nachhaltige, umweltfreundliche und somit massentaugliche Materialien für thermoelektrische Anwendungen zu finden, wurden Kupferoxide, Kupfersulfide, Kupferoxisulfide und Zinkoxisulfide untersucht. Die Kupfer-Oxide/Sulfide/Oxisulfide sind aufgrund der vorliegenden Kupferleerstellen im Kristallgitter p -leitend, während das Zinkoxid und das ternäre Zinkoxisulfid aufgrund von flachen Donatorzuständen des Wasserstoffs n -leitend sind. Beide Materialklassen könnten die Basis zukünftiger nachhaltiger und ökologisch unbedenklicher thermoelektrischer Generatoren sein. Die Ausgangsstoffe dieser Verbindungen sind kostengünstig, umweltfreundlich und nicht ressourcenkritisch. Kathodenzerstäubung erlaubt die Herstellung von Schichten von $\text{Cu}_x(\text{O,S})$ und $\text{Zn}(\text{O,S})$ über einen weiten Kompositionsbereich. Solche Schichten sind exzellent geeignet, um thermoelektrische Eigenschaften als Funktion der Stöchiometrie und Dotierung zu bestimmen und zu bewerten. Bei den untersuchten Serien wurden Kupfer, ZnO und ZnS als Targetmaterialien im Sputterprozess verwendet. Bei allen Schichtserien wurden dann die thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Stöchiometrie bzw. Komposition untersucht.

Bei dem undotierten Kupferoxidsystem wurde der Einfluss der Phasenübergänge von Cu_2O (Cuprit) zu Cu_4O_3 und von Cu_4O_3 zu CuO (Tenorit) auf Glas- und Saphirsubstraten studiert. Für die Probenserien auf beiden Substratarten wurden die gleichen Phasenbereiche in Abhängigkeit des O_2 -Flusses im Wachstumsprozess beobachtet, wobei die Phasenübergänge in der Saphirserie bei einem leicht höheren O_2 -Fluss von 0,5 sccm gegenüber der Glasserie auftreten. Die Substratwahl hat einen geringen Einfluss auf die Parameter der hochstöchiometrischen Phasen, jedoch einen etwas größeren auf die dazwischenliegenden Übergangsbereiche. Die höchsten Seebeck-Koeffizienten bei Raumtemperatur dieser Serien finden sich für das Cuprit bei ca. $900 \mu\text{VK}^{-1}$ und das Tenorit bei ca. $560 \mu\text{VK}^{-1}$. Die Leistungsfaktoren dieser beiden Phasen liegen im Bereich 10^{-6} - $10^{-7} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ und die dazugehörigen Gütefaktoren ZT bei 10^{-6} .

Eine Steigerung dieser Parameter ist mit einer Stickstoffdotierung realisiert worden. Dabei wurde ein konstanter N_2 -Fluss von 5 sccm zusätzlich zum variierenden O_2 -Reaktivgas in die Prozesskammer eingeleitet. Neben den Abscheidungen von Stickstoffkomplexen bei kleinen Sauerstoffflüssen wurde Stickstoff auf Sauerstoffplätzen in das Cu_xO -System eingebracht. Mit der Erhöhung des Sauerstoffflusses wurde der Einfluss des Stickstoff-Akzeptors in der CuO -Phase geringer. Mit dem Einbringen von

Ladungsträgern sinken die Seebeck-Koeffizienten beider stabilen Phasen auf ca. 500 und 400 μVK^{-1} für das Cuprit bzw. Tenorit, während die verbesserte elektrische Leitfähigkeit die Leistungsfaktoren um eine Größenordnung auf 10^{-5} bis $10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ erhöht. Dadurch steigen die Gütefaktoren auf ca. $4 \cdot 10^{-3}$ für Cuprit und $2 \cdot 10^{-4}$ für Tenorit.

Mit dem Wechsel zum H_2S als Reaktivgas wurden Kupfersulfid dünnfilme abgeschieden. Der Einfluss des Wasserstoffs wird hier als gering angenommen. Bei niedrigen Schwefelwasserstoffflüssen wurde das in hexagonaler Kristallstruktur vorliegende $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ (β -Chalkosin) abgeschieden und mit der Erhöhung des Reaktivgasflusses erfolgte ein Übergang zum $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (Digenit). Da neben den Primärphasen weitere Kupfersulfidphasen mittels XRD nachgewiesen wurden, müssen die Sputterparameter weiter optimiert werden. So finden sich Anzeichen von $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ (Djurleit) und $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ (α -Chalkosin) Nebenphasen. Nur bei niedrigen H_2S -Flüssen wurde ein schmaler phasenreiner β -Chalkosinphasenbereich auf Saphirsubstrat beobachtet. In diesem Flussbereich wurde eine erniedrigte Ladungsträgerkonzentration gegenüber den Filmen auf Glassubstrat gemessen. Auch bei dieser Serie wurde ein geringer Einfluss der Substratwahl auf die Parameter Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit beobachtet. Ebenso unterschieden sich die Flussbereiche für den Hauptphasenübergang vom halbleitenden β -Chalkosin zum metallischen Digenit. Der höchste gemessene Seebeck-Koeffizient in der β -Chalkosin-artigen-Phase beträgt ca. 1 mVK^{-1} und der der Digenit-artigen-Phase ca. $30 \mu\text{VK}^{-1}$. Die Werte des Leistungsfaktors innerhalb der ersten Hauptphase liegen in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, während in der metallischen Phase aufgrund der leicht höheren elektrischen Leitfähigkeit der Schichten auf Glas die Leistungswerte auf $10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ansteigen. Aufgrund der schlechten Morphologie der Schichtoberflächen konnten keine thermischen Untersuchungen des Materials unternommen werden. Mit κ -Werten der Literatur können die Gütefaktoren der beiden Kupfersulfidphasen auf Glas bei Raumtemperatur auf eine Größenordnung 10^{-2} abgeschätzt werden. Stöchiometrieeffekte konnten nur im halbleitenden Phasenbereich beobachtet werden, während das metallische Digenit nahezu konstantes Verhalten aller Parameter entlang des betrachteten H_2S -Flussbereiches aufweist.

Mittels konstantem O_2 -Fluss und variierendem H_2S -Reaktivgasfluss wurden Kupferoxisulfide auf Glassubstraten realisiert. Bereits bei geringem Reaktivgasfluss erfolgt ein Austausch an Anionen im kubischen Cu_2O -Gitter, gefolgt von der Vergrößerung der Gitterkonstanten mit der Erhöhung des H_2S -Flusses bis zu der Komposition $\text{Cu}_2\text{O}_{0,45}\text{S}_{0,55}$. Mit der weiteren Erhöhung des Schwefelanteils wird die β -Chalkosinphase mit den Nebenphasen Djurleit und α -Chalkosin abgeschieden, während der Sauerstoffanteil auf unter 0,3% fällt. Bei geringem Schwefelanteil erreicht das ternäre $\text{Cu}_2(\text{O,S})$ Seebeck-Werte von ca. $700 \mu\text{VK}^{-1}$, worauf eine Erniedrigung mit der Erhöhung des Reaktivgases zum Rand des Phasengebiets bei hohen Flüssen erfolgt. Innerhalb der Cu_2S -Phase setzt sich dieser Trend fort. Der höchste Leistungsfaktor des $\text{Cu}_2(\text{O,S})$ liegt nahe der Phasengrenze in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, während der höchste Leistungsfaktor der Chalkosinphase mit geringem Sauerstoffanteil eine Größenordnung höher als im Falle des Sauerstoff-freiem β -Chalkosin ist und somit bei 10^{-4} liegt. Für das Kupferoxisulfid existieren keine Literaturwerte der Wärmeleitfähigkeit. Der ZT -Wert kann daher nur grob in der Größenordnung von 10^{-3} abgeschätzt werden, während der ZT -Wert des Sauerstoff-armen Chalkosins bei 10^{-2} liegen müsste.

Mittels Sputterverfahren abgeschiedenes $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ist lückenlos mischbar und ist somit ein ideales Modellsystem zum Studieren der thermoelektrischen Eigenschaften über die Einstellung der Komposition x . Anhand nominell undotierten $\text{Zn}(\text{O,S})$ wurde das Verhalten der Raman-Moden untersucht. Die Spektren zeigen lokale Moden, welche als Ursache für die drastische Erniedrigung der thermischen Leitfähigkeit verantwortlich sind [54]. Für thermoelektrische Untersuchungen wurden mittels Wasserstofffluss gering n -dotierte Proben abgeschieden und die Komposition x mittels XRD-Reflexpositionen bestimmt. Besonderer Fokus lag dabei auf den Proben mit Sauerstoff-reicher Komposition. Bei geringen Schwefelmengen weisen die Proben Seebeck-Koeffizienten von ca. $-150 \mu\text{VK}^{-1}$ auf, während die elektrische Leitfähigkeit bei über $1000 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ liegt. Der resultierende Leistungsfaktor liegt im Bereich von $10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ und der Gütefaktor um $2 \cdot 10^{-3}$ bei Raumtemperatur.

Bis auf die beabsichtigte Stickstoff-Dotierung des Kupferoxidsystems, waren alle anderen hier untersuchten Serien nominell undotiert bzw. gering dotiert, bewirkt durch den Reaktivgas H_2S . Dadurch, dass nun die basisbildenden Parameter der Materialzusammensetzungen bekannt sind, können zukünftige Dotierversuche unternommen werden, um höhere Ladungsträgerkonzentration bzw. höhere elektrische Leitfähigkeiten zu erzielen.

Erste Untersuchungen eines Prototypgenerators bestehend aus Wasserstoff-dotiertem ZnO und undotiertem Cu_2O als n - und p -Schenkel lieferten bei Raumtemperatur eine Thermospannung von $1,2 \text{mVK}^{-1}$ [204]. Des Weiteren müssen die Untersuchungen der thermoelektrischen Parameter auf den Temperaturbereich bis 1000°C ausgedehnt werden, um die Parameter für die anwendungsbezogenen Temperaturen zu optimieren und um die Stabilität der Oxide bzw. Sulfide in diesem Temperaturbereich zu prüfen. Weitere Kompositionsuntersuchungen könnten ebenfalls dabei unterstützen, den Einfluss von Fremdphasen und Fremdatomen in den hier untersuchten binären und ternären Verbindungen zu verstehen. Ebenso müssen in zukünftigen Untersuchungen die Herstellungsparameter so optimiert werden, dass die Schichtmorphologie verbessert wird, um die thermische Leitfähigkeit und damit die thermoelektrischen Parameter der gesputterten Sulfide vollständig bestimmen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] BP. *BP Sustainability Report 2015*. BP. 2015. URL: www.bp.com.
- [2] S. Pacala und R. Socolow. „Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies“. In: *Science* 305.5686 (2004), S. 968–972. DOI: [10.1126/science.1100103](https://doi.org/10.1126/science.1100103).
- [3] S. Chakravarty, A. Chikkatur, H. de Coninck, S. Pacala, R. Socolow und M. Tavoni. „Sharing global CO₂ emission reductions among one billion high emitters“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106.29 (2009), S. 11884–11888. DOI: [10.1073/pnas.0905232106](https://doi.org/10.1073/pnas.0905232106).
- [4] M. I. Hoffert, K. Caldeira, A. K. Jain, E. F. Haites, L. D. D. Harvey, S. D. Potter, M. E. Schlesinger, S. H. Schneider, R. G. Watts, T. M. L. Wigley und D. J. Wuebbles. „Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content“. In: *Nature* 395.6705 (Okt. 1998), S. 881–884.
- [5] J. Baxter, Z. Bian, G. Chen, D. Danielson, M. S. Dresselhaus, A. G. Fedorov, T. S. Fisher, C. W. Jones, E. Maginn, U. Kortshagen, A. Manthiram, A. Nozik, D. R. Rolison, T. Sands, L. Shi, D. Sholl und Y. Wu. „Nanoscale design to enable the revolution in renewable energy“. In: *Energy Environ. Sci* 2 (2009), S. 559–588. DOI: [10.1039/B821698C](https://doi.org/10.1039/B821698C).
- [6] P. C. K. Vesborg und T. F. Jaramillo. „Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy“. In: *RSC Adv.* 2 (21 2012), S. 7933–7947. DOI: [10.1039/C2RA20839C](https://doi.org/10.1039/C2RA20839C).
- [7] M. T. Elm, G. Homm, D. Weber, S. Uhlenbruck, B. Bode und J. Matysik. „Physikalische Chemie“. In: *Nachr. Chem.* 63 (2015). Trendbericht, S. 315.
- [8] A. Reller. „Criticality of metal resources for functional materials used in electronics and microelectronics“. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 5.9 (2011), S. 309–311. DOI: [10.1002/pssr.201105126](https://doi.org/10.1002/pssr.201105126).
- [9] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. Meissner, A. Reller, B. Gleich, A. Rathgeber, T. Gaugler, H. U. Buhl, D. C. Sinclair und A. Loidl. „The route to resource-efficient novel materials“. In: *Nat. Mater.* 10.12 (2011), S. 899–901.
- [10] B. Achzet, V. Zepf, S. Meissner und A. Reller. „Strategien für einen verantwortlichen Umgang mit Metallen und deren Ressourcen“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82.11 (2010), S. 1913–1924. DOI: [10.1002/cite.201000144](https://doi.org/10.1002/cite.201000144).
- [11] A. Feltrin und A. Freundlich. „Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics“. In: *Renewable Energy* 33.2 (2008). E-MRS 2006 Symposium M: Materials, Devices and Prospects for Sustainable Energy 2006 Spring Meeting of the European Materials Research Society, S. 180–185. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2007.05.024>.

- [12] C. Wadia, A. P. Alivisatos und D. M. Kammen. „Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment“. In: *Environmental Science & Technology* 43.6 (2009). PMID: 19368216, S. 2072–2077. DOI: 10.1021/es8019534.
- [13] B. K. Meyer und P. J. Klar. „Sustainability and renewable energies - a critical look at photovoltaics“. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 5.9 (2011), S. 318–323. DOI: 10.1002/pssr.201105366.
- [14] G. Himm und P. J. Klar. „Thermoelectric materials - Compromising between high efficiency and materials abundance“. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 5.9 (2011), S. 324–331. DOI: 10.1002/pssr.201105084.
- [15] R. Amatya und R. Ram. „Trend for Thermoelectric Materials and Their Earth Abundance“. English. In: *Journal of Electronic Materials* 41.6 (2012), S. 1011–1019. DOI: 10.1007/s11664-011-1839-y.
- [16] T. J. Seebeck. *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz*. Abhandlung der Königlich Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1825, S. 265–376.
- [17] J. C. A. Peltier. „Nouvelles experiences sur la caloricecete des courans electriques“. In: *Annales de physique et chimie* 56 (1834), S. 371–386.
- [18] W. Thomson. „On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents“. In: *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* 3 (1857), S. 91–98. DOI: 10.1017/S0370164600027310.
- [19] E. Altenkirch. „Über den Nutzeffekt der Thermosäule“. In: *Physikalische Zeitschrift* 10 (1909), S. 560–580.
- [20] E. Altenkirch. „Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung“. In: *Physikalische Zeitschrift* 12 (1911), S. 920–924.
- [21] G. J. Snyder und E. S. Toberer. „Complex thermoelectric materials“. In: *Nat Mater* 7.2 (Feb. 2008), S. 105–114.
- [22] J. Sommerlatte, K. Nielsch und H. Böttner. „Thermoelektrische Multitalente“. In: *Physik Journal* 6.5 (2007), S. 35–41.
- [23] R. Franz und G. Wiedemann. „Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle“. In: *Annalen der Physik* 165.8 (1853), S. 497–531. DOI: 10.1002/andp.18531650802.
- [24] L. Lorenz. „Bestimmung der Wärmegrade in absolutem Maaße“. In: *Annalen der Physik* 223.11 (1872), S. 429–452. DOI: 10.1002/andp.18722231107.
- [25] G. A. Slack. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Hrsg. von D. Rowe. 1 edition. CRC Press, 1995.
- [26] B. C. Sales, D. Mandrus und R. K. Williams. „Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials“. In: *Science* 272.5266 (1996), S. 1325–1328. DOI: 10.1126/science.272.5266.1325.

- [27] J. Mackey, F. Dynys, B. M. Hudak, B. S. Guiton und A. Sehirlioglu. „ $\text{Co}_x\text{Ni}_{4-x}\text{Sb}_{12-y}\text{Sn}_y$ skutterudites: processing and thermoelectric properties“. In: *Journal of Materials Science* 51.13 (2016), S. 6117–6132. DOI: [10.1007/s10853-016-9868-9](https://doi.org/10.1007/s10853-016-9868-9).
- [28] T. Dahm und K. Ueda. „NMR Relaxation and Resistivity from Rattling Phonons in Pyrochlore Superconductors“. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (18 2007), S. 187003. DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.187003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.187003).
- [29] J. Dong, O. F. Sankey, G. K. Ramachandran und P. F. McMillan. „Chemical trends of the rattling phonon modes in alloyed germanium clathrates“. In: *Journal of Applied Physics* 87.11 (2000), S. 7726–7734. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.373447>.
- [30] J. Martin, G. S. Nolas, H. Wang und J. Yang. „Thermoelectric properties of silicon-germanium type I clathrates“. In: *Journal of Applied Physics* 102.10, 103719 (2007). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2817400>.
- [31] A. Bentien, M. Christensen, J. D. Bryan, A. Sanchez, S. Paschen, F. Steglich, G. D. Stucky und B. B. Iversen. „Thermal conductivity of thermoelectric clathrates“. In: *Phys. Rev. B* 69 (4 2004), S. 045107. DOI: [10.1103/PhysRevB.69.045107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.045107).
- [32] Y. Liu, Q. Xi, J. Zhou, T. Nakayama und B. Li. „Phonon-glass dynamics in thermoelectric clathrates“. In: *Phys. Rev. B* 93 (21 2016), S. 214305. DOI: [10.1103/PhysRevB.93.214305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.214305).
- [33] S. A. Yamini, H. Wang, Z. M. Gibbs, Y. Pei, D. R. Mitchell, S. X. Dou und G. J. Snyder. „Thermoelectric performance of tellurium-reduced quaternary p-type lead-chalcogenide composites“. In: *Acta Materialia* 80 (2014), S. 365–372. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.065>.
- [34] K. Kurosaki und S. Yamanaka. „Low-thermal-conductivity group 13 chalcogenides as high-efficiency thermoelectric materials“. In: *physica status solidi (a)* 210.1 (2013), S. 82–88. DOI: [10.1002/pssa.201228680](https://doi.org/10.1002/pssa.201228680).
- [35] L. D. Hicks und M. S. Dresselhaus. „Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit“. In: *Phys. Rev. B* 47 (19 1993), S. 12727–12731. DOI: [10.1103/PhysRevB.47.12727](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727).
- [36] M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. Fleurial und P. Gogna. „New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials“. In: *Advanced Materials* 19.8 (2007), S. 1043–1053. DOI: [10.1002/adma.200600527](https://doi.org/10.1002/adma.200600527).
- [37] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar und M. G. Kanatzidis. „Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features“. In: *Advanced Materials* 22.36 (2010), S. 3970–3980. DOI: [10.1002/adma.201000839](https://doi.org/10.1002/adma.201000839).
- [38] F. S. Froes, C. Suryanarayana, K. Russell und C.-G. Li. „Synthesis of intermetallics by mechanical alloying“. In: *Materials Science and Engineering: A* 192-193, Part 2.0 (1995). 3rd International Conference on High Temperature Intermetallics, S. 612–623. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)03285-8](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)03285-8).

- [39] C. Suryanarayana. „The structure and properties of nanocrystalline materials: Issues and concerns“. English. In: *JOM* 54.9 (2002), S. 24–27. DOI: 10.1007/BF02709088.
- [40] J. R. Sootsman, D. Y. Chung und M. G. Kanatzidis. „New and Old Concepts in Thermoelectric Materials“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 48.46 (2009), S. 8616–8639. DOI: 10.1002/anie.200900598.
- [41] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen und Z. Ren. „High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys“. In: *Science* 320.5876 (2008), S. 634–638. DOI: 10.1126/science.1156446.
- [42] J. C. Caylor, K. Coonley, J. Stuart, T. Colpitts und R. Venkatasubramanian. „Enhanced thermoelectric performance in PbTe-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity“. In: *Applied Physics Letters* 87.2, 023105 (2005), S. –. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992662>.
- [43] G. Chen. „Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices“. In: *Phys. Rev. B* 57 (23 1998), S. 14958–14973. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.14958.
- [44] W. S. Capinski, M. Cardona, D. S. Katzer, H. J. Maris, K. Ploog und T. Ruf. „Thermal conductivity of GaAs/AlAs superlattices“. In: *Physica B: Condensed Matter* 263-264 (1999), S. 530–532. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)01254-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(98)01254-X).
- [45] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts und B. O’Quinn. „Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit“. In: *Nature* 413.6856 (2001), S. 597–602.
- [46] M. Bachmann, M. Czerner und C. Heiliger. „Calculation of Thermoelectric Transport Properties in Heterostructures“. In: *Journal of Electronic Materials* 40.5 (2011), S. 577–582. DOI: 10.1007/s11664-010-1458-z.
- [47] W. Müller, D. Bertram, H. T. Grahn, K. von Klitzing und K. Ploog. „Competition between thermally induced resonant tunneling and phonon-assisted tunneling in semiconductor superlattices“. In: *Phys. Rev. B* 50 (15 1994), S. 10998–11001. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.10998.
- [48] G. Homm, M. Piechotka, A. Kronenberger, A. Laufer, F. Gather, D. Hartung, C. Heiliger, B. K. Meyer, P. J. Klar, S. O. Steinmüller und J. Janek. „Thermoelectric Measurements on Sputtered ZnO/ZnS Multilayers“. In: *Journal of Electronic Materials* 39.9 (2010), S. 1504–1509. DOI: 10.1007/s11664-010-1293-2.
- [49] G. Homm. „Effects of interface morphology and geometry on the thermoelectric properties of artificially structured ZnO-based thin-films“. Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2012.

- [50] E. P. und Rat. *Richtlinie 2011/65/EU (RoHS 2) des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (Text von Bedeutung für den EWR)*. EU. 2011.
- [51] S. LeBlanc, S. K. Yee, M. L. Scullin, C. Dames und K. E. Goodson. „Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), S. 313–327. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.030>.
- [52] N. Yoshida, T. Naito und H. Fujishiro. „Thermoelectric Properties of Li-Doped CuO“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 52.3R (2013), S. 031102.
- [53] M. Ohtaki, K. Araki und K. Yamamoto. „High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics“. In: *Journal of Electronic Materials* 38.7 (2009), S. 1234–1238. DOI: 10.1007/s11664-009-0816-1.
- [54] F. Gather, A. Kronenberger, D. Hartung, M. Becker, A. Polity, P. J. Klar und B. K. Meyer. „Possibility of enhancing the thermoelectric figure of merit of ZnO by sulfur incorporation“. In: *Applied Physics Letters* 103.8, 082115 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4819158>.
- [55] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli und G. P. Meisner. „Transport properties of pure and doped $MNiSn$ ($M=Zr, Hf$)“. In: *Phys. Rev. B* 59 (13 1999), S. 8615–8621. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8615.
- [56] M. Bachmann, M. Czerner und C. Heiliger. „Coherent phonon scattering in ZnO and ZnS at sulfite and oxygen impurities“. In: *physica status solidi (a)* 210.1 (2013), S. 125–130. DOI: 10.1002/pssa.201228429.
- [57] X. Chen, D. Parker, M.-H. Du und D. J. Singh. „Potential thermoelectric performance of hole-doped Cu_2O “. In: *New Journal of Physics* 15.4 (2013), S. 043029.
- [58] D. Hartung, F. Gather, P. Hering, C. Kandzia, D. Reppin, A. Polity, B. K. Meyer und P. J. Klar. „Assessing the thermoelectric properties of Cu_xO ($x=1$ to 2) thin films as a function of composition“. In: *Applied Physics Letters* 106.25, 253901 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4923031>.
- [59] C. Reitmaier. „Transversaler Seebeck- und Peltier-Effekt in verkippten Metall-Halbleiter-Multilagenstrukturen“. Diss. Universität Regensburg, 2011.
- [60] P. Y. Yu und M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductor*. Fourth Edition. 978-3642-00409-5. Springer, 2010.
- [61] M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors*. Third Edition. 978-3319238791. Springer, 2016.
- [62] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin. *Festkörperphysik*. 4. Auflage. 978-34867-13015. Oldenburg Verlag, 2013.
- [63] C. Weißmantel und C. Hamann. *Grundlagen der Festkörperphysik*. 4. Auflage. 3-335-00421-3. Johann Ambrosius Barth Verlag, 1995.
- [64] R. Pelster, R. Pieper und I. Hüttel. „Thermospannungen - Viel genutzt und fast immer falsch erklärt!“ In: *Phydid* 1.4 (2005), S. 10–22.

- [65] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Auflage. 978-3486577235. Oldenburg Verlag, 2005.
- [66] W. Pauli. „Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren“. In: *Zeitschrift für Physik* 31.1 (1925), S. 765–783. DOI: 10.1007/BF02980631.
- [67] R. Peierls. *Bird of Passage: Recollections of a Physicist*. Princeton University Press, 1985.
- [68] J. Bardeen und W. Shockley. „Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals“. In: *Phys. Rev.* 80 (1 1950), S. 72–80. DOI: 10.1103/PhysRev.80.72.
- [69] M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, Y. H. Yu, X. H. Liu, C. Sun und L. S. Wen. „Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 33.20 (2000), S. 2538.
- [70] M. L. Addonizio, A. Antonaia, G. Cantele und C. Privato. „Transport mechanisms of RF sputtered Al-doped ZnO films by H₂ process gas dilution“. In: *Thin Solid Films* 349.1-2 (1999), S. 93–99. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00186-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00186-8).
- [71] E. Conwell und V. F. Weisskopf. „Theory of Impurity Scattering in Semiconductors“. In: *Phys. Rev.* 77 (3 1950), S. 388–390. DOI: 10.1103/PhysRev.77.388.
- [72] F. J. Blatt. „Scattering of carriers by ionized impurities in semiconductors“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1.4 (1957), S. 262–269. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90014-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(57)90014-8).
- [73] T. Weis. „Modellstudien zum Ladungsträgertransport über Korngrenzen in photovoltaischen Materialien“. Diss. Freie Universität Berlin, 1999.
- [74] K. Kishimoto, M. Tsukamoto und T. Koyanagi. „Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering“. In: *Journal of Applied Physics* 92.9 (2002), S. 5331–5339. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1512964>.
- [75] C.-W. Nan und R. Birringer. „Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model“. In: *Phys. Rev. B* 57 (14 1998), S. 8264–8268. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.8264.
- [76] G. Homm. „Thermoelektrische Messungen an mikrostrukturierten und metallischen ZnO-Schichten“. Diplomarbeit. Justus Liebig Universität, 2008.
- [77] M. Piechotka. „Magnetotransport und Untersuchungen von Ätزشädigungen an mikrostrukturierten Zn_{1-x}Al_xO- und ZnO-Schichten“. Diplomarbeit. Justus-Liebig-Universität, 2008.
- [78] G. Janzen. *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*. Bd. Technische Physik; Bd. 3. Hüthig Buch Verlag Heidelberg, 1992.
- [79] L. van der Pauw. „A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape“. In: *Philips Technical Review* 20.8 (1998-1959), S. 220–224.

- [80] L. van der Pauw. „A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape“. In: *Philips Research Reports* 13.1 (1958), S. 1–9.
- [81] E. H. Hall. „On Supraconductivity and the Hall Effect“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 19.6 (1933), S. 619–623.
- [82] C. E. Raudzis. „Anwendung und Erweiterung der 3ω -Methode zur Charakterisierung komplexer Mehrschichtsysteme in der Mikrosystemtechnik“. Diss. Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen, 2007.
- [83] D. G. Cahill. „Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method“. In: *Review of Scientific Instruments* 61.2 (1990), S. 802–808. DOI: 10.1063/1.1141498.
- [84] F. Gather. „Wärmeleitfähigkeitsmessung an ZnO/ZnS-basierten Halbleiterstrukturen“. M.Sc.-Thesis. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2011.
- [85] W. H. Bragg und W. L. Bragg. „The Reflection of X-rays by Crystals“. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88.605 (1913), S. 428–438. DOI: 10.1098/rspa.1913.0040.
- [86] R. Gilles, D. Mukherji, M. Hoelzel, P. Strunz, D. M. Toebbens und B. Barbier. „Neutron and X-ray diffraction measurements on micro- and nano-sized precipitates embedded in a Ni-based superalloy and after their extraction from the alloy“. In: *Acta Materialia* 54.5 (2006), S. 1307–1316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.004>.
- [87] C. Kandzia. „Stöchiometrieabhängigkeit von Kupferoxidverbindungen“. B.Sc.-Thesis. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2013.
- [88] A. Kronenberger. „Sputterdeposition von Zinkoxid bei hohen Substrattemperaturen“. Diplomarbeit. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2008.
- [89] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller und C. Ronning. „Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices“. In: *physica status solidi (b)* 249.8 (2012), S. 1487–1509. DOI: 10.1002/pssb.201248128.
- [90] K. Momma und F. Izumi. „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“. In: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (2011), S. 1272–1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970.
- [91] J. F. Pierson, A. Thobor-Keck und A. Billard. „Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering“. In: *Applied Surface Science* 210.3-4 (2003), S. 359–367. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00108-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00108-9).
- [92] T. Ito, H. Yamaguchi, K. Okabe und T. Masumi. „Single-crystal growth and characterization of Cu_2O and CuO “. In: *Journal of Materials Science* 33.14 (1998), S. 3555–3566. DOI: 10.1023/A:1004690809547.
- [93] S. Graubner. „Synthese und Charakterisierung von Kupferoxiddünnschichten“. Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2010.

- [94] J. H. Park und K. Natesan. „Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides“. In: *Oxidation of Metals* 39.5 (1993), S. 411–435. DOI: 10.1007/BF00664664.
- [95] H. Raebiger, S. Lany und A. Zunger. „Origins of the *p*-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials“. In: *Phys. Rev. B* 76 (4 2007), S. 045209. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.045209.
- [96] D. O. Scanlon, B. J. Morgan, G. W. Watson und A. Walsh. „Acceptor Levels in *p*-Type Cu₂O: Rationalizing Theory and Experiment“. In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (9 2009), S. 096405. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.096405.
- [97] H. Zhu, J. Zhang, C. Li, F. Pan, T. Wang und B. Huang. „Cu₂O thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering“. In: *Thin Solid Films* 517.19 (2009), S. 5700–5704. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.127>.
- [98] P. Qiu, Y. Zhu, Y. Qin, X. Shi und L. Chen. „Electrical and thermal transports of binary copper sulfides Cu_xS with *x* from 1.8 to 1.96“. In: *APL Materials* 4.10 (2016), S. 104805. DOI: 10.1063/1.4953439.
- [99] *ICDD PDF 00-005-0667 Cuprit.*
- [100] A. S. Reddy, P. S. Reddy, S. Uthanna, G. V. Rao und A. Klein. „Effect of substrate temperature on the physical properties of dc magnetron sputtered Cu₂O films“. In: *physica status solidi (a)* 203.5 (2006), S. 844–853. DOI: 10.1002/pssa.200521032.
- [101] W. Y. Ching, Y.-N. Xu und K. W. Wong. „Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals“. In: *Phys. Rev. B* 40 (11 1989), S. 7684–7695. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.7684.
- [102] G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato, T. Sakurai und K. Akimoto. „Defects in Cu₂O studied by deep level transient spectroscopy“. In: *Applied Physics Letters* 88.14 (2006), S. 141901. DOI: 10.1063/1.2175492.
- [103] M. Heinemann, B. Eifert und C. Heiliger. „Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃“. In: *Phys. Rev. B* 87 (11 2013), S. 115111. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115111.
- [104] M. O’Keeffe und J. O. Bovin. „The crystal structure of paramelaconite, Cu₄O₃“. In: *American Mineralogist* 63.1-2 (1978), S. 180–185.
- [105] *ICDD PDF 01-083-1665 Paramelaconit.*
- [106] A. Thobor und J. Pierson. „Properties and air annealing of paramelaconite thin films“. In: *Materials Letters* 57.22-23 (2003), S. 3676–3680. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00148-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00148-4).
- [107] S. Asbrink und L.-J. Norrby. „A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of Some Exceptional E.s.d.’s“. In: *Acta Crystallographica Section B* 26.1 (1970), S. 8–15. DOI: 10.1107/S0567740870001838.
- [108] F. P. Koffyberg und F. A. Benko. „A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of *p*-type CuO“. In: *Journal of Applied Physics* 53.2 (1982), S. 1173–1177. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.330567>.

- [109] Y. K. Jeong und G. M. Choi. „Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57.1 (1996), S. 81–84. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00130-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(95)00130-1).
- [110] F. Marabelli, G. B. Parravicini und F. Salghetti-Drioli. „Optical gap of CuO“. In: *Phys. Rev. B* 52 (3 1995), S. 1433–1436. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.1433.
- [111] D. Wu, Q. Zhang und M. Tao. „LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects“. In: *Phys. Rev. B* 73 (23 2006), S. 235206. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.235206.
- [112] S. Ishizuka, S. Kato, T. Maruyama und K. Akimoto. „Nitrogen Doping into Cu₂O Thin Films Deposited by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 40.4S (2001), S. 2765.
- [113] D. J. Chakrabarti und D. E. Laughlin. „The Cu-S (Copper-Sulfur) system“. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4.3 (1983), S. 254. DOI: 10.1007/BF02868665.
- [114] K. Okamoto und S. Kawai. „Electrical Conduction and Phase Transition of Copper Sulfides“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 12.8 (1973), S. 1130.
- [115] K. Suekuni und T. Takabatake. „Research Update: Cu-S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures“. In: *APL Materials* 4.10 (2016), S. 104503. DOI: 10.1063/1.4955398.
- [116] J. Dunn und C Muzenda. „Thermal oxidation of covellite (CuS)“. In: *Thermochimica Acta* 369 (2001), S. 117–123. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00748-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00748-6).
- [117] A. B. F. Martinson, S. C. Riha, E. Thimsen, J. W. Elam und M. J. Pellin. „Structural, optical, and electronic stability of copper sulfide thin films grown by atomic layer deposition“. In: *Energy Environ. Sci.* 6 (6 2013), S. 1868–1878. DOI: 10.1039/C3EE40371H.
- [118] *ICDD PDF 00-006-0464 Covellin.*
- [119] *ICDD PDF 00-026-1116 β-Chalkosin.*
- [120] *ICDD PDF 00-033-0490 α-Chalkosin.*
- [121] *ICDD PDF 00-034-0660 Djurleit.*
- [122] *ICDD PDF 01-072-1966 Digenit (kubisch).*
- [123] *ICDD PDF 00-047-1748 Digenit (trigonal).*
- [124] *ICDD PDF 01-072-0617 Anilith.*
- [125] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein und W. Jaegermann. „Interface properties and band alignment of Cu₂S/CdS thin film solar cells“. In: *Thin Solid Films* 431-432 (2003). Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring Meeting, S. 477–482. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00190-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00190-1).
- [126] S. Martinuzzi. „Trends and problems in CdS/Cu_xS thin film solar cells: A review“. In: *Solar Cells* 5.3 (1982), S. 243–268. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6787\(82\)90042-4](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6787(82)90042-4).

- [127] M. T. S. Nair, L. Guerrero und P. K. Nair. „Conversion of chemically deposited CuS thin films to $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ and $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ by annealing“. In: *Semiconductor Science and Technology* 13.10 (1998), S. 1164.
- [128] Z. Liu, D. Xu, J. Liang, J. Shen, S. Zhang und Y. Qian. „Growth of Cu_2S Ultrathin Nanowires in a Binary Surfactant Solvent“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.21 (2005). PMID: 16852299, S. 10699–10704. DOI: 10.1021/jp050332w.
- [129] L Reijnen, B Meester, A Goossens und J Schoonman. „Nanoporous $\text{TiO}_2/\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ heterojunctions for solar energy conversion“. In: *Materials Science and Engineering: C* 19.1-2 (2002). Current Trends in Nanotechnologies: From Materials to Systems, Proceedings of Symposium S, EMRS Spring Meeting 2001, Strasbourg France, S. 311 –314. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00406-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00406-4).
- [130] H. J. Gotsis, A. C. Barnes und P Strange. „Experimental and theoretical investigation of the crystal structure of CuS“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 4.50 (1992), S. 10461.
- [131] Y. He, W. Kriegseis, J. Bläsing, A. Polity, T. Krämer, D. Hasselkamp, B. Meyer, M. Hardt und A. Krost. „(001)-Textured Cu_2S Thin Films Deposited by RF Reactive Sputtering“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 41.7R (2002), S. 4630.
- [132] J. W. R. Cook, L. Shiozawa und F. Augustine. „Relationship of Copper Sulfide and Cadmium Sulfide Phases“. In: *Journal of Applied Physics* 41.7 (1970), S. 3058–3063. DOI: 10.1063/1.1659365.
- [133] S. Merita. „Synthese und Charakterisierung oxidischer Halbleiterlegierungen“. Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2007.
- [134] C. Kandzia. „Synthese und Charakterisierung von Kupferoxisulfidverbindungen“. Spezialisierungsmodul. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2016.
- [135] J. Hennemann. „Perkulationseffekte in Kupferoxiden“. Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2014.
- [136] F. A. Sabah, N. M. Ahmed und Z. Hassan. „Effects of Concentration and Substrate Type on Structure and Conductivity of p-Type CuS Thin Films Grown by Spray Pyrolysis Deposition“. In: *Journal of Electronic Materials* 46.1 (2017), S. 218–225. DOI: 10.1007/s11664-016-4896-4.
- [137] G. Donnay, J. Donnay und G Kullerud. „Crystal and Twin Structure of Digenit, Cu_9S_5 “. In: *The American Mineralogist* 43 (1958), S. 228 –242.
- [138] N Morimoto und G Kullerud. „Polymorphism in Diginite“. In: *The American Mineralogist* 48 (1963).
- [139] Y. He, T. Day, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen und G. J. Snyder. „High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide“. In: *Advanced Materials* 26.23 (2014), S. 3974–3978. DOI: 10.1002/adma.201400515.

- [140] T. A. Miller, J. S. Wittenberg, H. Wen, S. Connor, Y. Cui und A. M. Lindenberg. „The mechanism of ultrafast structural switching in superionic copper (I) sulphide nanocrystals“. In: 4 (2013), S. 1369–.
- [141] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang und C. Uher. „Convergence of Conduction Bands as a Means of Enhancing Thermoelectric Performance of n -Type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ Solid Solutions“. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (16 2012), S. 166601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.166601.
- [142] P. Lukashev, W. R. L. Lambrecht, T. Kotani und M. van Schilfhaarde. „Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : Full-potential electronic structure calculations“. In: *Phys. Rev. B* 76 (19 2007), S. 195202. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.195202.
- [143] H. T. Evans. „Crystal Structure of Low Chalcocite“. In: *Nature Physical Science* (1971). DOI: doi:10.1038/physci232069a0.
- [144] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho und H. Morkoc. „A comprehensive review of ZnO materials and devices“. In: *Journal of Applied Physics* 98.4, 041301 (2005). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [145] S. Pearton, D. Norton, K. Ip, Y. Heo und T. Steiner. „Recent progress in processing and properties of ZnO“. In: *Progress in Materials Science* 50.3 (2005), S. 293 –340. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.04.001>.
- [146] J. C. Phillips. „Covalent-Ionic and Covalent-Metallic Transitions of Tetrahedrally Coordinated $A^N B^{8-N}$ Crystals Under Pressure“. In: *Phys. Rev. Lett.* 27 (18 1971), S. 1197–1200. DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.1197.
- [147] L. Weber. „Die Struktur von ZnO“. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 58 (1923), S. 398 –403.
- [148] D. Look. „Recent advances in ZnO materials and devices“. In: *Materials Science and Engineering: B* 80.1-3 (2001), S. 383 –387. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00604-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00604-8).
- [149] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek und A. V. Rodina. „Bound exciton and donor - acceptor pair recombinations in ZnO“. In: *physica status solidi (b)* 241.2 (2004), S. 231–260. DOI: 10.1002/pssb.200301962.
- [150] A. Janotti und C. G. V. de Walle. „Oxygen vacancies in ZnO“. In: *Applied Physics Letters* 87.12 (2005), S. 122102. DOI: 10.1063/1.2053360.
- [151] D. C. Look, J. W. Hemsky und J. R. Sizelove. „Residual Native Shallow Donor in ZnO“. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (12 1999), S. 2552–2555. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2552.
- [152] M. D. McCluskey und S. J. Jokela. „Defects in ZnO“. In: *Journal of Applied Physics* 106.7 (2009), S. 071101. DOI: 10.1063/1.3216464.
- [153] C. G. Van de Walle. „Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide“. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (5 2000), S. 1012–1015. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.1012.

- [154] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt und P. G. Baranov. „Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide“. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (4 2002), S. 045504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.045504.
- [155] G. A. Shi, M. Stavola, S. J. Pearton, M. Thieme, E. V. Lavrov und J. Weber. „Hydrogen local modes and shallow donors in ZnO“. In: *Phys. Rev. B* 72 (19 2005), S. 195211. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.195211.
- [156] A. Kronenberger. „Herstellung und Charakterisierung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten - Dotierung mit Wasserstoff und Einsatz in $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Heterostruktur-Leuchtdioden“. Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2013.
- [157] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz und M. P. Pasternak. „Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures“. In: *Phys. Rev. B* 53 (17 1996), S. 11425–11438. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.11425.
- [158] E. H. Kisi und M. M. Elcombe. „ a Parameters for the Wurtzite Structure of ZnS and ZnO using Powder Neutron Diffraction“. In: *Acta Crystallographica Section C* 45.12 (1989), S. 1867–1870. DOI: 10.1107/S0108270189004269.
- [159] *ICDD PDF 00-036-1450 Zinksulfid (hexagonal)*.
- [160] B. J. Skinner. „Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites“. In: *The American Mineralogist* 46 (1961), S. 1399–1411.
- [161] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Krämer und C. Wang. „Structural properties and bandgap bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ thin films deposited by reactive sputtering“. In: *Applied Physics Letters* 85.21 (2004), S. 4929–4931. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1825053>.
- [162] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Krämer, C. Wang, U. Haboeck und A. Hoffmann. „On the composition dependence of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ “. In: *physica status solidi (c)* 1.4 (2004), S. 694–697. DOI: 10.1002/pssc.200304256.
- [163] A. Polity, B. K. Meyer, T. Krämer, C. Wang, U. Haboeck und A. Hoffmann. „ZnO based ternary transparent conductors“. In: *physica status solidi (a)* 203.11 (2006), S. 2867–2872. DOI: 10.1002/pssa.200669570.
- [164] C. Kandzia. „Synthese und Charakterisierung von Stickstoffdotierten Kupferoxidverbindungen“. Vertiefungsmodul 1. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2014.
- [165] K. P. Hering. „Copper oxide material & device optimization for photovoltaics“. Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2016.
- [166] *ICDD PDF 00-048-1548 Tenorit*.
- [167] T. Sander. „Monitoring defect-induced perturbation of the ideal crystal structure of ZnO and Cu_2O by Raman spectroscopy“. Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2015.

- [168] K. Reimann und K. Syassen. „Raman scattering and photoluminescence in Cu_2O under hydrostatic pressure“. In: *Phys. Rev. B* 39 (15 1989), S. 11113–11119. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.11113.
- [169] P. Dawson, M. Hargreave und G. Wilkinson. „The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34.12 (1973), S. 2201–2208. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(73\)80067-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(73)80067-8).
- [170] C. T. Reindl. „Über die Schwingungseigenschaften der Kupferoxide und den Einfluss der Herstellungsmethoden auf diese.“ M.Sc.-Thesis. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2013.
- [171] L. Debbichi, M. C. M. de Lucas, J. F. Pierson und P. Krüger. „Vibrational Properties of CuO and Cu_4O_3 from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.18 (2012), S. 10232–10237. DOI: 10.1021/jp303096m.
- [172] O. Falkenbach, D. Hartung, P. J. Klar, G. Koch und S. Schlecht. „Thermoelectric Properties of Nanostructured Bismuth-Doped Lead Telluride $\text{Bi}_x(\text{PbTe})_{1-x}$ Prepared by Co-Ball-Milling“. In: *Journal of Electronic Materials* (2014), S. 1–7. DOI: 10.1007/s11664-013-2832-4.
- [173] J. D. König, M. Winkler, S. Buller, W. Bensch, U. Schürmann, L. Kienle und H. Böttner. „ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ Superlattices Grown by Nanoalloying“. In: *Journal of Electronic Materials* 40.5 (2011), S. 1266–1270. DOI: 10.1007/s11664-011-1578-0.
- [174] J. Benz, K. P. Hering, B. Kramm, A. Polity, P. J. Klar, S. C. Siah und T. Buonassisi. „The influence of nitrogen doping on the electrical and vibrational properties of Cu_2O “. In: *physica status solidi (b)* 254.4 (2017). DOI: 10.1002/pssb.201600421.
- [175] J. K. Burdett, M. A. Graham und J. J. Turner. „Binary compounds of dinitrogen with nickel, chromium, platinum, and copper: a vibrational investigation of the metal-dinitrogen linkage“. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (15 1972), S. 1620–1625. DOI: 10.1039/DT9720001620.
- [176] H. Rosen, E. M. Engler, T. C. Strand, V. Y. Lee und D. Bethune. „Raman study of lattice modes in the high-critical-temperature superconductor Y-Ba-Cu-O “. In: *Phys. Rev. B* 36 (1 1987), S. 726–728. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.726.
- [177] L. Vegard. „Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome“. In: *Zeitschrift für Physik* 5.1 (1921), S. 17–26. DOI: 10.1007/BF01349680.
- [178] T. C. Damen, S. P. S. Porto und B. Tell. „Raman Effect in Zinc Oxide“. In: *Phys. Rev.* 142 (2 1966), S. 570–574. DOI: 10.1103/PhysRev.142.570.
- [179] C. A. Arguello, D. L. Rousseau und S. P. S. Porto. „First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals“. In: *Phys. Rev.* 181 (3 1969), S. 1351–1363. DOI: 10.1103/PhysRev.181.1351.

- [180] Y. C. Cheng, C. Q. Jin, F. Gao, X. L. Wu, W. Zhong, S. H. Li und P. K. Chu. „Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS“. In: *Journal of Applied Physics* 106.12, 123505 (2009). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3270401>.
- [181] A. Kronenberger, A. Polity, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Schleife und F. Bechstedt. „Structural, electrical, and optical properties of hydrogen-doped ZnO films“. In: *Phys. Rev. B* 86 (11 2012), S. 115334. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115334.
- [182] H. P. R. Frederikse. „Thermoelectric Power of Germanium below Room Temperature“. In: *Phys. Rev.* 92 (2 1953), S. 248–252. DOI: 10.1103/PhysRev.92.248.
- [183] C. Herring. „Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors“. In: *Phys. Rev.* 96 (5 1954), S. 1163–1187. DOI: 10.1103/PhysRev.96.1163.
- [184] D. Yang, X. Su, Y. Yan, J. He, C. Uher und X. Tang. „Mechanochemical synthesis of high thermoelectric performance bulk Cu_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) materials“. In: *APL Materials* 4.11 (2016), S. 116110. DOI: 10.1063/1.4968521.
- [185] L. Isac, I. Popovici, A. Enesca und A. Duta. „Copper sulfide (Cu_2S) thin films as possible p -type absorbers in 3D solar cells“. In: *Energy Procedia* 2.1 (2010). Proceedings of Inorganic and Nanostructured Photovoltaics (E-MRS 2009 Symposium B), S. 71–78. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2010.07.013>.
- [186] F. M. Doyle, G. H. Kelsall und R. Woods, Hrsg. *Raman investigation of sulfide leaching*. Bd. 2003-18. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VI: Proceedings of the international Symposium. S. 181 Parker G.K., Woods R. and Hope G. The Electrochemical Society, 2003.
- [187] A. D. Jonath, W. W. Anderson, J. A. Thornton und D. G. Cornog. „Copper sulfide films deposited by cylindrical magnetron reactive sputtering“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 16.2 (1979), S. 200–203. DOI: 10.1116/1.569907.
- [188] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu und C. Burda. „Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.12 (2009). PMID: 19267472, S. 4253–4261. DOI: 10.1021/ja805655b.
- [189] P. Parreira, G. Lavareda, A. Amaral, A. B. do Rego, O. Conde, J. Valente, F. Nunes und C. N. de Carvalho. „Transparent p -type Cu_xS thin films“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509.16 (2011), S. 5099–5104. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.174>.
- [190] Y. Zhang, Y. Wang, L. Xi, R. Qiu, X. Shi, P. Zhang und W. Zhang. „Electronic structure of antiferroite Cu_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) within the modified Becke-Johnson potential plus an on-site Coulomb U “. In: *The Journal of Chemical Physics* 140.7 (2014), S. 074702. DOI: 10.1063/1.4865257.
- [191] Q. Xu, B. Huang, Y. Zhao, Y. Yan, R. Noufi und S.-H. Wei. „Crystal and electronic structures of Cu_xS solar cell absorbers“. In: *Applied Physics Letters* 100.6 (2012), S. 061906. DOI: 10.1063/1.3682503.

- [192] T. D. Sands, J. Washburn und R. Gronsky. „High Resolution Observations of Copper Vacancy Ordering in Chalcocite (Cu_2S) and the Transformation to Djurleite ($\text{Cu}_{1.97\text{ to }1.94}\text{S}$)“. In: *physica status solidi (a)* 72.2 (1982), S. 551–559. DOI: 10.1002/pssa.2210720216.
- [193] H. Rau. „Defect equilibria in cubic high temperature copper sulfide (digenite)“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28.6 (1967), S. 903–916. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90205-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(67)90205-3).
- [194] E. VanHoecke und M. Burgelman. „Reactive sputtering of thin Cu_2S films for application in solar cells“. In: *Thin Solid Films* 112.2 (1984), S. 97–106. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90487-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(84)90487-5).
- [195] Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, Y.-X. Chen, Z.-X. Yu, Y. Liu und J.-F. Li. „Synthesis and transport property of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ as a promising thermoelectric compound“. In: *Chem. Commun.* 47 (47 2011), S. 12697–12699. DOI: 10.1039/C1CC16368J.
- [196] Q. Jiang, H. Yan, J. Khaliq, Y. Shen, K. Simpson und M. J. Reece. „Enhancement of thermoelectric properties by atomic-scale percolation in digenite Cu_xS “. In: *J. Mater. Chem. A* 2 (2014). DOI: 10.1039/C4TA01250J.
- [197] Y. He, P. Lu, X. Shi, F. Xu, T. Zhang, G. J. Snyder, C. Uher und L. Chen. „Ultrahigh Thermoelectric Performance in Mosaic Crystals“. In: *Advanced Materials* 27.24 (2015), S. 3639–3644. DOI: 10.1002/adma.201501030.
- [198] Y. He, A. Polity, I. Österreicher, D. Pfisterer, R. Gregor, B. Meyer und M. Hardt. „Hall effect and surface characterization of Cu_2S and CuS films deposited by RF reactive sputtering“. In: *Physica B: Condensed Matter* 308-310 (2001). International Conference on Defects in Semiconductors, S. 1069–1073. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00851-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00851-1).
- [199] G. B. Abdullaev, Z. A. Aliyarova, E. H. Zamanova und G. A. Asadov. „Investigation of the electric properties of Cu_2S single crystals“. In: *physica status solidi (b)* 26.1 (Jan. 1968), S. 65–68. DOI: 10.1002/pssb.19680260103.
- [200] B. K. Meyer, S. Merita und A. Polity. „On the synthesis and properties of ternary copper oxide sulfides ($\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$)“. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 7.5 (2013), S. 360–363. DOI: 10.1002/pssr.201206538.
- [201] E. Celik. „Thermoelektrische Untersuchungen am Mischkristallsystem $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ (Bachelorthesis)“. B.Sc.-Thesis. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2015.
- [202] J. Reydellet, M. Balkanski und D. Trivich. „Light Scattering and Infrared Absorption in Cuprous Oxide“. In: *physica status solidi (b)* 52.1 (1972), S. 175–185. DOI: 10.1002/pssb.2220520120.
- [203] J. M. Smith, J. C. Wren, M. Odziemkowski und D. W. Shoesmith. „The Electrochemical Response of Preoxidized Copper in Aqueous Sulfide Solutions“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.8 (2007), S. C431–C438. DOI: 10.1149/1.2745647.
- [204] T. Lind. „Herstellung und Charakterisierung von Dünnschicht-ZnO/ Cu_xO Thermogeneratoren“. M.Sc.-Thesis. Justus Liebig Universität, 2012.

Publikationsliste

- Falkenbach, O., A. Schmitz, D. Hartung, T. Dankwort, G. Koch, L. Kienle, P. J. Klar, E. Mueller und S. Schlecht. „Effect of preparation procedure and nanostructuring on the thermoelectric properties of the lead telluride-based material system $\text{AgPb}_m\text{BiTe}_{2+m}$ (BLST-m)“. In: *Journal of Applied Physics* 119.21 (2016), S. 214310. DOI: 10.1063/1.4952982.
- Falkenbach, O., M. O. Loeh, C. W. Wiegand, A. Schmitz, D. Hartung, G. Koch, P. J. Klar, E. Mueller und S. Schlecht. „Structural and Thermoelectric Properties of Nanostructured Nominally Stoichiometric $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ Prepared by Mechanical Alloying“. In: *Journal of Electronic Materials* 46.10 (2017), S. 5781–5791. DOI: 10.1007/s11664-017-5607-5.
- Falkenbach, O., D. Hartung, P. J. Klar, G. Koch und S. Schlecht. „Thermoelectric Properties of Nanostructured Bismuth-Doped Lead Telluride $\text{Bi}_x(\text{PbTe})_{1-x}$ Prepared by Co-Ball-Milling“. In: *Journal of Electronic Materials* (2014), S. 1–7. DOI: 10.1007/s11664-013-2832-4.
- Gather, F., A. Kronenberger, D. Hartung, M. Becker, A. Polity, P. J. Klar und B. K. Meyer. „Possibility of enhancing the thermoelectric figure of merit of ZnO by sulfur incorporation“. In: *Applied Physics Letters* 103.8, 082115 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4819158>.
- Günes, E., B. Landschreiber, D. Hartung, M. T. Elm, C. Rohner, P. J. Klar und S. Schlecht. „Effect of Bismuth Nanotubes on the Thermoelectric Properties of BiSb Alloy Nanocomposites“. In: *Journal of Electronic Materials* (2014), S. 1–7. DOI: 10.1007/s11664-014-2989-5.
- Hartung, D., F. Gather, P. Hering, C. Kandzia, D. Reppin, A. Polity, B. K. Meyer und P. J. Klar. „Assessing the thermoelectric properties of Cu_xO ($x=1$ to 2) thin films as a function of composition“. In: *Applied Physics Letters* 106.25, 253901 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4923031>.
- Hartung, D., F. Gather und P. J. Klar. „Comparison of different methods for measuring thermal conductivities“. In: *AIP Conference Proceedings* 1449.1 (2012), S. 381–384. DOI: 10.1063/1.4731576.
- Homm, G., M. Piechotka, A. Kronenberger, A. Laufer, F. Gather, D. Hartung, C. Heiliger, B. K. Meyer, P. J. Klar, S. O. Steinmüller und J. Janek. „Thermoelectric Measurements on Sputtered ZnO/ZnS Multilayers“. In: *Journal of Electronic Materials* 39.9 (2010), S. 1504–1509. DOI: 10.1007/s11664-010-1293-2.
- Jiang, J., L. Ostheim, D. Hartung, Y. Lu, D. M. Hofmann, M. Eickhoff und P. J. Klar. „Transport mechanisms in $\text{SnO}_2\text{:N,H}$ thin film grown by chemical vapor deposition“. In: *physica status solidi (b)* 254.7 (2017). DOI: 10.1002/pssb.201700003.

Danksagung

Das Erstellen dieser Dissertation wäre ohne die Hilfe und Unterstützung, sowie auch die Motivation diverser Personen in dieser Form nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich unterstützt haben!

Ein besonderer Dank geht an:

- Prof. Dr. Peter J. Klar für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die tolle Betreuung und die Geduld in der langen Zeit seit der Bachelorthesis.
- Prof. Dr. Wolf Eckhard Müller für die freundliche Gesinnung und die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Prof. Dr. Christian Heiliger für die vielen lustigen Momente bei den vielen Institutsfeierlichkeiten.
- Prof. Dr. Detlev M. Hofmann für die Bereitschaft als Prüfer und die kleinen Späßchen im Alltag.

Einen ganz lieben und großen Dank möchte ich meinem Schatz Franzi, meinen Eltern und meinem Bruder aussprechen, die mich in jeder Phase meines Studiums unterstützt haben, wo auch immer sie konnten! Ebenso danke für die Motivation und die Geduld.

Des Weiteren danke ich Matthias „Max“ T. Elm für das Korrekturlesen, die fachliche Unterstützung und diverse Motivationsschübe.

Ich danke ebenso meinen Freunden: Chris, Daniel, Timo, Mirko, Karl, Nina und natürlich Remi.

Ich danke den Probenherstellern und denjenigen, die die Vorarbeiten geleistet haben: Daniel Reppin, Christian Kandzia, Achim Kronenberger, Tobias Lind, Florian Gather, Erdogan Celic und Julian Benz.

Ich danke meinen derzeitigen und ehemaligen Bürokollegen für die Aufnahme, Einarbeitung, die zahlreichen thematischen Hilfestellungen außerhalb der Thermoelektrik und die vielen lustigen Momente: Lars Ostheim, Marcel Weinhold, Gert Homm, Markus Piechotka und Thomas Sander.

Natürlich danke ich auch dem Rest der Arbeitsgruppe und den Mitarbeitern des Institutes für die Tolle Zeit: Patrick, Dominique, Simon, Markus, Viktoryia, Katharina, Kathrin, Flo, Christian, Anja, Daniel, Martin B., Philipp S., Limei, Torsten, Angelika, Helge, Hannes und Sangam.

Ich danke ebenfalls den ehemaligen: Ekrem, Oliver, Jörg, Sabrina, Andy, Steve, Martin F., Melli, Jie, Christian W., Martin G. und Ulle.

Falls ich jemanden vergessen sollte, seid mir nicht böse, den ich danke natürlich euch allen: VIELEN DANK!!!

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig 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.

Ort, Datum

David Hartung

