

# Herstellung und thermoelektrische Charakterisierung von nanostrukturiertem Silicium – Zusammenfassung

Den Anstoß für die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von nanostrukturiertem Si gaben zwei Veröffentlichungen aus dem Jahre 2008 (Boukai *et al.*, Hochbaum *et al.*, *Nature*). In beiden wurde gezeigt, dass Siliciumnanodrähte bei geeigneter Prozessierung thermoelektrische Eigenschaften haben können, welche mit denen von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  vergleichbar sind. Da Si deutlich besser verfügbar und prozessierbar ist als  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , hat es großes Potential als „neues“ thermoelektrisches Material.

In den erwähnten Publikationen wurden Messungen an einzelnen bzw. einigen hundert Drähten gezeigt. Für eine Anwendung von nanostrukturiertem Si in thermoelektrischen Bauteilen sind aber in den meisten Fällen makroskopische Materialmengen nötig. Aus diesem Grund wird im ersten Teil der Dissertation eine Methode vorgestellt mit der man Siliciumnanodrahtfelder im Quadratzentimetermaßstab herstellen kann. Dieser Herstellungsprozess basiert auf einer Vorstrukturierung und einem nasschemischen Ätzschritt. Die Vorstrukturierung mittels Interferenzlithografie erlaubt es Position und Geometrie der Siliciumnanodrähte genau festzulegen und und so *gleichförmige* Drähte im großen Maßstab herzustellen. Da die thermoelektrischen Eigenschaften der Drähte entscheidend vom Durchmesser abhängen, sind diese Eigenschaften Grundlage für die Herstellung von Si-basierten thermoelektrischen Bauteilen mit definierten Eigenschaften.

Außer mit Siliciumnanodrähten setzt sich die Arbeit auch mit der Herstellung von porösem Silicium (pSi) auseinander. Im Vergleich zu Nanodrähten ist pSi leichter und schneller herstellbar, außerdem lassen sich die (makroskopischen) Proben mit Standardmethoden thermoelektrisch charakterisieren. Da für die Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften wiederholtes Messen notwendig ist, ist dies ein entscheidender Vorteil gegenüber Siliciumnanodrähten. Andererseits ist pSi genau wie Siliciumnanodrähte einkristallin und nanostrukturiert, so dass ebenfalls gute thermoelektrische Eigenschaften erwartet werden konnten.

Ein entscheidender Parameter bei der Nanostrukturierung ist die mittlere Strukturgröße des Materials, im Fall von pSi also die mittlere Si-Wandstärke. Für den für die Thermoelektrik relevanten Strukturgrößenbereich von 10 nm bis 100 nm untersucht die Arbeit erstmals systematisch den Einfluss der Strukturgröße auf die Wärmeleitfähigkeit. Die beobachtete Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Strukturgröße und der Temperatur lässt sich mit Hilfe eines einfachen kinetischen Modells für den Phononentransport quantitativ beschreiben, wie in der Dissertation und einer weiterführenden Publikation gezeigt wird.

Des Weiteren wurden die thermoelektrischen Eigenschaften von pSi Proben mit einer Strukturgröße von ca. 50 nm optimiert. Um die elektrischen Eigenschaften des

Materials zu verbessern, ist es notwendig die Proben nachzudotieren. Die Optimierung wurde durch Variation der Dotierparameter sowie Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Gütezahl  $ZT$  erreicht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sowohl für p- als auch n-dotiertes pSi eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften im Vergleich zu Bulk-Si möglich ist. Andererseits wurde auch festgestellt, dass die Nanostrukturierung nicht nur die gewünschte Reduktion der Wärmeleitfähigkeit verursacht, sondern den elektrischen Transport ebenfalls erschwert, so dass die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften schwächer ausfällt als erwartet.

Das zentrale Ergebnis der Arbeit ist jedoch die Entwicklung einer Messmethode, welche die quasi-simultane Messung der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit, des Seebeckkoeffizienten und der thermoelektrischen Gütezahl erlaubt.

Die elektrische Leitfähigkeit wird mittels der etablierten van-der-Pauw-Methode durch Messung von elektrischen Strömen und Spannungen an 4 elektrischen Kontakten bestimmt. Aufgrund der fundamentalen Analogie zwischen elektrischem und thermischem Transport kann dieses Messprinzip auf eine Wärmeleitfähigkeitsmessung übertragen werden, wobei statt elektrischen Strömungen und Spannungen dafür Wärmeströme und Temperaturdifferenzen ermittelt werden. Wie in der Arbeit gezeigt wird, lassen sich diese Messungen experimentell sehr einfach durch die Verwendung von Widerstandsthermometern realisieren. Durch geschickte Kombination der elektrischen und der thermischen Messung läßt sich auch der Seebeckkoeffizient ermitteln; weiterhin kann  $ZT$  mit Hilfe der Harmanmethode ebenfalls direkt gemessen werden. Im Vergleich zu anderen Messmethoden hat das in der Arbeit entwickelte Verfahren wesentliche Vorteile: erstens erlaubt sie die vollständige thermoelektrische Charakterisierung an einer Probe, welches zum einen Messfehler durch Probeninhomogenitäten vermeidet, zum anderen aber die Probenpräparations- und Messzeit verringert. Zweitens werden die thermoelektrischen Größen durch Vierpunktmessungen bestimmt, so dass elektrische und thermische Kontaktwiderstände die Messergebnisse kaum beeinflussen. Drittens ermöglicht die Messmethode mehrere Konsistenzprüfungen der erhaltenen Daten, so läßt sich beispielsweise  $ZT$  einerseits direkt messen, andererseits aber auch aus den Ergebnissen der anderen Messungen errechnen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die für die Messungen erforderliche Probenpräparation einfach ist, elektrische Standardmessgeräte für den Aufbau ausreichen und es außer einer homogenen Dicke keine relevanten Anforderungen an die Probengeometrie gibt.

Neben der Vorstellung des Messprinzips, der praktischen Umsetzung und der experimentellen Verifizierung an mehreren Materialien beschäftigt sich die Arbeit auch mit den Messfehlern der präsentierten Methode. Die Fehler jedes einzelnen Messschrittes werden analysiert und für die verwendeten Proben quantifiziert, dabei wird insbesondere auf die Auswirkung der Wärmeabstrahlung der Probe eingegangen.

Insgesamt liefert die Arbeit wesentliche Erkenntnisse im Bereich der Materialherstellung, der Materialoptimierung und der Messtechnik, also in mehreren grundlegenden Gebieten der Thermoelektrik.