



WSI
Walter Schottky Institut



UMWELTnanoTECH

Projektverbund · Umweltverträgliche
Anwendungen der Nanotechnologie

Abschlussbericht Teilprojekt 7

Nanostrukturierte thermo- elektrische Materialien

Projektverbund

Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

Auftraggeber

Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz
Rosenkavalierplatz 2
81925 München

Projektnehmer

Technische Universität München
Walter Schottky Institut
Prof. Dr. Martin S. Brandt
Am Coulombwall 4
85748 Garching

www.wsi.tum.de

Berichtszeitraum:

1. September 2013 bis 31. August 2016

finanziert durch
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz



• Inhaltsverzeichnis

•	Inhaltsverzeichnis	2
1	Zusammenfassung	4
2	Einführung	6
3	Aufgabenstellung in Teilprojekt 7	7
4	Angeschaffte und vorhandene Geräte	8
	4.1 Beschafft aus Mitteln des Projekts: Lock-In-Thermographiesystem.....	8
	4.2 Vorhandene Geräte.....	9
5	Nass-chemische Dotierung	10
	5.1 Bisherige Verfahren zur Dotierung	10
	5.2 Laser-unterstütztes nass-chemisches Dotieren	10
	5.3 Ergebnisse	12
	5.4 Zusammenfassung.....	17
6	Messung der Wärmeleitfähigkeit dünner Filme	18
	6.1 Überblick zu den bestehenden Methoden	18
	6.2 Anwendung der Raman-Shift-Methode	19
	6.2.1 Prinzip der Methode	19
	6.2.2 Ergebnisse	21
	6.3 Entwicklung der IR-Thermographie-Methode	23
	6.3.1 Prinzip und Messaufbau.....	23
	6.3.2 Ergebnisse	27
	6.3.3 Einfluss des Umgebungsdrucks auf die Ergebnisse	28
	6.3.4 Lock-In-Thermographie	29
	6.4 Zusammenfassung.....	31
7	Druck von Nanopartikelfilmen für das Sinterverfahren	32
	7.1 Ink-Jet Verfahren.....	32
	7.2 Druckbilder und Untersuchung gesinterter Filme.....	33
	7.3 Zusammenfassung.....	37
8	Planung und Ablauf der Messungen	38
	8.1 Anschaffung des Thermographie-Systems.....	38
	8.2 Zeitlicher Ablauf des Projekts	38
	8.3 Arbeiten und Konferenzbeiträge innerhalb des Projekts	39
9	Ausblick	40

- **Eigene Veröffentlichungen..... 42**
- **Eigene Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes..... 42**
- **Vorträge im Rahmen des Projektes..... 42**
- **Abschlussarbeiten mit Projektbezug..... 43**
- **Literaturverzeichnis..... 44**

1 Zusammenfassung

Thermoelektrische Generatoren erlauben die direkte Wandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie ohne den aufwändigen Bau und Betrieb von Wärmekraftmaschinen, wie sie z. B. in Dampf- oder Gaskraftwerken eingesetzt werden. Obwohl wesentlich einfacher umzusetzen, haben thermoelektrische Generatoren aber noch nicht den Wirkungsgrad der herkömmlichen Wärmekraftmaschinen erreicht und werden daher vornehmlich zur Verwendung von Restwärme z. B. in Automobilen eingesetzt. Noch enthalten thermoelektrische Generatoren vielfach chemische Elemente wie Blei und Tellur, die beim Eintrag in die Umwelt hochbedenklich sind. Es ist deshalb eine große Herausforderung, diese Materialien durch umweltfreundlichere zu ersetzen und gleichzeitig die Effizienz der daraus hergestellten Generatoren zu erhöhen. Im Rahmen des Verbundprojekts UMWELTnanoTECH befasste sich dieses Teilprojekt daher mit Fragen der umweltverträglichen Herstellung und der Optimierung von thermoelektrischen Generatoren auf der Basis von Halbleiternanopartikeln, insbesondere von Nanopartikeln aus Silizium und Germanium.

Silizium und Germanium sind Standardmaterialien der Halbleiterindustrie und als chemische Elemente unbedenklich. So verwittert Silizium, wie es heute auch großflächig in der Photovoltaik eingesetzt wird, langfristig zu Sand. Für Hochtemperaturanwendungen in der Thermoelektrik wird Silizium bereits angewendet, für eine Verwendung im Bereich der Restwärme müssen Silizium-basierte Generatoren allerdings noch entscheidend verbessert werden. Schlüsseleigenschaft ist die thermische Leitfähigkeit, die in allen thermoelektrischen Generatoren gering sein muss. Um sie auch in Silizium herabzusetzen, benutzt das Teilprojekt Nanotechnologie, mit der neuartige Halbleiterfilme erzeugt werden, die aufgrund ihrer Nanostruktur den Fluss von Wärme erschweren.

Zwei Herausforderungen konnte sich das Projekt widmen: der Herstellung und insbesondere der elektrischen Dotierung dieser Nanofilme sowie der Entwicklung geeigneter Messmethoden, um die thermische Leitfähigkeit der Filme messen und optimieren zu können.

Die Dotierung von Silizium- und Germanium-Nanopartikeln geschieht üblicherweise unter Verwendung zweier hochgiftiger und auch explosiver Gase namens Phosphin und Diboran. Das Projekt konnte zeigen, dass man bei der Herstellung von Nanofilmen die Verwendung dieser Gase vollständig vermeiden kann. Stattdessen reicht es aus, im Zuge der Fabrikation der Filme die noch undotierten Nanopartikel kurzzeitig Lösungen auszusetzen, die Elemente der Hauptgruppen III bzw. V des Periodensystems enthalten. Sie haften den Nanopartikeln an und werden in einem nachfolgenden Bearbeitungsschritt (Sintern) elektrisch aktiv in den Nanofilm eingebaut. Das so gewonnene Produkt hat die gleichen Eigenschaften wie Filme, die unter Verwendung der giftigen Grundstoffe hergestellt wurden, und erreicht damit das gesetzte Ziel einer Verbesserung der Verträglichkeit der Herstellung mit unserer Umwelt.

Zweite Herausforderung war die weitere Entwicklung hochempfindlicher Methoden zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit, der physikalischen Größe, die die Effizienz der thermoelektrischen Generatoren so stark beeinflusst. Hier hat das Projekt zunächst eine sehr zeitintensive Methode auf der Basis des sog. Raman-Effektes zur Untersuchung von Silizium-Germanium-Nanofilmen verwendet. Aus Mitteln des Projektes wurde darüber hinaus ein

Infrarot-Kamerasystem beschafft. Auf dessen Basis wurde eine neue, einfache und zudem schnelle Methode entwickelt, die Wärmeleitfähigkeit dünner Filme zu bestimmen.

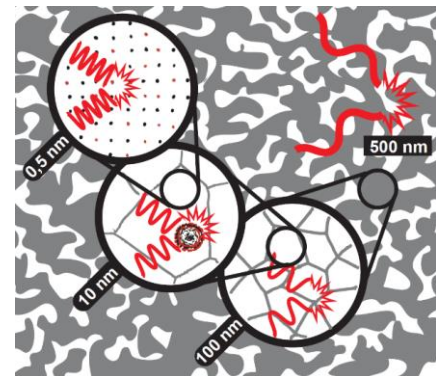
Das Teilprojekt hat eng mit den Projekten aus Nürnberg und Deggendorf zusammengearbeitet und mit den Kollegen das Verdrucken von Nanopartikel-Tinten mittels Tintenstrahl untersucht sowie die Mikrostruktur der so gewonnenen Filme mittels Elektronenmikroskopie bestimmt. Die Ergebnisse des Projektes sind bis jetzt in fünf wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht worden, Mitarbeiter des Projekts haben die Erkenntnisse auf sieben nationalen und internationalen Tagungen vorgestellt. Ein Mitarbeiter wurde bereits promoviert, eine zweite Promotion ist in Vorbereitung.

2 Einführung

Die direkte Umwandlung von Wärme in elektrische Energie durch thermoelektrische Generatoren ist vielversprechend für eine künftige umweltschonende Energieerzeugung [19]. Jedoch ist auch die Wandlung in diesen Generatoren durch den sog. Carnot-Wirkungsgrad begrenzt. Um thermoelektrische Generatoren realisieren zu können, die einen konkurrenzfähig hohen Wirkungsgrad aufweisen, müssen Materialien entwickelt werden, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit haben, gleichzeitig aber eine möglichst niedrige thermische Leitfähigkeit. Die klassische Lösung dieses Problems stellt die Verwendung schwerer Atome in den thermoelektrischen Generatoren dar. Diese Atome sind nur „mit Mühe“ in Bewegung zu versetzen, Materialien aus ihnen leiten deshalb Wärme meist schlecht. Daher enthalten typische thermoelektrisch aktive Materialien Blei und/oder Tellur, Elemente, die aus Gründen des Umweltschutzes eher zu vermeiden sind.

Seit einiger Zeit wird intensiv diskutiert, das Ziel einer reduzierten thermischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit alternativ durch Mikro- und Nanostrukturierung der verwendeten Materialien zu erreichen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Wärmeleitung durch eine solche Strukturierung in vielen Fällen stärker unterdrückt wird als der elektrische Transport [20]. Eine besonders hohe Unterdrückung der Wärmeleitung erreicht man dieser Vorstellung nach durch Strukturierung auf möglichst unterschiedlichen Längenskalen, wie in Abb. 1 skizziert.

Abbildung 1: Konzeptbild zur Reduktion der thermischen Leitfähigkeit am Beispiel lasergesinterter Nanopartikelfilme. Thermische Wellen (Phononen) werden durch mehrere, hierarchisch vorhandene Streuzentren an der Ausbreitung gehindert (von rechts): Streuung langwelliger Phononen an einer mesoskopischen Porosität, Streuung an Korngrenzen, Streuung an Einschlüssen aus Nanoteilchen und Streuung von kurzwelligen Phononen an Legierungsunordnung auf atomarer Ebene.



Eine erfolgversprechende Methode, entsprechende Nanostrukturen zu erzeugen, bietet die Synthese aus Nanopartikeln. Diverse Halbleitermaterialien lassen sich bereits z.B. mittels Plasmaverfahren in fast schon industriellem Maßstab in der Form von Nanopartikeln herstellen. Je nachdem, ob das thermoelektrisch aktive Material letztendlich als Volumenmaterial oder als dünner Film vorliegen soll, können für die weitere Verarbeitung zum Beispiel Plasma- oder Lasersinterverfahren eingesetzt werden [6]. Zurzeit wird daher systematisch untersucht, in wie weit die möglichen Vorteile einer Verwendung von Nanomaterialien die Nachteile eines Verzichts auf schwere Atome aufwiegen können und damit umweltfreundliche thermoelektrische Materialien ohne Blei und Tellur gewonnen werden können.

3 Aufgabenstellung in Teilprojekt 7

Halbleitermaterialien, die als Elemente wesentlich umweltfreundlicher sind, sind Silizium und Germanium. Diese Materialien werden seit Jahrzehnten für thermoelektrische Generatoren verwendet, allerdings hauptsächlich für Anwendungen bei hohen Temperaturen. In nanopartikulärer Form sind Silizium und Germanium inzwischen kommerziell erhältlich. Es liegt deshalb nahe, die Umsetzbarkeit des oben skizzierten Konzepts zur Verminderung der thermischen Leitfähigkeit in dem Materialsystem Silizium-Germanium zu untersuchen. Etliche Arbeitsgruppen, u.a. in Duisburg und Dresden, befassen sich daher mit der Physik und Materialwissenschaft thermoelektrisch aktiver Silizium-Germanium-Werkstoffe auf der Basis von Nanopartikeln.

Ziel dieses Projekts im Verbund UMWELTnanoTECH war es, zwei wichtige Aspekte der Thermoelektrik mit Silizium-Germanium-Dünnschichten zu untersuchen: die umweltfreundliche Dotierung der Materialien und die Bestimmung ihrer thermischen Leitfähigkeit.

Die Herstellung von Nanopartikeln gelingt am besten mit Hilfe einer Plasma-induzierten Zersetzung von gasförmigen Prekursoren. Um die für eine Verwendung in elektrischen Bauelementen notwendige elektrische Leitfähigkeit erhalten zu können, müssen diesem Plasma zurzeit noch zusätzlich hochgiftige Gase wie PH_3 oder B_2H_6 beigefügt werden. Könnte man diese Gase umgehen, z.B. durch ein nachträgliches Einbringen von Dotierstoffen direkt bei der Bildung der Dünnschichten aus den Nanopartikeln, so wäre ein wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit dieser Nanotechnologie geleistet. Mittels eines nasschemischen Schrittes ist dies dem Projekt gelungen, wie unten ausführlich in Kapitel 5 beschrieben.

Besonders wichtig für den erfolgreichen Einsatz in der Thermoelektrik ist, wie diskutiert, die Verminderung der thermischen Leitfähigkeit. Dazu ist es aber zunächst wichtig, die thermische Leitfähigkeit verlässlich messen zu können. Dies ist eine besondere Herausforderung bei dünnen Schichten, da alle Substrate selbst Wärme leiten und deshalb notwendigerweise die Messung beeinflussen. Weiteres Ziel des Projekts war es deshalb, eine schnelle Methode auf Basis der Infrarot-Thermographie zu entwickeln, diese Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Dieses neue Verfahren wird in Kapitel 6 vorgestellt und mit der bekannten und wesentlich aufwändigeren Raman-Shift-Methode verglichen.

Die Herstellung von thermoelektrischen Generatoren aus dünnen Schichten umfasst neben der Herstellung der Nanopartikel und ihrer Dotierung auch ihr Aufbringen auf Substrate. Dazu werden langfristig Drucktechniken wie Tintenstrahl- oder Siebdruck verwendet werden müssen. In Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern an den Technischen Hochschulen Nürnberg und Deggendorf sollten deshalb exemplarisch Nanopartikelintinten für den Tintenstrahl- druck getestet und die Mikrostruktur der damit gewonnenen Nanoschichten mittels hochauflösender Methoden bestimmt werden. Ergebnisse dieser gemeinsamen Arbeiten werden in Kapitel 7 zusammengefasst.

4 Angeschaffte und vorhandene Geräte

4.1 Beschafft aus Mitteln des Projekts: Lock-In-Thermographiesystem

Als Investition wurde im ersten Jahr der Projektlaufzeit ein optimiertes Infrarot-Thermographiesystem beschafft. Das System ist hochempfindlich und mit einer Ausleserate von bis zu 3200 Hz hinreichend schnell, um auch die Dynamik der Wärmeausbreitung experimentell untersuchen zu können. Die Kamera mit InSb-Detektor ist mit einem 1-fach- und einem 10-fach-Objektiv ausgestattet, um die im Spektralbereich von 3 bis 5 Mikrometer maximal erreichbare Auflösung realisieren zu können. Das System besitzt weiterhin eine Ansteuer- und Ausleseeinheit sowie einen Datenrechner, und wird durch eine Spezial-Software gesteuert.

Vorexperimente zur Messung des Wärmetransportes dünner Filme haben gezeigt, dass es zu einer korrekten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit unbedingt erforderlich ist, die Messungen im Vakuum durchzuführen. Das Thermographiesystem wurde daher durch eine Selbstbau-Probenkammer erweitert, die eine Messung im Vakuum ermöglicht und es gleichzeitig erlaubt, die Basistemperatur einzustellen. Dies ist nicht nur für die Kalibration der Messung sondern auch für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit unumgänglich. In diesen Aufbau wurde zudem die optische Heizung der Filme integriert, die mittels Beleuchtung durch eine Leuchtdiode (LED) gelingt. In Abbildung 2 ist der Messaufbau gezeigt. In der Mitte zeigt eine Photographie einen Überblick des Messaufbaus bestehend aus Kamera (1), Objektiv (2), Vakuumkammer (7), in der sich die Probe befindet, LED (3), sowie einem elektrisch ansteuerbaren Schiebetisch (8), der zur Erzeugung noch höherer Auflösungen verwendet wird. Eine Explosionszeichnung der Vakuumkammer ist rechts zu sehen. Dabei wurde speziell auf Zuleitungen für Heizer und Temperaturfühler geachtet sowie auf eine möglichst gute thermische Isolation der Probe von der restlichen Kammer. Einen schematischen Überblick über die gesamte Apparatur inkl. der Ansteuerungen der Leuchtdiode (4) und der Kamera (5) sowie des Steuerrechners (6) zeigt der linke Teil der Abbildung.

Die Vakuumkammer wurde so konstruiert, dass sich die zur Heizung der Probe verwendete LED außerhalb der Kammer befindet. Die verwendete Linse und das Fenster der Kammer agieren dabei als Wärmefilter. Dadurch liegt die infrarote Hintergrundstrahlung der sehr heißen Hochleistungs-LED unterhalb des Detektionslimits der Kamera und beeinflusst so die Messung nicht mehr.

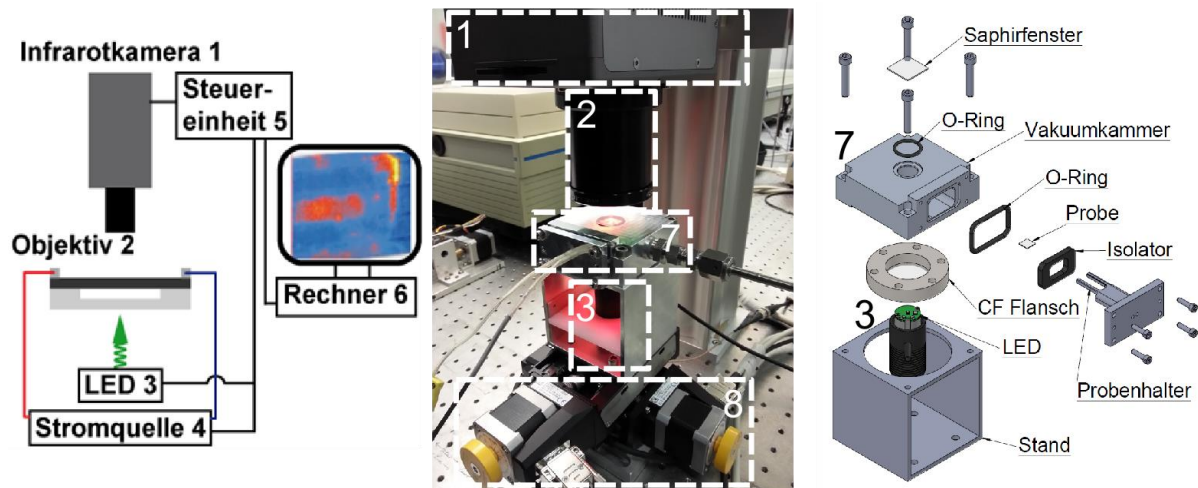


Abbildung 2: Das Infrarot-Thermographiesystem, das am Walter Schottky Institut installiert wurde, besteht aus folgenden Komponenten: (1) Sterlinggekühlter Indium-Antimonid-Halbleiterdetektor, (2) Mikroskopobjektiv, (3) wechselbare optische Probenheizung, (4) modulierbare Stromquelle, (5) Steuereinheit, (6) Rechner, (7) Vakuummehrkammer mit Probe, (8) x-y Verschiebetisch.

4.2 Vorhandene Geräte

Darüber hinaus standen folgende weiteren Geräte am Lehrstuhl für Experimentelle Halbleiterphysik der TU München für die unten beschriebenen Untersuchungen zu Verfügung:

- Argon-Handschuh-Box für Arbeiten an Nanopartikeln unter Luftabschluss
- Gepulster Nd:YAG-Laser zur Sinterung der Nanopartikelfilme
- Messstand zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Effekts
- Raman-Spektrometer mit automatisierter Probenhalterung für Mikroskopie
- Rasterelektronenmikroskop (REM) inkl. EDX zur Abbildung der elementaren Zusammensetzung der Proben
- Spektrometer im infraroten und sichtbaren Spektralbereich
- Elektronenspinresonanz-Spektrometer zur Untersuchung paramagnetischer Defekte

5 Nass-chemische Dotierung

5.1 Bisherige Verfahren zur Dotierung

In energierelevanten Gebieten der Materialwissenschaft wie der Thermoelektrik, der Photovoltaik, der Energiespeicherung oder der photoelektrochemische Katalyse ist eine genaue Kontrolle der Struktur, aber auch der elektrischen Eigenschaften, entscheidend für die Leistung der Bauelemente. In diesen Gebieten, wie auch in der konventionellen Mikro- und Optoelektronik, ist es notwendig, das chemische Potential lokal einstellen zu können [20; 21]. Ein vergrößertes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, bzw. Störstellen-zu-Volumen-Verhältnis, wie es bei den SiGe-Filmen in diesem Projekt auftritt, kann sich vorteilhaft auf die chemische Reaktivität, die Trennung von Ladungsträgern, die optische Absorption oder eben die Streuung von Phononen in den Bauelementen auswirken [3; 22–27]. Die Dotierung durch Implantation oder Diffusion von Dotanden in diese Materialien erfordert häufig hohe Temperaturen oder langwierige Prozessschritte und ist oftmals eingeschränkt was die Eindringtiefe der Dotanden betrifft. Die Herstellung solcher Bauelemente ist häufig allerdings nicht nur aufwendig und teuer, sondern es werden vielfach hochgiftige Ausgangsstoffe verwendet. Nanopartikel (NP) werden z.B. bei der Synthese in Plasmareaktoren in der Gasphase durch Zusatz von Phosphin (PH_3) dotiert [28; 29]. In diesem Projekt haben wir eine Methode entwickelt, die es erlaubt, gesinterte NP-Filme präzise zu dotieren ohne den Einsatz solcher giftigen Gase.

5.2 Laser-unterstütztes nass-chemisches Dotieren

Ausgangspunkt für unser Verfahren sind undotierte Si- und Ge-NP, die in einem Plasmareaktor synthetisiert wurden und typische Durchmesser von etwa 20 nm besitzen. Diese NP werden von uns in Ethanol dispergiert und die entstandenen NP-Tinten werden auf das gewünschte Substrat aufgeschleudert. Dabei entstehen NP-Filme von etwa 300 nm Dicke. Abbildung 3(a) zeigt eine Aufnahme eines solchen Films mittels Rasterelektronenmikroskop (REM). Der Film ist locker gepackt und zeichnet sich vor allem durch seine große innere Oberfläche aus [30]. Diese NP besitzen eine native Oxidschicht, die mittels Flusssäure (HF) entfernt werden muss. Dieser Schritt kann mit dem Einbringen der Dotanden kombiniert werden.

Abbildung 3(b) zeigt, wie der NP-Film in eine Flüssigkeit getaucht wird. Diese Flüssigkeit enthält zum einen HF, um die Oxidschicht zu entfernen, zum anderen enthält sie gelöste Dotanden, die dann ihrerseits an die NP adsorbieren können. Wenn die Dotandenkonzentration in der Flüssigkeit innerhalb des Films durch die Adsorption reduziert wird, müssen weitere Dotanden durch den Film nachdiffundieren. Dieser Vorgang kann zum zeitlimitierenden Faktor werden. Als nächstes wird der Film getrocknet, wobei wie in Abbildung 3(c) skizziert, die nicht adsorbierten Dotanden entweder im Film verbleiben oder ihn mit der Flüssigkeit wieder verlassen.

Um die Dotanden einzubauen und die lockeren NP zu verbinden, ist ein Sinterschritt notwendig. In Abbildung 3(d) ist das durch einen Laser-Sinter-Schritt dargestellt. Wir verwenden

einen gepulsten Nd:YAG-Laser, um die Mäander-artigen Strukturen in Abbildung 3(e) zu erzeugen. Durch das Sintern schmelzen die NP teilweise zusammen. Dabei formen sie zum einen größere Körner und zum anderen werden die Dotanden im Material eingebaut werden. Das Formen dieser verschmolzenen Strukturen führt dabei schon ohne Dotierung zu einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit σ um mehrere Größenordnungen. [1; 2; 5]

In Abbildung 3(f) ist schließlich skizziert, wie die Dotanden im Material vorliegen können. Als gut verteilte Substitutionsatome wirken sie elektrisch aktiv. Wenn als Cluster oder an der Oberfläche auftreten, verlieren sie ihre elektrische Aktivität [31; 32].

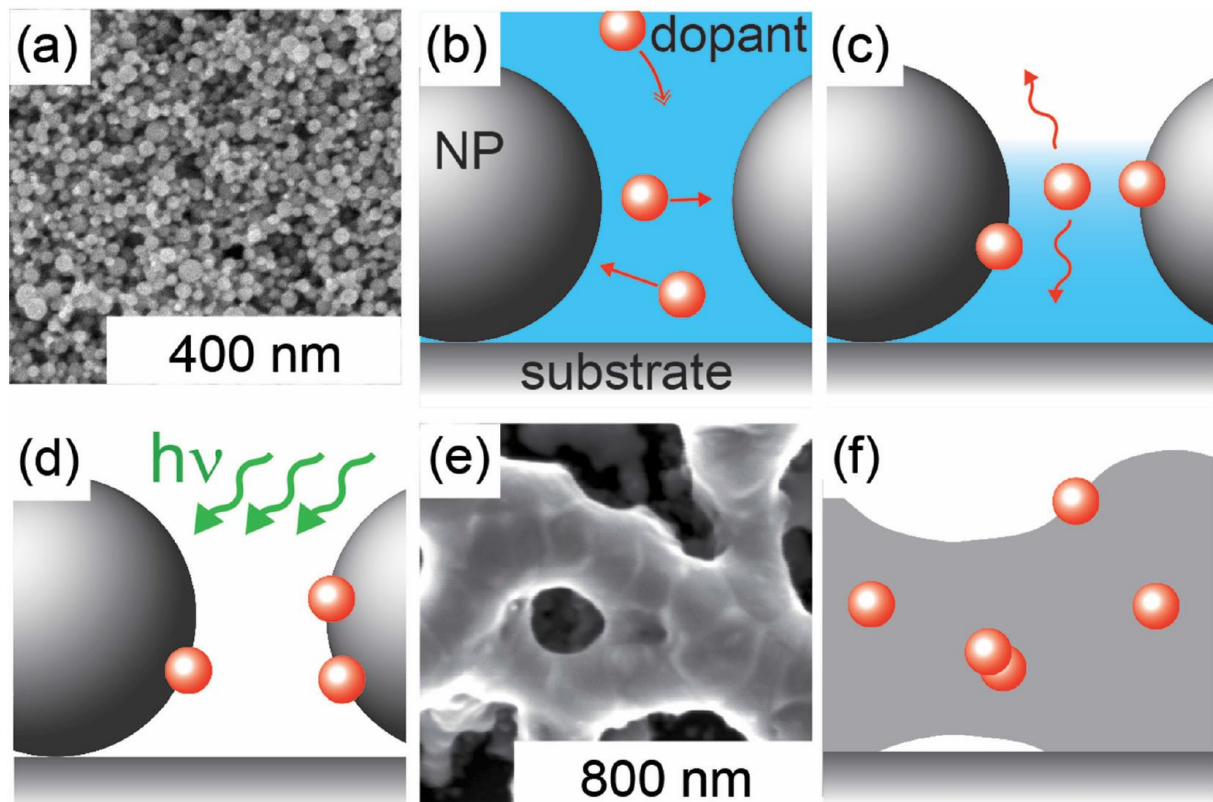


Abbildung 3: Laser-unterstütztes nass-chemisches Dotieren. (a) Aufnahmen von oben mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) von einem ungesintertem Ge-NP-Film mit einem mittleren NP-Durchmesser von 23 nm. (b) Der Film wird in eine Dotierflüssigkeit getaucht, deren gelöste Dotanden an die NP adsorbieren. (c) Nach dem Trocknen des Films verbleiben die Dotanden im Film. (d) Der Laser-Sinter-Schritt verschmilzt die NP zu einer mesoporösen Struktur, wobei die Dotanden im Material eingebaut werden. (e) REM-Aufnahme der mesoporösen Struktur. (f) Die eingebauten Dotanden können elektrisch aktiv als Substitutionsatome vorliegen oder elektrisch inaktiv in Clustern, an Korngrenzen oder an der Oberfläche sitzen.

5.3 Ergebnisse

Als Modellsystem bedienen wir uns zunächst Laser-gesinterter Ge-Filme, die mit einer Arsen(As)-haltigen Lösung (unverdünnt 10 g l^{-1} As(V)-Oxid, gelöst in 2% HNO_3) dotiert wurden. Die Lösung wurde je nach Bedarf mit einer 5% HF-Lösung verdünnt.

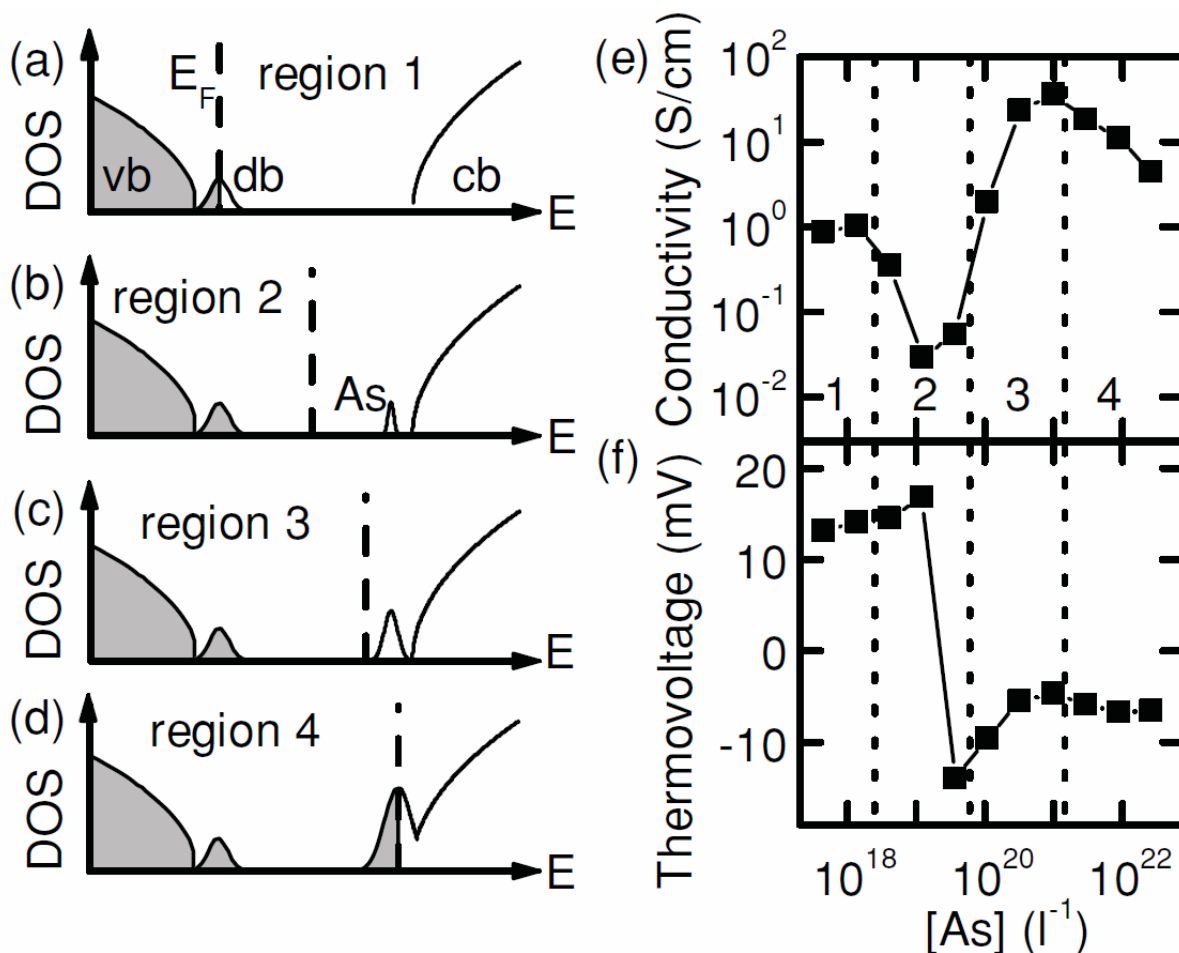


Abbildung 4: (a)-(d) Skizzen der Zustandsdichte (DOS) von polykristallinem Ge mit unterschiedlichen Donatorkonzentrationen. Zu sehen sind das Valenzband (vb), ungebundene Zustände (db), As-Donatoren (As) und das Leitungsband (cb). Das Fermi-Niveau ist als gestrichelte Linie eingezeichnet und die mit Elektronen gefüllten Zustände sind schattiert. (e) Elektrische Leitfähigkeit und (f) Thermospannung bei 325 K für einen Temperaturgradienten von 45 K von Laser-gesinterten As-dotierten Ge-Filmen, aufgetragen über der As-Konzentration in der Dotierlösung. Die skizzierten Regionen 1-4 beziehen sich auf die Zeichnungen (a)-(d).

Wir haben eine Reihe verschiedener Proben hergestellt, bei denen wir die As-Konzentration in der Dotierlösung um etwa 5 Größenordnungen variiert haben. Zur Charakterisierung der Dotierung haben wir jeweils die elektrische Leitfähigkeit und die Thermospannung der gesinterten Proben gemessen. Die mittlere Temperatur lag dabei bei etwa 325 K und der Temperaturunterschied bei 45 K. Während die Leitfähigkeit ein Maß für die Ladungsträgerdichte ist, lässt sich aus dem Vorzeichen der Thermospannung die Art der Majoritätsladungsträger er-

mitteln. Bei einer positiven Thermospannung handelt es sich um ein p-Typ Material, während eine negative Thermospannung auf ein n-Typ Material hindeutet.

Wie sich eine steigende n-Dotierung auf polykristallines Ge auswirkt ist in Abbildung 4(a)-(d) skizziert. Die ungebundenen Zustände (dangling bonds) liegen bei Ge nahe am Valenzband. Das führt dazu, dass undotiertes Ge, wie in (a) zu sehen, ein p-artiges Verhalten hat. Erhöht man nun die As-Konzentration, schiebt das Fermi-Niveau zum Leitungsband und das Ge geht über zu einer n-Leitung, wie in Abbildung 4 (b)-(d) zu sehen. Dieses Verhalten lässt sich nun gut an den experimentellen Daten in Abbildung 4 (e) und (f) nachvollziehen. Die eingezeichneten Bereiche 1-4 beziehen sich auf die Skizzen in Abbildung 4 (a)-(d). Im schwach dotierten Bereich 1 ist eine p-artige Leitung anhand der positiven Thermospannung zu erkennen. Im Bereich 2 wird die As-Konzentration erhöht. Das p-artige Verhalten bleibt zunächst bestehen, aber da das Fermi-Niveau in die Mitte der Bandlücke schiebt, verringert sich die Anzahl der beteiligten Ladungsträger und die elektrische Leitfähigkeit fällt ab. Am Ende von Bereich 2 kommt das Fermi-Niveau noch näher an das Leitungsband und die Thermospannung wechselt das Vorzeichen, da Elektronen nun die Majoritätsladungsträger sind. Das geht einher mit einem erneuten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. In Bereich 3 steigt die elektrische Leitfähigkeit weiter an, während der Absolutbetrag der Thermospannung fällt. Da die Thermospannung hauptsächlich durch den Abstand des Fermi-Niveaus zum Majoritätsladungsträgerband bestimmt wird, zeigt sich eine weitere Annäherung des Fermi-Niveaus an das Leitungsband. Schließlich fällt die elektrische Leitfähigkeit wieder in Bereich 4. Das kann drei Gründe haben: eine erhöhte Störstellenstreuung verringert die Elektronenmobilität [33], es werden mehr As-Fehlstellen-Verbindungen gebildet als elektrisch aktive Substitutionsatome [34] oder es kommt zur Bildung von p-artigem Germaniumarsenat [35]. Das qualitative Verhalten, das bisher diskutiert wurde, konnte auch mittels des Boltzmann-Formalismus erfolgreich simuliert werden.

Um den zugrundeliegenden Mechanismus besser zu verstehen diskutieren wir im Folgenden den Einfluss des NP-Durchmessers, der Temperatur der Dotierlösung und der Tauchdauer in der Dotierlösung auf die Dotiereffizienz. Dazu sind in Abbildung 5(a)-(f) die elektrische Leitfähigkeit sowie die Thermospannung für verschiedene Prozessbedingungen dargestellt. Als Vergleichssystem nutzen wir 300 nm dicke Filme aus Ge-NP mit einem Durchmesser von 27 nm, die für 25 min bei 300 K in eine As-haltige Dotierlösung getaucht wurden, bevor sie gesintert wurden. Alle Kurven zeigen das Verhalten, das in Abbildung 4 diskutiert wurde, unterscheiden sich aber durch eine Verschiebung auf der x-Achse. Das lässt sich am besten am Vorzeichenwechsel der Thermospannung ablesen. Wenn dieser Vorzeichenwechsel bereits bei kleineren As-Konzentrationen stattfindet, deutet das auf eine verbesserte Dotiereffizienz hin.

Eine Verringerung des NP-Durchmessers führt zu einer Erhöhung dieser Dotiereffizienz, wie in (a) und (b) zu erkennen ist. Aus (c) und (d) geht hervor, dass auch erhöhte Temperaturen die Dotiereffizienz verbessern, ebenso eine längere Tauchdauer in (e) und (f). Weiter wurden 100-700 nm dicke Ge-NP-Filme für 2 min in eine Dotierlösung mit $8.9 \times 10^{21} \text{ l}^{-1}$ As-Atomen getaucht. Diese Filme wurden dann mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Als Beispiel sind in Abbildung 5(g) jeweils ein Spektrum für Ge-NP ohne As und ein Spektrum eines 100 nm dicken Films, der in die Dotierlösung getaucht wurde, gezeigt. Zu erkennen sind zwei Signale, eines von Ge und eines von As. In (h) wurde das Verhältnis

dieser beiden Signale für unterschiedliche Filmdicken betrachtet und auf das Ergebnis für den 100 nm dicken Film normiert. Daraus wird deutlich, dass sich die As-Konzentration pro Ge für dickere Filme verringert.

Alle Beobachtungen aus Abbildung 5 lassen sich beschreiben unter der Annahme, dass es sich beim Aufnahmemechanismus des As in den NP-Filmen um spezifische Adsorption handelt, statt nur um ein unselektives Verbleiben der As-Atome nach dem Trocknen des Films. Dafür spricht, dass bei einem gesteigerten Oberflächen-Volumen-Verhältnis durch kleinere NP die Aufnahme verbessert wird. Die verbesserte Aufnahme von As durch Adsorption bei höheren Temperaturen findet sich auch in der Literatur wieder [36; 37]. Schließlich zeigt Abbildung 5(e)-(h), dass Diffusion von As-Atomen von der Flüssigkeit in den verarmten Bereich innerhalb des Films ein zeitrelevanter Prozess ist, wie im Zusammenhang mit Abbildung 3(b) schon diskutiert wurde.

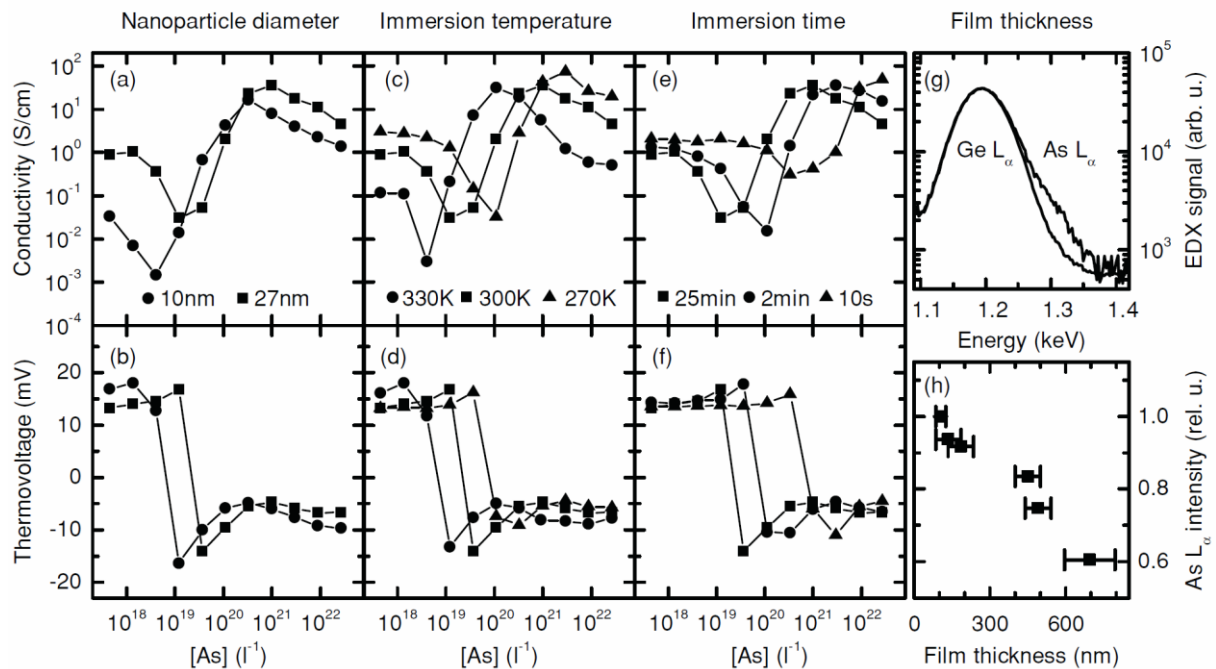


Abbildung 5: (a)-(f) Einfluss des NP-Durchmessers, der Temperatur der Dotierlösung und der Tauchdauer in der Dotierlösung auf die Leitfähigkeit und die Thermospannung von nass-chemisch As-dotierten Ge-Filmen. Je weiter die Datensätze zu niedrigen As-Konzentrationen verschoben sind, desto höher ist die Dotiereffizienz. Die Datensätze mit quadratischen Symbolen sind gleich für alle Bilder und stellen unser Vergleichssystem dar. (g) Energiedispersive Röntgenspektroskopie eines undotierten Ge-Films und eines 100 nm dicken Films der für 2 min in eine Dotierlösung mit $8.9 \times 10^{21} l^{-1}$ As-Atomen getaucht wurde. (h) Normalisiertes As-Signal für verschiedene NP-Filmdicken.

Bisher enthielt die Dotierlösung immer HF, um die Oxidhülle der NP zu entfernen. Wenn aber NP ohne Oxidhülle zur Verfügung stehen, kann man auf die giftige Flusssäure in der Dotierlösung verzichten und würde die Umweltverträglichkeit der Methode weiter verbessern. Dazu vergleichen wir die Dotierlösung mit und ohne HF. Die NP wurden zuvor mit 5 % HF behan-

delt, um NP ohne Oxidhülle herzustellen. In Abbildung 6 sind Proben, die ohne HF dotiert wurden mit gefüllten Symbolen dargestellt. Offene Symbole zeigen Proben, bei denen die Dotierlösung 5 % HF enthält. In Abbildung 6(a) und (b) können wir erkennen, dass zwar die elektrische Leitfähigkeit bei niedrigen As-Konzentrationen für die HF Proben höher ist als für die Proben, deren Dotierlösung in H₂O verdünnt wurde, aber die Dotiereffizienz ist für beide Datensätze gleich, was man an der gleichen As-Konzentration, bei der das Thermospannungsvorzeichen wechselt, erkennen kann.

Die Ergebnisse von Ge-Proben, die in HF-freie Dotierlösungen mit Elementen aus Gruppe V (P, Sb, Bi) und Gruppe III (B, Ga, In) getaucht wurden, sind in Abbildung 6(a)-(c) zusammengefasst. Für alle Elemente aus Gruppe V können wieder die gleichen Bereiche wie für As identifiziert werden. Die Elemente unterscheiden sich nur in der Dotiereffizienz, die auf unterschiedliches Adsorptions- und Diffusionsverhalten der unterschiedlichen Elemente zurückzuführen ist. Für Gruppe III-Elemente sind diese Bereiche nicht zu identifizieren, da es bei einer p-Dotierung bleibt. Für Ga und In funktioniert die Dotierung gut, was man an der stetig steigenden Leitfähigkeit und dem damit einhergehendem Abfall der Thermospannung bei steigender Dotandenkonzentration erkennen kann. Für B lässt sich das leider nicht sagen. Die Ursache ist, dass die B-Lösung die Filme deutlich angreift und deren Morphologie zerstört, was durch REM-Aufnahmen bestätigt wurde.

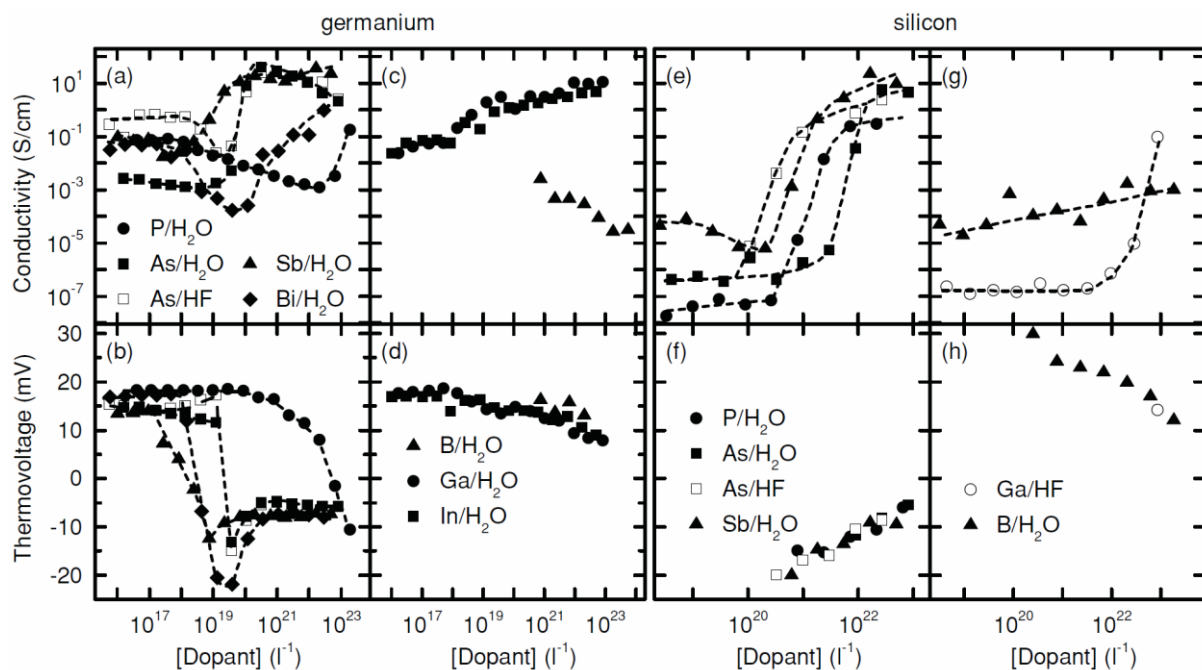


Abbildung 6: Nass-chemische Dotierung von Ge- und Si-Filmen mit Gruppe V- und III-Elementen. Gestrichelte Linien dienen als optische Führung. Gefüllte Symbole entsprechen Messungen, bei denen die Dotierlösung kein HF enthalten hat. Bei leeren Symbolen enthielt die Lösung 5% HF.

Wir haben das Verfahren auf Si-NP-Filme übertragen. Die Ergebnisse hierzu finden sich in Abbildung 6(e)-(h). Im Gegensatz zu Ge liegt der ungebundene Zustand in Si in der Mitte der Bandlücke. Dadurch wird das Fermi-Niveau bei undotierten Si-NP-Filmen in der Mitte der Bandlücke fixiert. Dies und die größere Bandlücke führen zu einer deutlich niedrigeren

elektrischen Leitfähigkeit bei undotiertem Si gegenüber undotiertem Ge. Diese niedrige Leitfähigkeit führt auch dazu, dass die Thermospannung nur für stark dotierte Filme zuverlässig gemessen werden konnte.

Für hohe Konzentrationen von Gruppe-V-Elementen zeigt sich bei Si ein ähnliches Verhalten wie bei Ge. Die Leitfähigkeit steigt deutlich an und es ist eine stetig steigende, aber wie zu erwarten negative, Thermospannung zu beobachten. Die Dotierung ist also auch hier erfolgreich. Für Gruppe-III-Elemente war die Dotierung mit Ga und B erfolgreich. Es sind für beide Dotanden eine steigende Leitfähigkeit und eine positive Thermospannung zu beobachten.

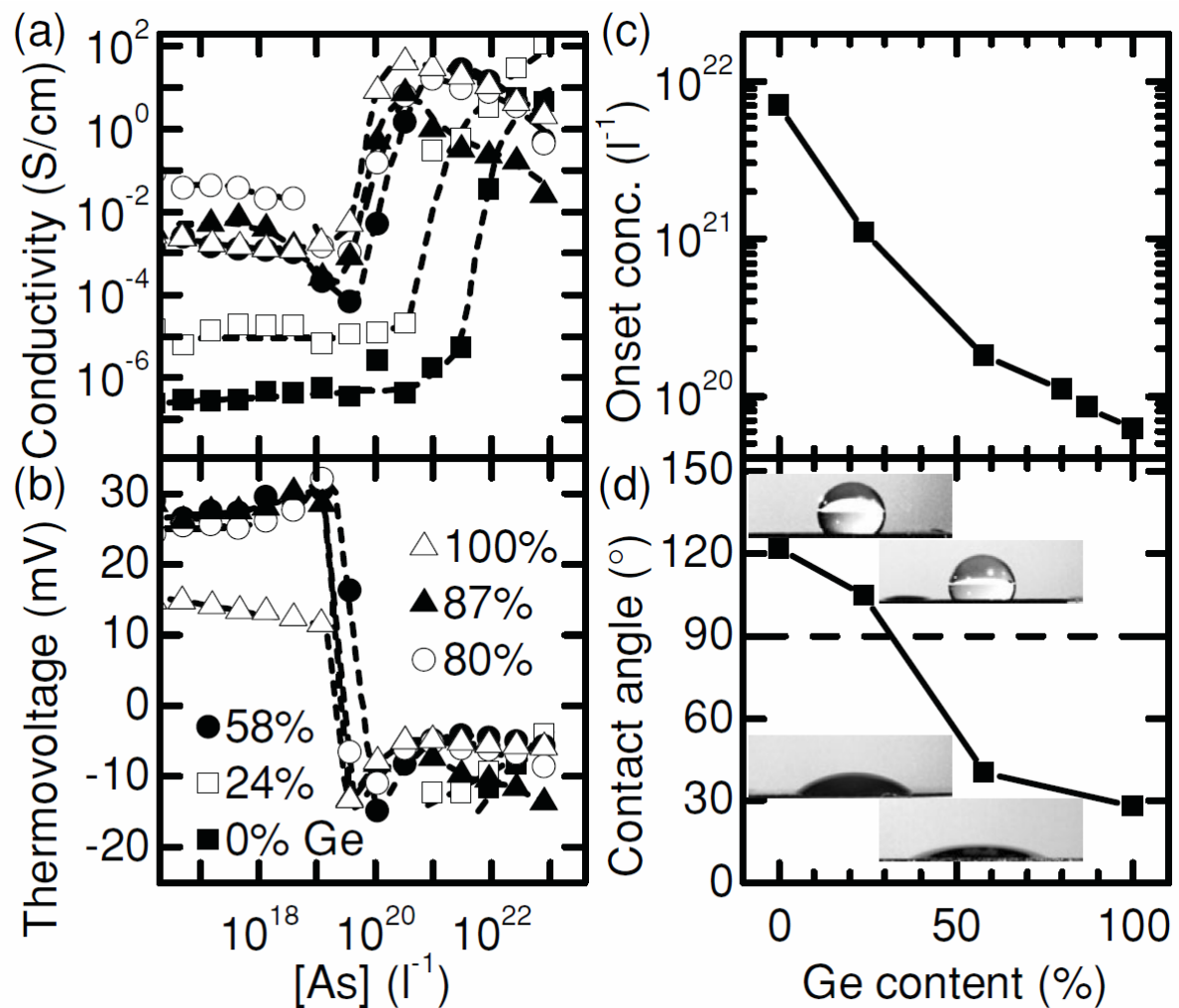


Abbildung 7: (a), (b) Nass-chemische Dotierung von $Si_{1-x}Ge_x$ -Legierungen mit As bei unterschiedlichen Ge-Konzentrationen. (c) As-Konzentration, bei der die elektrische Leitfähigkeit der jeweiligen Legierung am stärksten ansteigt. (d) Kontaktwinkel von H_2O auf NP-Filmen, nachdem die Oxidhülle mit HF entfernt wurde.

Auch für Si sollen schließlich wieder Dotierlösungen mit und ohne HF verglichen werden. Im Gegensatz zu Ge zeigt sich hier ein klarer Unterschied. Der Anstieg der Leitfähigkeit erfolgt bei Si für Dotierlösungen, die HF enthalten, bei einer etwa eine Größenordnung geringere As-Konzentration.

Dieses unterschiedliche Verhalten setzt sich bei der Untersuchung von SiGe-Legierungen fort. In Abbildung 7 untersuchen wir den Einfluss der Legierungszusammensetzung auf das Verhalten bei nasschemischem Dotieren. Bei allen Proben in Abbildung 7 wurde zunächst die Oxidhülle mit HF entfernt. Für Proben mit einer Ge-Konzentration von mehr als 60% ist das Verhalten in Abbildung 7(a) und (b) sehr ähnlich zu dem reiner Ge-NP-Filme. Erst bei niedrigen Ge-Konzentrationen schiebt die As-Konzentration, bei der die Leitfähigkeit am stärksten steigt, zu höheren Konzentrationen. Die Dotiereffizienz fällt also für Si-reiche Legierungen, wie gut in Abbildung 7(c) zu erkennen ist. Für NP, die noch ihre Oxidhülle besitzen, sorgt die Polarität der Hülle dafür, dass HF-haltige Flüssigkeiten den Film schnell benetzen und so die Dotierlösung den Film durchdringen kann. Wenn die Oxidhülle allerdings entfernt wird und durch eine H-Terminierung ersetzt wird, können Wasser-basierte Dotierlösungen die Si-reichen Filme nur noch schwer durchdringen. Das wird bestätigt durch die Kontaktwinkelmessungen in Abbildung 7(d), die für Si-reiche Filme deutlich höhere Werte zeigen als für Ge-reiche Filme. Diese reduzierte Benetzung der Filme führt dann zu der verringerten Dotiereffizienz bei Si-reichen Legierungen in Abbildung 7(a) und (b).

5.4 Zusammenfassung

Die hier beschriebenen Experimente zeigen, dass im Rahmen des Projektes ein neues Verfahren zur Dotierung von Nanopartikelfilmen entwickelt werden konnte, das auf das gesamte Materialsystem Silizium-Germanium mit beliebiger Zusammensetzung angewendet werden kann. N-Typ-Dotierung ist mit allen Gruppe-V-Elementen möglich. Im Falle der p-Typ-Dotierung greifen einige Lösungen die Nanopartikel an, jedoch fanden sich für alle Materialien p-Typ-Dotanden, mit denen auch diese Art der Dotierung umgesetzt werden konnte.

Mit Hilfe dieses neuen Dotierverfahrens ist es nun möglich, auf die Verwendung giftiger und explosiver Gase bei der Herstellung von Halbleiternanopartikeln zu verzichten. Stattdessen wird die Dotierung in einem neuen Zwischenschritt vor der Sinterung der Nanopartikel durchgeführt. Es erscheint auch möglich, diesen nasschemischen Dotierschritt in Druckverfahren zu integrieren, sodass z.B. zunächst undotierte Nanopartikel verdruckt werden, gefolgt von einer lokalen Dotierung durch einen zweiten Druckschritt mit „Dotiertinten“.

6 Messung der Wärmeleitfähigkeit dünner Filme

6.1 Überblick zu den bestehenden Methoden

Während das Interesse an Nanostrukturierung zur Verbesserung thermoelektrischer Eigenschaften weiter wächst, bleibt die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit poröser, anorganischer sowie organischer Dünnefilme weiterhin komplex [38–43]. Die Probleme liegen dabei oft bei den Substraten, auf denen die Filme aufgebracht wurden. Diese sind um einige Größenordnungen dicker als die zu untersuchenden Filme und stören dadurch die Messung. Aber auch schlecht definierte Kontakte zum Substrat sowie poröse und raue Oberflächen sind problematisch für viele etablierte Methoden.

Eine weit verbreitete Methode stellt die zeitaufgelöste Messung der Thermoreflektivität dar [44]. Diese Methode benötigt allerdings klar definierte Oberflächen und leidet besonders unter diffuser Streuung des Lichts an Proben, wie sie in diesem Projekt untersucht wurden. Eine Temperaturkalibrierung der Oberfläche ist ebenso notwendig wie aufwendig.

Weniger aufwendig bei der Kalibrierung ist die transiente 3ω -Methode, bei der die Filme direkt auf einem Messchip aufgebracht werden [45; 46]. Allerdings kann bei dieser Methode, je nach Messgeometrie, das Aufbringen der Filme auf der Messstruktur wesentlich aufwendiger sein und die Herstellung der Proben neue Probleme stellen.

Eine berührungslose Methode, bei der der Film ohne Substrat vermessen wird, ist die Raman-Shift-Methode [47–49]. Dabei liegt die zu untersuchende Probe über einem Graben und der freistehende Bereich der Probe wird durch ein Mikro-Raman-Spektrometer abgescannt. Durch die Absorption des Lasers im Material erwärmt sich der Film und die Temperatur kann mittels Kalibrierdaten für den gemessenen Stokes-Shift bestimmt werden. Allerdings muss dazu eine entsprechend schmale Raman-Mode im Material ein ausreichendes Signal liefern und eine Kalibrierung vorhanden sein. Das schränkt die Anwendung auf wenige gut verstandene Materialien ein, da nicht nur die Kalibrierung aufwendig ist, sondern, auch um die Proben temperatur niedrig zu halten, nur eine geringe Beleuchtungsintensität gewählt werden kann. Das führt allerdings dazu, dass die Messdauer stark ansteigt. Dennoch konnten wir diese Methode im Rahmen des Projekts erfolgreich auf Silizium- und Germanium-Proben anwenden [3; 4].

Darüber hinaus haben wir in diesem Projekt auch eine neue Methode entwickelt, bei der Infrarot (IR-) Thermographie eingesetzt wird. Diese Methode erlaubt deutlich schnellere Messungen und kann für jede Probe neu kalibriert werden, was auch die Untersuchung neuartiger Materialien erlaubt. Traditionell wird zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit mittels IR-Thermographie das dynamische Ångström-Verfahren angewendet [50; 51]. Dafür müssen aber wohldefinierte Beleuchtungsmuster mittels fokussierter Laser auf großflächigen freistehenden Proben erzeugt werden. Innerhalb des Projekts haben wir ein Verfahren entwickelt, bei dem die Proben nicht nur deutlich kleiner sein können, sondern zur Beleuchtung eine einfache, homogene LED verwendet werden kann.

6.2 Anwendung der Raman-Shift-Methode

6.2.1 Prinzip der Methode

Wie oben bereits erwähnt benötigt man zur erfolgreichen Messung der thermischen Leitfähigkeit mittels Raman-Shift-Methode akkurate Kalibrierungsdaten für das Material, das untersucht wird. In Abbildung 8 sind verschiedene Literaturwerte für den Stokes-Shift Δk von Si und Ge über der Temperatur T aufgetragen. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit erlauben die Literaturwerte eine genaue Bestimmung von $\frac{\partial k}{\partial T}$ im Bereich zwischen 300 K und 700 K. Obwohl die absoluten Werte für SiGe-Legierungen abweichen können, ist der Wert $\frac{\partial k}{\partial T}$ konstant für unterschiedliche Si Konzentrationen im Material [52]. Deshalb können wir für Proben mit hohem Si-Gehalt die Werte für reines Si verwenden.

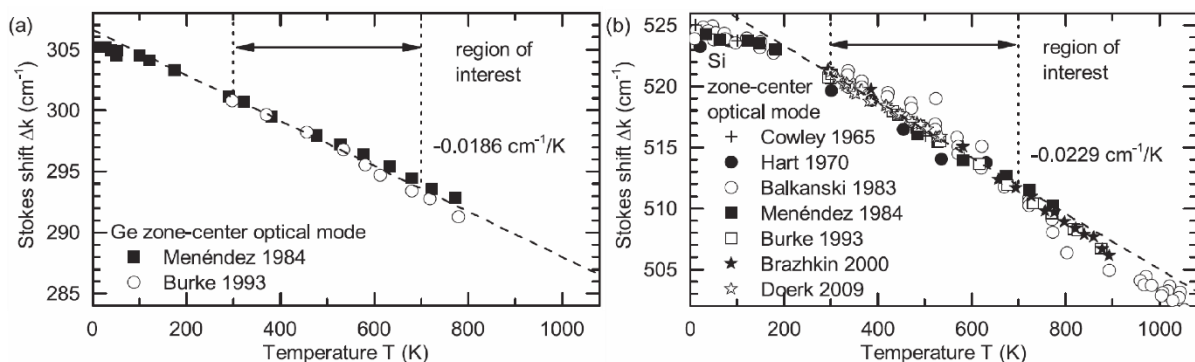


Abbildung 8: Abhängigkeit des Stokes-Shift Δk von der Temperatur T für (a) kristallines Ge, aus [52; 53], und für (b) kristallines Si, aus [52–58]. In dem für diesen Bericht relevantem Bereich kann eine lineare Abhängigkeit angenommen werden.

Bei der Raman-Shift-Methode wird der Laser, der zur Anregung verwendet wird, auch zur Heizung des Films verwendet, wobei die absorbierte Wärme über den freistehenden Film zum Substrat geleitet wird. Unter konstanter Beleuchtung stellt sich dabei ein Gleichgewicht in der Temperaturverteilung ein. Durch den oben beschriebenen Zusammenhang kann aus dem Raman-Spektrum die Temperatur T_{Raman} am Ort des Laserspots bestimmt werden. Während bei Beleuchtung eines einzelnen Punktes lediglich die Bestimmung der extensiven Größe des thermischen Leitwerts, der von der Probengeometrie und den Kontaktwiderständen abhängt, möglich wäre, erlaubt das Messen mehrerer Punkte auf der Probe die Bestimmung der gesuchten thermischen Leitfähigkeit. Die dabei entstandene Raman-Temperaturkarte wird dazu mit der Wärmeleitungsgleichung [59] und dem iterativen Gauß-Seidel-Verfahren [60] simuliert und die optische Heizleistung sowie die Probengeometrie experimentell bestimmt. Die Temperatur des Films im Kontakt mit dem Substrat dient hier als Randbedingung. Zusätzlich wird die endliche Ausdehnung des Laserspots noch berücksichtigt durch eine mit der Beleuchtungsintensität gewichtete Mittelung der Temperaturverteilung im Bereich des Laserspots.

Zur Herstellung der hier untersuchten Filme wurde die Oxidhülle der SiGe-NP mittels Flusssäure entfernt und die H-terminierten NP in 2-Propanol dispergiert, bevor sie auf Quarzsubstraten aufgeschleudert wurden. Durch einen 532nm Nd:YAG-Laser werden die Filme dann gesintert und es entstehen die mesoporösen Strukturen, wie sie in Abbildung 9(a) zu sehen sind. Um das Ergebnis der Messung nicht durch den Einfluss des Substrats zu entwerten, werden die Filme mit Flusssäure vom Substrat getrennt und auf einen Ge-Wafer mit geätzten Gräben übertragen. Flocken des Films legen sich über die Gräben und es entstehen die freistehenden Filme in Abbildung 9(b). Um den Kontakt zum Substrat zu verbessern wird der fokussierte Raman-Laser bei stark erhöhter Leistung entlang des Grabens verfahren. Die entstandenen „Schweißnähte“ sind in Abbildung 9(c) zu sehen. Eine dieser Schweißnähte ist in Abbildung 9(d) im Querschnitt zu sehen.

Um thermische Verluste über die Atmosphäre zu verringern wird die Messung unter Vakuum (10^{-1} mbar) durchgeführt.

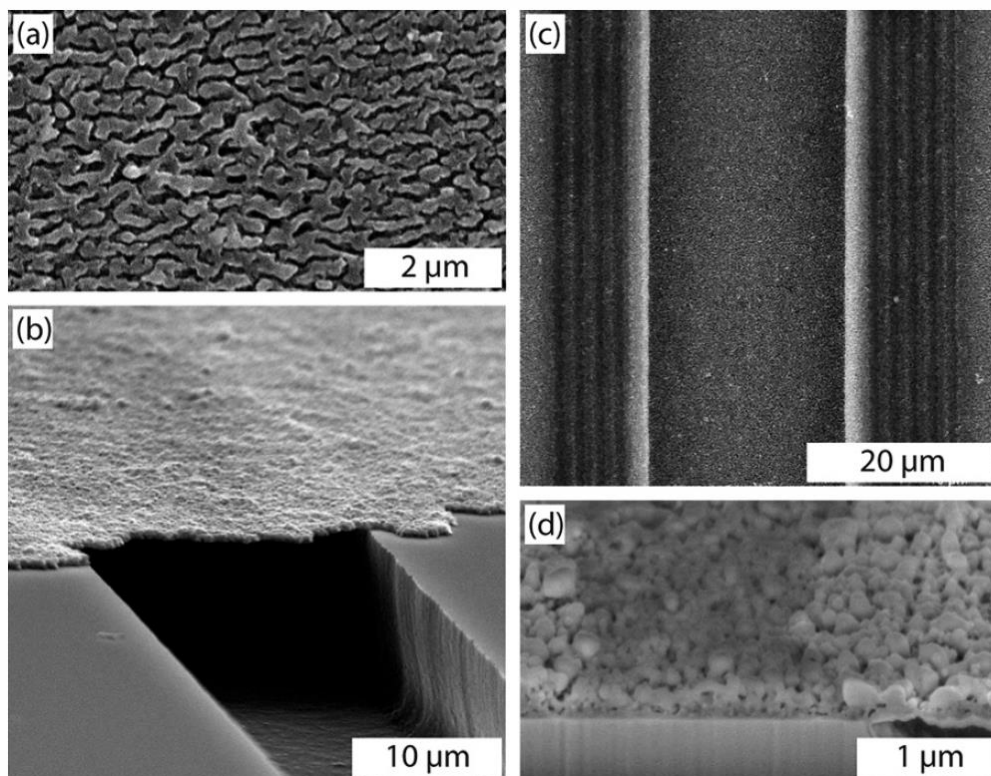


Abbildung 9: (a) Typische REM-Aufsicht eines Laser-gesinterten Nanopartikelfilms. (b) REM-Seitenansicht eines freistehenden Films für die Raman-Messungen. (c) Großaufnahme des Films aus (b). Die dunklen Linien auf beiden Seiten sind Schweißnähte zur Verbesserung des thermischen Kontakts. (d) Die starke Vergrößerung einer Schweißnaht deutet eine Verdichtung des Filmes an.

6.2.2 Ergebnisse

Abbildung 10(a) zeigt eine Falschfarbendarstellung der Raman-Temperaturkarte eines Ge-Films über einem Graben, wobei der freistehende Bereich Temperaturen von bis zu ≈ 700 K erreicht. Die erhöhte Temperatur über dem Substrat ist auf den thermischen Kontaktwiderstand und die Wärmeleitfähigkeit des Films senkrecht zur Ebene zurückzuführen. In Abbildung 10(b) sind ausgewählte horizontale Linien aus (a) dargestellt. Die Variation der Temperaturen bei gleichen x-Positionen um $\pm 15\%$ lässt auf eine ähnliche Variation von κ_{\parallel} durch örtliche Unterschiede in der Morphologie schließen. Die Mittelwerte (schwarze Quadrate) sind allerdings vergleichsweise symmetrisch. Der Mittelwert wird gut durch eine Simulation beschrieben und wir erhalten eine effektive Wärmeleitfähigkeit in der Filmebene von $\kappa_{\text{Ge}}^{\text{eff}} = 0.5$ W/m K für den gesinterten Ge-Film.

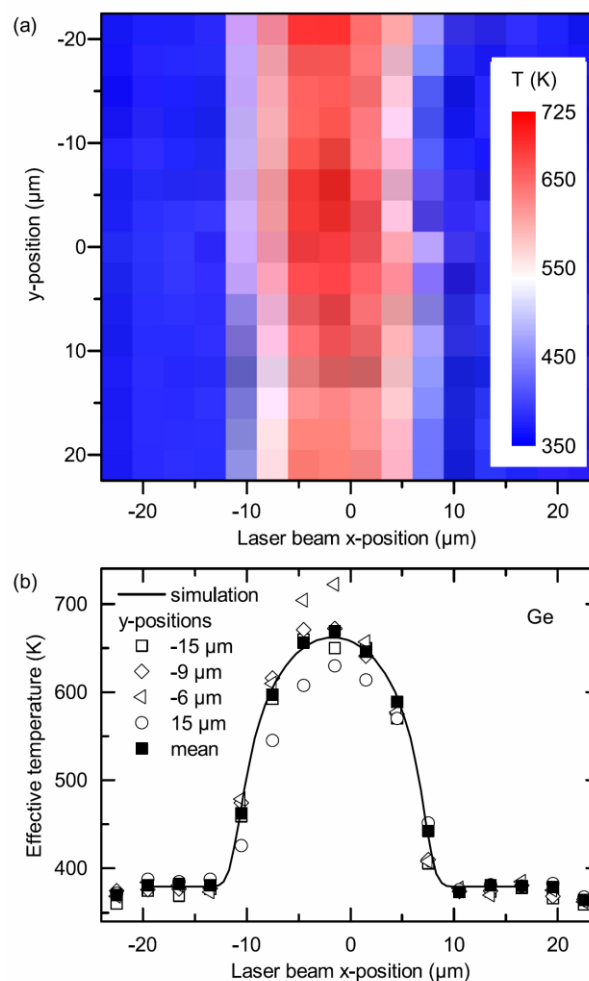


Abbildung 10: (a) Raman-Temperaturkarte eines Ge-Films. Der freistehende Bereich des Films wird beim Experiment deutlich wärmer als der auf dem Substrat aufliegende Bereich. (b) Auffällige ($-6 \mu\text{m}$ und $15 \mu\text{m}$) und repräsentative ($-15 \mu\text{m}$ und $-9 \mu\text{m}$) x-Scans über den Graben zusammen mit dem Mittelwert aller Scans aus (a). Aus der Simulation folgt $\kappa_{\text{Ge}}^{\text{eff}} = 0.5$ W/m K.

Das Experiment wurde für gesinterte $\text{Si}_{78}\text{Ge}_{22}$ NP-Filme wiederholt, siehe Abbildung 11. Die Maximaltemperatur beträgt wieder bis zu ≈ 700 K. Allerdings wurde der Laserspot bei dieser

Probe bewusst defokussiert und dadurch vergrößert. Das führt zum einen dazu, dass die Flanken der Kurve weniger steil sind, und zum anderen, dass auf dem Substrat die gemessene Temperatur nur geringfügig über Raumtemperatur steigt. Insgesamt war die Leistungsdichte etwa um einen Faktor 40 reduziert. Dies war notwendig um eine zu starke Aufheizung des Films, der offensichtlich eine geringere Wärmeleitfähigkeit als der Ge-Film aufweist, zu verhindern. Die Simulation liefert $\kappa_{\text{Si}_{78}\text{Ge}_{22}}^{\text{eff}} = 0.05 \text{ W/m K}$.

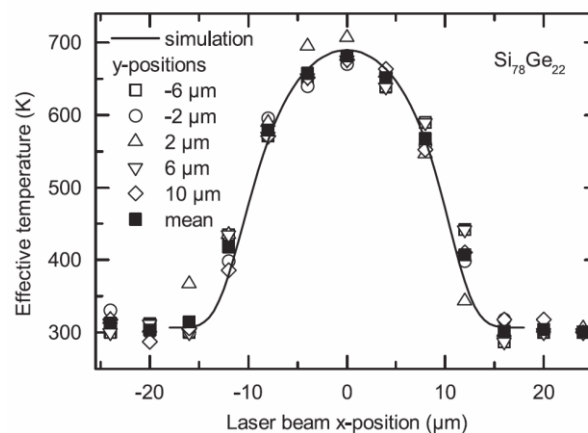


Abbildung 11: x-Scans der Raman-Temperatur eines gesinterten $\text{Si}_{78}\text{Ge}_{22}$ NP-Films. Die Simulation beschreibt die Messung gut mit $\kappa_{\text{Si}_{78}\text{Ge}_{22}}^{\text{eff}} = 0.05 \text{ W/m K}$.

Bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit stellen wegen der Porosität der Filme vor allem die Filmdicke, die absorbierte Leistung sowie die Einberechnung der Porosität in die effektive Wärmeleitfähigkeit messtechnisch die größten Herausforderung dar.

Für einen Vergleich unserer Ergebnisse mit Literaturwerten muss die Porosität mit einberechnet werden. Bei einer angenommen Porosität von 50% stimmen die Ergebnisse $\kappa_{\text{Ge}} = 1 \text{ W/m K}$ und $\kappa_{\text{Si}_{78}\text{Ge}_{22}} = 0.1 \text{ W/m K}$ gut mit Werten aus der Literatur überein [26; 61].

Dem gegenüber stehen Literaturwerte für reines, kristallines Ge, dessen Wärmeleitfähigkeit zwischen 300 K und 700 K von 60 W/m K auf 20 W/m K abfällt [62]. Für mikrokristallines SiGe bei ähnlichen Zusammensetzungen, wie sie in diesem Projekt untersucht wurden, findet sich 3.5 W/m K im selben Temperaturbereich [63; 64]. Bei nanokristallinem SiGe wird dieser Wert noch weiter reduziert auf 1.8-2.2 W/m K [65; 66]. Unsere Werte liegen immer noch etwa einen Faktor 20 darunter! Wie erwartet scheint die mesoporöse und Mäanderartige Struktur für eine stark verringerte Wärmeleitfähigkeit verantwortlich zu sein.

Allerdings ändert die Strukturierung thermoelektrischer Materialien oftmals nicht nur κ , sondern auch σ , wie das bei unseren Filmen der Fall ist. Für $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ mit 1% P-Dotierung zeigen unsere Filme etwa $\sigma \approx 15 \text{ S/cm}$ bei 500 K. Vergleicht man nun das Verhältnis σ/κ bei unseren Filmen zu den Ergebnissen bei anderen nanokristallinen Proben, zeigen unsere Filme etwa einen Faktor 2 höhere Werte [65]. Die thermische Leitfähigkeit wird also etwas stärker reduziert als die elektrische. Mit der Raman-Shift-Methode konnten wir damit zeigen, dass eine deutliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit erreicht werden kann bei gesinterten NP-Filmen.

Allerdings stellt die letzte Abschätzung eine Mischung aus Ergebnissen verschiedener Proben dar. Um umfassende Untersuchungen an einer Vielzahl von unterschiedlichen Filmen zu machen, hat sich die Raman-Shift-Methode als zu langsam und unflexibel herausgestellt, weswegen wir die Methode der IR-Thermographie entwickelt haben.

6.3 Entwicklung der IR-Thermographie-Methode

6.3.1 Prinzip und Messaufbau

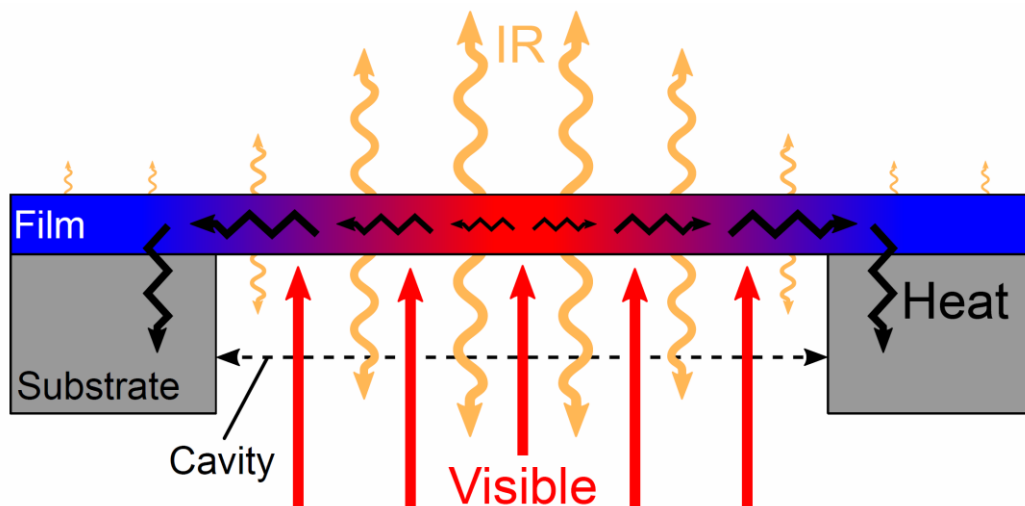


Abbildung 12: Zu untersuchender Film, der über einem Loch in einem opaken Substrat gespannt ist. Die sichtbare Beleuchtung (rote Pfeile) heizt den freistehenden Bereich homogen. Die erzeugte Wärme (gezackte Pfeile) wird über den Film zum Substrat, das als Wärmesenke wirkt, geleitet. Im Gleichgewicht stellt sich die Maximaltemperatur, und damit die größte Infrarot-Strahlung (gewellte Pfeile), in der Mitte des Lochs ein.

Das Prinzip der Messmethode, die innerhalb dieses Projekts entwickelt wurde, ist in Abbildung 12 dargestellt. Der zu untersuchende Film wird dazu über einem Loch in einem opaken Substrat gespannt. Dadurch entsteht ein freistehender Bereich, der nicht durch das Substrat beeinflusst wird und von unten optisch und homogen geheizt werden kann. Das Substrat wirkt hier als Schattenmaske und als Wärmesenke, zu der die im Film absorbierte Wärme abfließen kann. Im Gleichgewicht entsteht eine Temperaturverteilung, die von der Form des Lochs, von der Beleuchtungsintensität, von der Absorption im Film und von der Filmdicke abhängt. Die Wärmegleichung für dieses Problem kann entweder numerisch oder analytisch gelöst werden.

Wir wollen uns zunächst auf kreisförmige Löcher konzentrieren. Für einen dünnen Film (homogene Absorption des Anregungslichtes als Funktion der Tiefe), der über einem runden Loch (Rotationsinvarianz) mit Radius R frei schwebt und an den Kontaktstellen am Rand des Lochs thermisch gut an die Wärmesenke angebunden ist, kann die Form des Temperaturprofils in radialer Richtung über dem Loch direkt hergeleitet werden: Die Symmetrie des Problems bezüglich der Mitte des Loches ($r=0$) erzwingt einen verschwindenden Wärmefluss

bei $r=0$. In diesem nun eindimensionalen Problem kann die Wärmeleitungsgleichung geschrieben werden als

$$q_r(r) = -\kappa \frac{\partial T(r)}{\partial r}$$

mit der Wärmestromdichte in der Filmebene q_r , der Wärmeleitfähigkeit κ und dem Temperaturprofil $T(r)$. Die Wärme, die innerhalb eines Kreises absorbiert wird, muss gleich der Wärme sein, die durch den Umfang des Kreises fließt. Für eine homogen absorbierte Leistung pro Fläche p_{Abs} folgt also

$$r^2\pi \cdot p_{\text{Abs}} = 2r\pi \cdot d \cdot q_r(r).$$

Durch Integration und mit der Randbedingung $T(r = \text{Rand}) = T_{\text{Rand}}$ folgt das Temperaturprofil

$$T(r) = \frac{p_{\text{Abs}}}{4\kappa d} (R^2 - r^2) + T_{\text{Rand}},$$

wobei d die Dicke des Films ist. Die un stetige Randbedingung berücksichtigt nicht den Übergang vom parabolischen Verhalten des freistehenden Films zum Film, der auf dem Substrat aufliegt. Dieser Übergang wird durch Kontaktverluste oder Schatteneffekte beeinflusst. Allerdings unterliegen auch diese Effekte der Rotationsinvarianz und verursachen nur einen zusätzlichen konstanten Temperaturversatz. Dieser Versatz kann mit dem konstanten Term $\frac{p_{\text{Abs}}}{4\kappa d} \cdot R^2 + T_{\text{Rand}}$ zu einer effektiven Substrattemperatur zusammengefasst werden. Das erlaubt außerdem κ direkt aus der Krümmung des Paraboloids zu bestimmen. Das bedeutet, dass lediglich eine relative Temperaturmessung notwendig ist und die Anforderungen an die absolute Temperaturgenauigkeit gering sind.

Die Dicke der Filme wurde mittels Profilometer bestimmt und per REM und Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestätigt. Da die Filmdicke um Größenordnungen kleiner ist als die laterale Ausdehnung der Löcher, können Inhomogenitäten der Absorption in der Filmtiefe vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der optischen Leistung wurden Photodioden mit sehr kleiner aktiver Fläche angeschafft und kalibriert. Abbildung 13(a) zeigt wie in Verbindung mit dem elektrisch ansteuerbarem Schiebetisch die Kammer inklusive LED unter der Photodiode verschoben wird und die optische Leistungsdichte mit und ohne Probe abgetastet wird. Dadurch entsteht eine orts aufgelöste Karte der optischen Leistung, die auf den Film trifft. Die gemessene Leistungsdichte ist mit und ohne Probe in Abbildung 13(b) bzw. (c) gezeigt. Nach Bestimmung der Lochposition in Abbildung 13(b) kann die Fläche innerhalb der roten Kreise in Abbildung 13(c) gemittelt werden.

Zur Bestimmung von κ wird noch die Absorption im Film bestimmt werden. Da der verwendete Filmtransfer von PEDOT:PSS das Herstellen von freistehenden Filmen über Löchern mit bis zu 10 mm Durchmesser ermöglicht, kann mittels UVVis-Spektroskopie die Absorption der Filme im relevanten Wellenlängenbereich der LED sehr genau bestimmt werden. Für weniger stabile Filme wurde in diesem Projekt eine eigene Ulbrichtkugel entworfen, die es erlaubt, die diffuse und spektrale Transmission oder Reflektion von freistehenden Filmen mit

nur 4 mm Durchmesser zu vermessen. Dazu können dieselben LEDs verwendet werden, wie sie auch für die Beleuchtung der Filme unter der Kamera verwendet werden. Das stellt sicher, dass bei der korrekten Wellenlänge gemessen wird. Mit der erstellten Leistungskarte der LED-Beleuchtung kann dann die im Film absorbierte Flächenleistung für die spätere Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden.

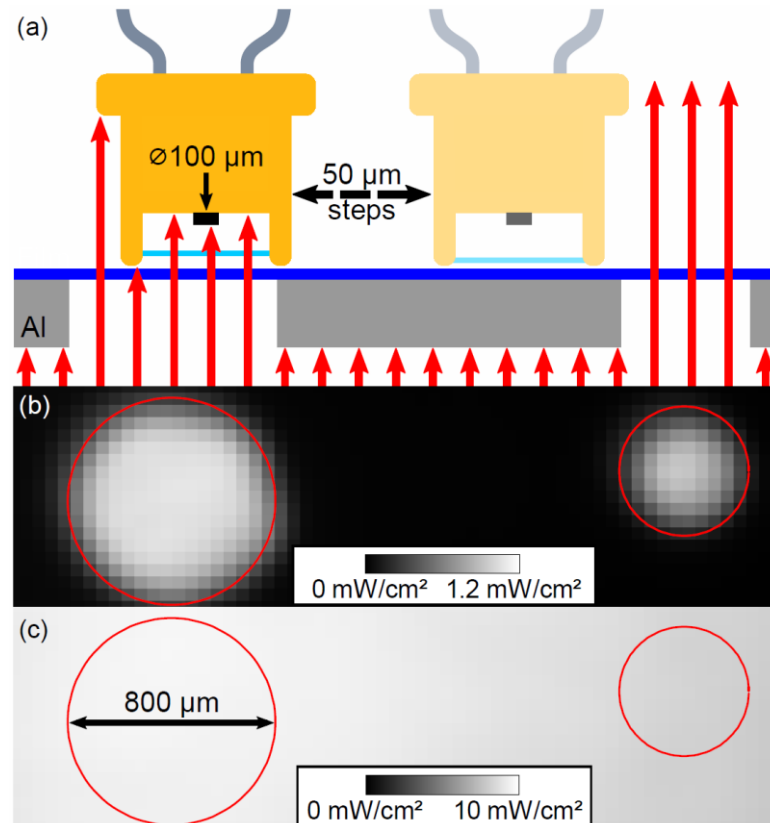


Abbildung 13: (a) Die Probe wird mit einer kalibrierten Photodiode (schwarz) mit einem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ in $50\ \mu\text{m}$ Schritten abgetastet. (b) und (c) zeigen die dabei gemessene Leistungsdichte mit und ohne Probe. Die roten Kreise zeigen die Lochpositionen an. Die Absolutwerte der beiden Messungen unterscheiden sich wegen der niedrigen Transmission des hier gezeigten Polyimidfilms.

In Zusammenarbeit mit den Kollegen aus Nürnberg und mit der Gruppe von Prof. Müller-Buschbaum an der TU München wurde eine sehr effiziente Methode für den Filmtransfer von PEDOT:PSS auf eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate entwickelt. Mit diesem Verfahren ist es möglich, völlig freistehende Filme über Löchern z.B. in Metallblechen statt, wie im 1. Projektjahr, nur über flachen Gräben zu erzeugen. Abbildung 14(a) zeigt einen so übertragenen Film auf einem Aluminiumhalter, aufgenommen mit dem Thermographiesystem. Zu erkennen ist ein Loch mit $0.8\ \text{mm}$ Durchmesser im Aluminiumhalter, auf dem ein ca. $250\ \text{nm}$ dicker PEDOT:PSS-Film liegt. Über dem Kreis ist der Film freistehend aufgespannt und kann von unten mittels LED beleuchtet und damit erwärmt werden. Dieselbe Stelle unter Beleuchtung ist in Abbildung 14(b) gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, dass das Signal über dem Loch ansteigt. Dazu sei erwähnt, dass über Löchern ohne Film kein solcher Signalanstieg zu beobachten ist. Es handelt sich also in der Tat um ein Signal, das von der Erwärmung des Films herrührt.

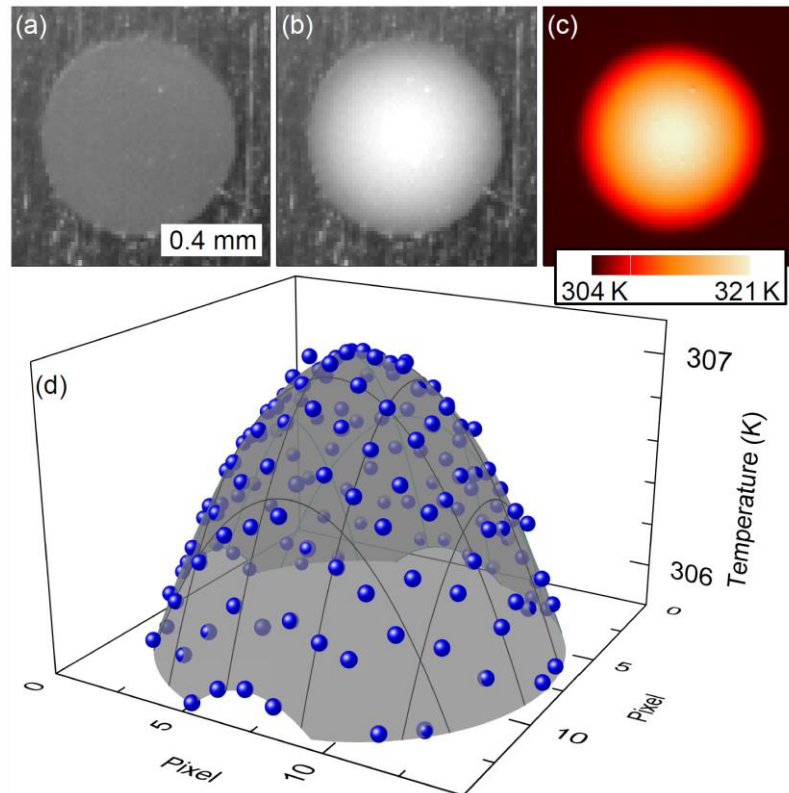


Abbildung 14: Die Infrarotaufnahmen in (a) und (b) zeigen einen nicht beleuchteten bzw. einen beleuchteten PEDOT:PSS-Film über einem Loch mit 0.8 mm Durchmesser. (c) Falschfarbendarstellung der Temperaturverteilung aus (b) nach der Kalibrierung. (d) Temperaturverteilung eines Films über einem Loch mit 0.3 mm Durchmesser (blaue Punkte). Die graue Fläche zeigt ein angepasstes Paraboloid.

Durch die neue Messgeometrie ist die Bestimmung der Emissivität des zu untersuchenden Filmes nicht mehr notwendig. Wie in Abschnitt 4.1 erklärt, stehen bei der Vakuumkammer Durchführungen für einen Heizer und Temperaturmessung zur Verfügung. Das Thermoelement dient zur Messung der Filmtemperatur und der Heizer am Probenhalter kann die Temperatur erhöhen. Es werden also zwei Aufnahmen bei unterschiedlicher, aber bekannter, Temperatur gemacht. Das erlaubt eine Temperaturkalibrierung für jeden einzelnen Pixel der Kamera. Für kleine Temperaturunterschiede kann die Kalibrierung als linear angenommen werden. Allerdings liefert die Berücksichtigung der nicht-linearen Abhängigkeit der Photonenzahl N_{photon} von der Temperatur T genauere Ergebnisse. Dazu verwenden wir die Photonenstrahlung

$$N_{\text{photon}}(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^4 \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]}$$

wobei λ die Wellenlänge, k_B die Boltzmann-Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Wir behandeln diesen Effekt numerisch. Die Abhängigkeit der Optik von λ wird vernachlässigbar durch die Einschränkung der Wellenlänge auf 4.5-5 μm Wellenlänge durch einen IR-Bandfilter.

Man erhält nach der Temperaturkalibrierung von Abbildung 14(b) die Temperaturverteilung in Abbildung 14(c). Der Film zeigt dabei eine hervorragende thermische Kopplung an das Substrat. Deutlich sind die Erwärmung des freistehenden, beleuchteten Films über dem Loch und die konstante Temperatur im Bereich der Aluminium-Blende zu erkennen. Die Verwendung von Aluminium ermöglicht eine billige und einfache Herstellung der Substrate ohne lithographische Verfahren. Außerdem gewährleistet Aluminium darüber hinaus eine gute Wärmeleitung.

Durch Anpassen eines Paraboloids an die erhaltene Temperaturverteilung, wie weiter oben beschrieben, kann der Parameter $\frac{p_{\text{Abs}}}{4\kappa d}$ bestimmt und damit κ ermittelt werden. Ein solcher Fit ist als graue Fläche in Abbildung 14(d) zu sehen. Die blauen Punkte stellen tatsächliche Messungen dar. Modell und Experiment stimmen somit gut überein.

6.3.2 Ergebnisse

Die typische Dicke der PEDOT:PSS-Filme wurde auf etwa 250nm bestimmt, die Absorption der PEDOT:PSS-Filme bei den verwendeten 630nm Wellenlänge der LED mittels UVVis-Spektrometer auf 30%. Für das ebenso untersuchte Polyimid wurden eine wesentlich größere Dicke von 9 μm und eine Absorption von 80% gemessen.

Somit liegen alle Daten vor, um die thermische Leitfähigkeit bestimmen zu können. Die Ergebnisse der Auswertung für verschiedene Lochdurchmesser und LED-Leistungen sind in Abbildung 15 dargestellt. Statt die Daten direkt über der LED-Leistung aufzutragen, werden sie dort als Funktion des Maximums des Temperaturparaboloids dargestellt. Wie zu erwarten, führen größere Lochdurchmesser zu höheren Maximaltemperaturen. Die aus den Experimenten bestimmten Wärmeleitfähigkeitswerte selbst sind jedoch weitgehend unabhängig vom Lochdurchmesser für einen Temperaturhub unter 4 K. Für diesen Bereich zeigt sich eine stabile Wärmeleitfähigkeit von 1,00(4) W/m K für PEDOT:PSS-Filme.

Zur Abschätzung der Unsicherheiten bei dieser Methode berücksichtigen wir Unsicherheiten bei der Bestimmung der Absorption, der Beleuchtungsintensität, der Dicke des Films und der Temperaturbestimmung mittels Thermoelement. Als finales Ergebnis erhalten wir eine Wärmeleitfähigkeit von 1,0(2) W/m K für PEDOT:PSS-Filme.

Es fällt allerdings auf, dass für hohe Temperaturen die errechnete Wärmeleitfähigkeit leicht ansteigt. Das liegt höchstwahrscheinlich an den ansteigenden Strahlungsverlusten. Diese steigen mit T^4 und wurden nicht korrigiert.

Des Weiteren sind die Testmessungen mit einem deutlich dickeren Polymerfilm zu sehen. Die Ergebnisse für Polyimid (Kapton) sind ebenfalls in Abbildung 15 dargestellt. Durch die höhere Filmdicke erwärmt sich der Film weniger stark als das deutlich dünner PEDOT:PSS, wodurch der oben beschriebene Effekt kaum auftritt. Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Polyimid liegen bei 0,42(2) W/m K.

Bei Polyimid gibt es eine zusätzliche Unsicherheit, die von der hohen IR-Transmission des Films herrührt. Es ergibt sich ein finales Ergebnis von 0.42(9) W/m K.

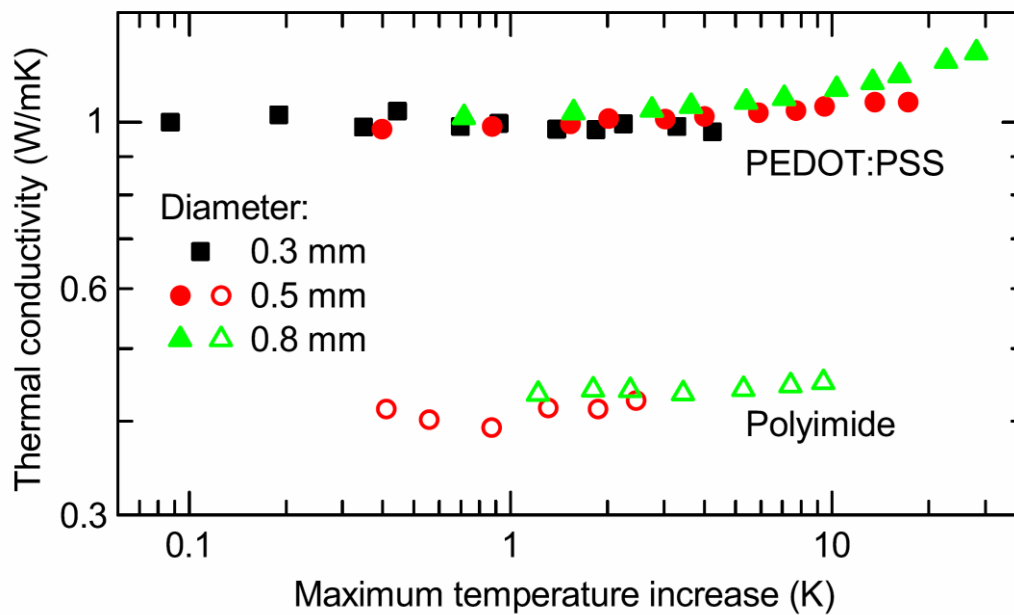


Abbildung 15: Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit von 250 nm dicken PEDOT:PSS- und 9 μm dicken Polyimid-Filmen, aufgetragen als Funktion des Maximums des Temperaturparaboloids für verschiedene Lochdurchmesser und LED-Leistungen.

6.3.3 Einfluss des Umgebungsdrucks auf die Ergebnisse

Die Notwendigkeit der Verwendung einer Vakuumkammer ist aus Abbildung 16 ersichtlich. Dazu wurde der Signalhub bei eingeschalteter LED in Abhängigkeit des Drucks innerhalb der Kammer für verschiedene Lochgrößen, Filmdicken und LED-Leistungen aufgetragen. Diese Werte wurden normiert auf die Ergebnisse bei niedrigem Druck. Zunächst fällt auf, dass für Atmosphärendruck das detektierte Signal für alle Experimente deutlich niedriger ist als unter Vakuum. Die umgebende Raumluft wirkt hier als Wärmesenke und führt zu einem Gleichgewichtszustand zwischen eingebrachter Energie durch das LED-Licht und über die Umgebungsluft abgeführter Wärme. Löcher mit größerem Durchmesser führen im Vakuum zu höheren Temperaturen, weswegen der relative Abfall bei Atmosphärendruck für diese Beispiele größer ausfällt. Das detektierte Signal ändert sich bei Erniedrigen des Drucks zunächst nur minimal. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die geringere Moleküldichte kompensiert wird durch eine höhere mittlere freie Weglänge [67]. Wenn allerdings die mittlere freie Weglänge in derselben Größenordnung liegt wie der Abstand zwischen dem Film und der nächsten Wärmesenke (sei es das nur wenige Millimeter entfernte Saphirglas oder der Aluminiumrand des Lochs), fällt die Wärmeleitfähigkeit der Luft deutlich ab und damit der Einfluss auf das Signal in Abbildung 16. Für Drücke unter 10^{-3} mbar sättigt das Signal und der Einfluss der Luft wird vernachlässigbar. Es sei noch bemerkt, dass dieser Effekt zwar unabhängig von der verwendeten LED-Leistung ist, wie beim Vergleich der schwarzen und roten Datenpunkten zu sehen, allerdings durch einen dickeren Film reduziert wird, da das geringere Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis den Einfluss der Umgebungsluft verringert.

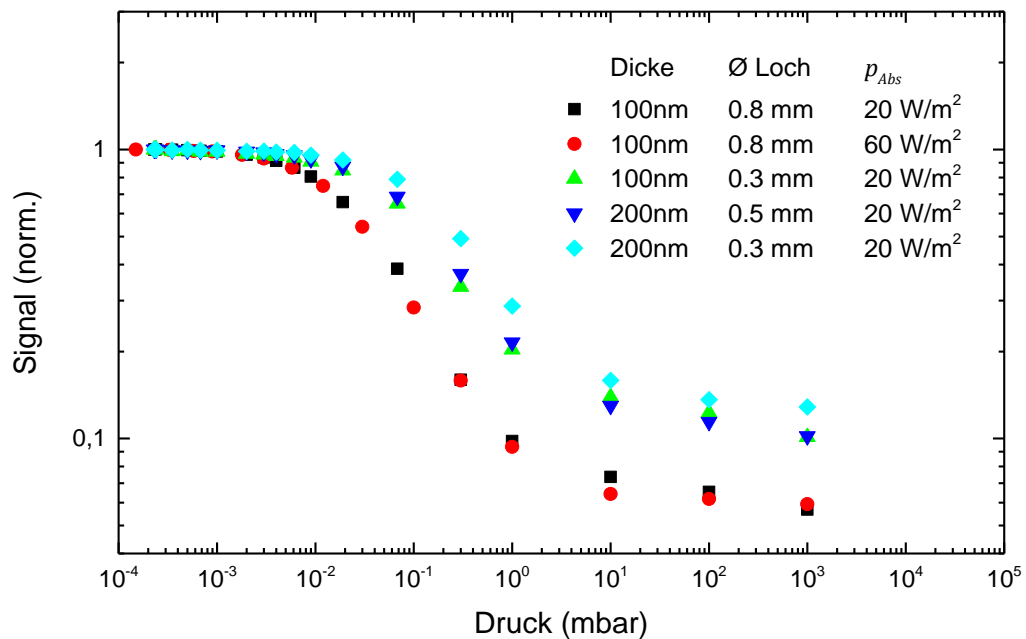


Abbildung 16: Normierter Thermographie-Hub von PEDOT:PSS-Filmen bei eingeschalteter LED in Abhängigkeit des Drucks innerhalb der Vakuumkammer. Aufgetragen für verschiedene Lochgrößen, Filmdicken und LED-Leistungen.

6.3.4 Lock-In-Thermographie

Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kann die Messung auch als Lock-In-Thermographie betrieben werden. Dazu wird die LED periodisch ein- und ausgeschaltet und das Differenzsignal ermittelt. In Abbildung 17 sind die Ergebnisse der so bestimmten Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der verwendeten Modulationsfrequenz aufgetragen. Die Ergebnisse wurden auf die Ergebnisse bei 0,1 Hz normiert. Zuerst sollen die Werte bei 0 Hz (also keine Lock-In-Messung, sondern wie oben eine Differenz aus zwei statischen Bildern) betrachtet werden. Das schwarze Dreieck weicht hier zwar von den anderen Werten ab. Es handelt sich dort aber um den kleinsten untersuchten Lochdurchmesser bei der niedrigsten verwendeten LED-Leistung. Das Signal ist unter diesen Bedingungen so niedrig, dass ein Anpassen des Paraboloids nur noch schwer möglich ist. Für größere Durchmesser und Leistungen ist diese Anpassung hingegen kein Problem.

Verwendet man nun Lock-In-Thermographie, können kleine Signale wesentlich besser aufgelöst werden. Dies kann man an den konstant gleichen Messergebnissen zwischen 0,1 und 1 Hz erkennen, unabhängig vom Lochdurchmesser oder der LED-Leistung. In diesem Frequenzbereich ist die Zeit ausreichend, sodass die Filme einen Temperaturgleichgewichtszustand erreichen können, wie er für die Anwendung der Formel aus Abschnitt 5.3 notwendig ist. Für höhere Frequenzen weichen die Ergebnisse zunehmend ab. Die Zeitskala, auf der sich die Filme erwärmen, ist dann von der gleichen Größenordnung wie die Modulationsperiode der LED. Dadurch kann sich kein Gleichgewichtszustand einstellen und der gemessene

Temperaturunterschied liegt unter dem im Gleichgewicht. Dadurch wird eine zu hohe Wärmeleitfähigkeit errechnet.

Deutlich ist der Unterschied zwischen dem Frequenzverhalten von Filmen über Löchern mit Durchmessern von 0,2 und 0,5 mm. Die Maximaltemperatur bei größerem Durchmesser ist höher und deswegen muss insgesamt mehr Energie eingebracht werden, um das Gleichgewicht zu erreichen. Diese Energie und damit die Zeitkonstante, mit der die Erwärmung abläuft, sind abhängig von der Wärmekapazität. Derzeit arbeiten wir daran, diese Wärmekapazität als weitere Messgröße aus dem dynamischen Temperaturverhalten der Filme zu ermitteln. Die Zeitskala hängt vom Filmmaterial und von der Messgeometrie ab und muss bestimmt werden, bevor die Lock-In-Methode zur Signalverbesserung verwendet werden kann.

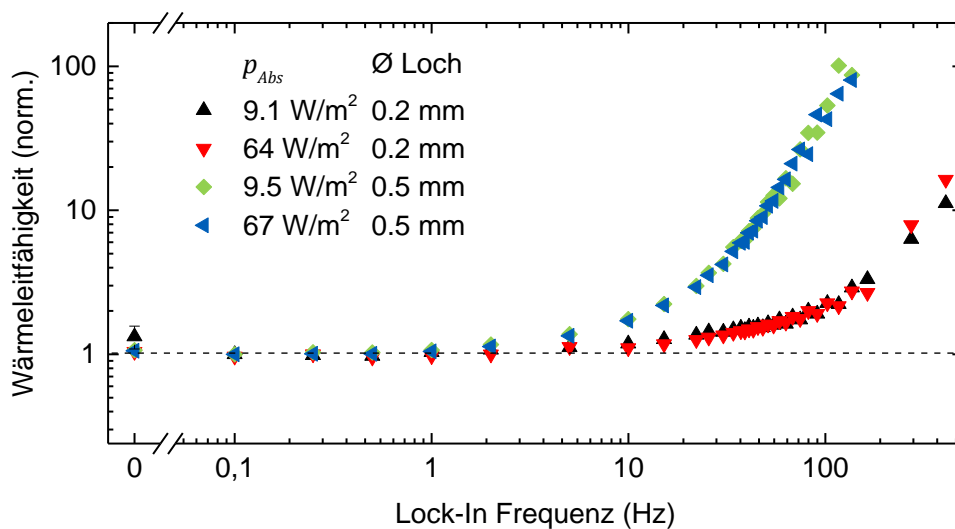


Abbildung 17: Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit von PEDOT:PSS bei unterschiedlichem Lochdurchmesser und unterschiedlicher LED-Leistung, aufgetragen über der verwendeten Lock-In-Frequenz. Die Ergebnisse wurden auf die Ergebnisse bei 0,1 Hz normiert.

Wie schon in Abbildung 16 sind die Ergebnisse auch in Abbildung 17 weitgehend unabhängig von der LED-Leistung. Das zeigt zum einen die lineare Abhängigkeit dieser Wärmetransportphänomene von der LED-Leistung und bestätigt damit zum anderen unsere Messmethode und das angewendete theoretische Modell.

6.4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurden zwei Methoden, die thermische Leitfähigkeit dünner Filme zu messen, entwickelt und verwendet. Zunächst wurde die sog. Raman-Shift-Methode eingesetzt, um die Wärmeleitfähigkeit von porösen Si- und SiGe-Nanoprtikelfilmen zu bestimmen. Wir finden Werte für die Leitfähigkeit, um bis zu einem Faktor 20 niedriger sind als bei herkömmlichen nanokristallinen Filmen. Trotz einer gleichzeitigen Reduktion auch der elektrischen Leitfähigkeit beobachten wir allerdings wie erwartet, dass die thermische Leitfähigkeit stärker reduziert wird als ihr elektrischer Gegenpart!

Die Messungen auf der Basis des Raman-Effektes sind jedoch sehr zeitaufwändig. Es wurde daher die eine neue Methode entwickelt, in der mittels einer Wärmebildkamera die thermische Leitfähigkeit ermittelt werden kann. Die hier gezeigten Messungen an dem auch in Nürnberg intensiv untersuchten Polymer PEDOT:PSS belegen, dass es möglich ist, thermographisch die physikalische Größe einer Wärmeleitfähigkeit dünner Filme für die Thermoelektrik quantitativ zu bestimmen. Insbesondere stellt sich die Methode wie gewünscht als wenig zeitaufwändig heraus, da bei ausreichendem Signal im Grunde nur zwei Bilder je Messung angefertigt werden müssen. Das ist für die Gewinnung einer statistischen Datengrundlage aus vielen Proben besonders vorteilhaft. Die bisher benutzte Raman-Shift-Methode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bietet diesen Vorteil nicht. Quantitativ stimmen die bisher mit Lock-In-Thermographie gemessenen Wärmeleitfähigkeiten hervorragend mit Literaturwerten überein, die Methode kann also als validiert gelten für die Bestimmung der Leitfähigkeit.

7 Druck von Nanopartikelfilmen für das Sinterverfahren

7.1 Ink-Jet Verfahren

In Kooperation mit der Technischen Hochschule Nürnberg Georg-Simon-Ohm sollten thermoelektrische Generatoren aus Nanopartikeln durch Inkjetdruck hergestellt werden, wobei die Herstellung der dafür nötigen Tinte unserem Teilprojekt oblag. Eine Verarbeitbarkeit der Tinte mit Inkjet-Druckköpfen stellt eine Reihe von Anforderungen an die Tinte, die im Vorfeld in enger Zusammenarbeit definiert wurden [68; 69]. Aus Umwelt- und Arbeitsschutzgründen sollen umweltschonende Lösungsmittel verwendet werden, die zudem die verschiedenen Materialien des Druckkopfes nicht angreifen. Für eine längerfristige Verarbeitbarkeit soll die Tinte stabil gegen Sedimentation sein. Zweiphasige Dispersionsmittel sollen das Trocknungsverhalten nicht negativ beeinflussen, d. h. nicht zu unterschiedliche Siedepunkte besitzen. Als ein Bestandteil zweiphasiger Dispersionsmittel ist Ethanol als Standarddispersionsmittel für Nanopartikel gefordert, was die Mischbarkeit einschränkt. Die Viskosität der Tinte soll höher als 4 mPas und idealerweise zwischen 8 und 14 mPas sein. Um die dynamische Viskosität zu bestimmen wurde ein Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter eingesetzt (Typ-Nr. 537 20, Kapillare-Nr. II). Für hoch viskose Flüssigkeiten wird eine Kolbenhubpipette benutzt (Multi-Reax, Heidolph). Um Agglomerate in den Tinten aufzulösen, wird ein Schüttelgerät verwendet (Microman M1000, Gilson).

Nach ausführlicher Recherche kommen als mögliche Kandidaten für ein Dispersionsmittel der Nanopartikeltinten Ethanol, Benzonitril, Benzylalkohol, Dimethylsulfoxid, Glycerol, Polyethylenglykol unterschiedlicher Molekülmasse oder Zusätze wie Methylzellulose und Xanthan in Frage.

Durch reine Ethanoldispersionen konnte durch Variation des Massenanteiles nicht die gewünschte hohe Viskosität erreicht werden. Abbildung 18 verdeutlicht beispielsweise, dass für die gewünschte Zielviskosität von größer 4 mPas ein hochviskoser Zusatz zu reinen Ethanoldispersionen nötig ist.

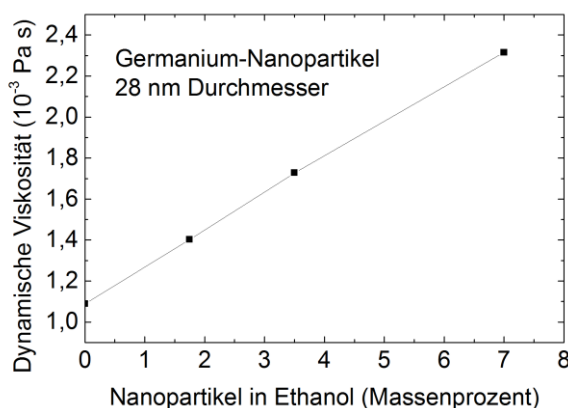


Abbildung 18: Die dynamische Viskosität kann für Ethanoldispersionen thermoelektrischer Nanopartikel lediglich von etwa 1 bis auf 2,5 mPas erhöht werden.

Nach verschiedenen Test wurde unter anderem durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie des Dispersionsmittels kommerzieller Silbernanopartikeltinte deren

Hauptbestandteil Polyethylenglycol (PEG200) als geeignetste Flüssigkeit identifiziert, um in Mischungen mit Ethanol dispersionen von thermoelektrischen Nanopartikeln verwendet zu werden. Hierbei können bei Mischungsverhältnissen von Ethanol und PEG200 (etwa 1:1) Viskositäten von ca. 6 mPas erreicht werden.

7.2 Druckbilder und Untersuchung gesinterter Filme

Für Details zum Druckprozess und den Herausforderungen, die im Zusammenhang mit dem Ink-Jet-Druck von SiGe-NP aufgetreten sind, sei an dieser Stelle auf den zweiten Zwischenbericht und den Abschlussbericht von Teilprojekt 5 verwiesen. Stattdessen wollen wir hier auf die gesinterten Proben solcher gedruckten Filme eingehen. Die folgenden Proben stammen von NP-Tinten, die vor Ort in Nürnberg frisch hergestellt wurden und somit die geringst mögliche Menge unerwünschter Agglomerationen hatten. Es handelt sich zum einen um Phosphor-dotierte SiGe-NP ([P]=2%) und Phosphor-dotierte Si-NP ([P]=0.6%). In Abbildung 19 ist eine Auswahl solcher Bahnen auf Polyimid- und PET-Substraten mit und ohne Argonplasmabehandlung. Optisch erscheint unter den SiGe-Proben das Plasma-behandelte Polyimidsubstrat am besten zu funktionieren. Unbehandeltes Polyimid und Plasma-behandeltes PET zeigen dagegen deutliche „Kaffeeeringe“, die auf das ungleiche Trocknungsverhalten von Ethanol und PEG zurückzuführen sind. Die schlechte Benetzung führt dazu, dass kaum geschlossene elektrisch-leitende Bahnen existieren. Die Si-Bahnen sehen optisch größtenteils geschlossen aus, allerdings auch transparenter. Das legt die Vermutung nahe, dass die Filme dünner oder mikroskopisch nicht geschlossen sind.

Zur Analyse der elektrischen Eigenschaften wurden Silberleitlackkontakte aufgetragen. Es wurde darauf geachtet nur an Stellen zu messen, an denen die Bahnen geschlossen sind. Die Kontakte sind in Abbildung 19 silbern zu erkennen. Die vermessenen Bahnen wurden durchnummeriert zur besseren Zuordnung.

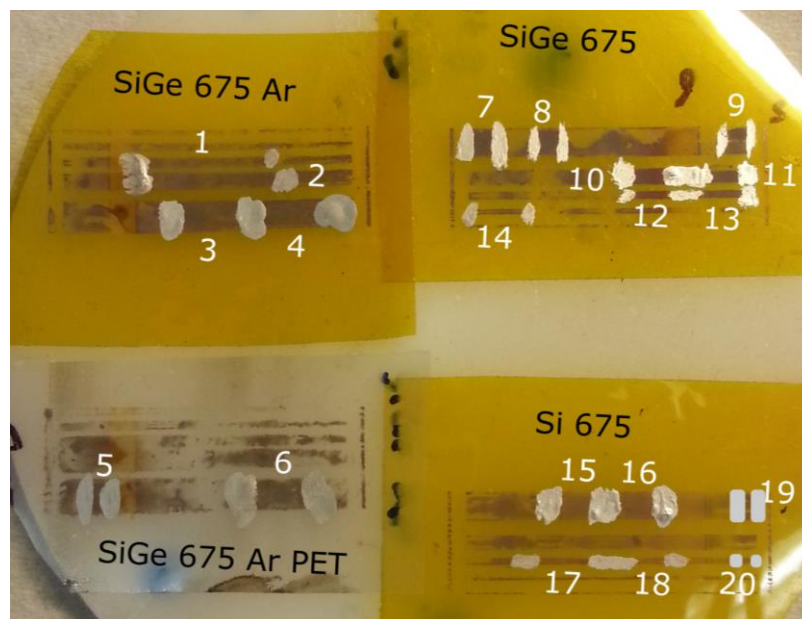


Abbildung 19: Gesinterte Phosphor-dotierte SiGe- und Si-NP-Bahnen mit Breiten zwischen 0,1 und 2 mm. Die Bahnen verlaufen horizontal. Bei den braunen Substraten handelt es sich um Polyimid und bei dem transparenten Sub-

strat um PET. Wenn das Substrat mit „Ar“ beschriftet ist, wurde es mit einem Argonplasma behandelt. Silber sind Silberleitlackkontakte zu erkennen, die zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet wurden. Die jeweiligen vermessenen Strecken wurden weiß durchnummeriert.

In Abbildung 20 ist die elektrische Leitfähigkeit der SiGe-Bahnen aus Abbildung 19 aufgetragen. Wie aus Abbildung 19 schon zu erwarten, sind die Ergebnisse auf dem PET-Substrat (#5 und #6) deutlich schlechter. Auch eine Variation der Sinter-Leistung ändert daran wenig. Es haben sich also keine geschlossenen Filme bilden können. SiGe-Bahnen auf Polyimid zeigen dagegen in Abbildung 19 zumindest an den untersuchten Stellen geschlossene Bahnen und die Filme selbst erscheinen weniger transparent. Das bestätigt sich in Abbildung 20, in der diese Bahnen eine zwei bis drei Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit besitzen als die PET-Bahnen. Eine Variation der Laserleistung zeigt hier auch keinen signifikanten Einfluss.

Dies wird allerdings relativiert durch die Ergebnisse, die typischerweise für aufgeschleuderte Filme erzielt werden, die in Garching für die übrigen hier zusammengefasste Untersuchung verwendete Methode. Der Bereich der „Spin-Coating“-Proben liegt nochmal etwa eine Größenordnung über den gedruckten Proben. Dies liegt vor allem an der besseren Homogenität und Benetzung der aufgeschleuderten Proben. Hier wurde zum einen schon deutlich mehr Optimierungsarbeit geleistet, zum anderen handelt es sich dabei um Tinten mit nur einem Lösungsmittel. Das verhindert in diesem Fall fast vollständig die „Kaffeeringe“.

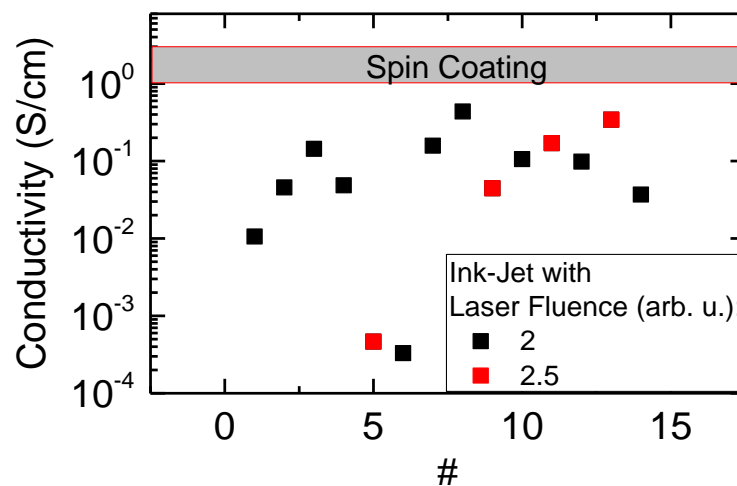


Abbildung 20: Elektrische Leitfähigkeit der SiGe-Bahnen aus Abbildung 19. Die Nummerierung wurde zur Zuordnung übernommen. Es wurden zwei verschiedene Laserleistungen verwendet. Typische Werte für aufgeschleuderte Proben sind als grauer Balken markiert.

Die Beobachtungen aus Abbildung 20 lassen sich in Abbildung 21 weiter bestätigen. Zu sehen ist eine REM-Aufnahme, die von unseren Kollegen aus Deggendorf (Projekt 10) angefertigt wurde. Zum einen sind deutliche Risse in der Struktur zuerkennen, die die makroskopische Leitfähigkeit negativ beeinflussen. Da es sich nicht um glatte Brüche handelt, ist zu vermuten, dass diese Risse schon vor dem Sinter-Schritt vorhanden waren und auf das

Druckverfahren bzw. das Trocknen zurückzuführen sind. Weiter hat sich nicht, wie bei aufgeschleuderten Filmen, eine Mäander-artige Struktur ausgebildet, sondern viel mehr eine Kruste mit aufgesetzten Kugeln. Diese Kugeln liegen aber nicht in der Leitungsebene und werden deswegen kaum zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Sie gehen damit als Material verloren.

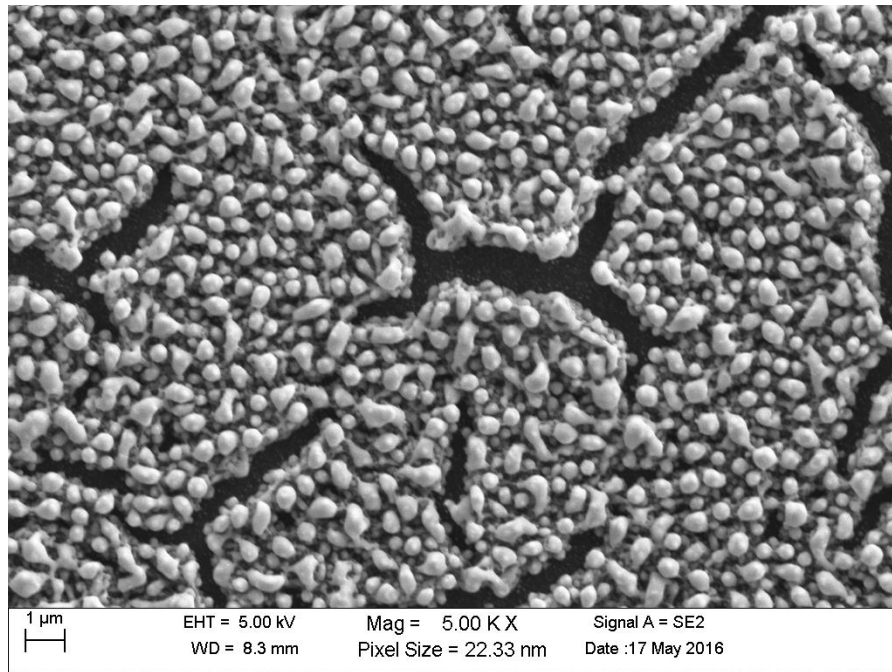


Abbildung 21: REM-Aufnahme von Bahn 9 aus Abbildung 19.

Für gedruckte Si-NP-Filme zeigt sich ein ähnliches Bild. In Abbildung 22 ist die elektrische Leitfähigkeit gesinterter Si-Bahnen aufgetragen über der Laserleistung. Die Ergebnisse für gedruckte Filme liegen etwa fünf Größenordnungen unter den Ergebnissen für aufgeschleuderte Filme. Wieder spielt die Laserleistung nur eine untergeordnete Rolle. Zusätzlich sind noch die Ergebnisse für eine weitere Methode der NP-Aufbringung gezeigt. Hierbei werden die bereits geätzten Si-NP auf das Polyimidsubstrat aufgesprüht. Dabei entstehen deutlich homogenere Filme als beim Ink-Jet-Verfahren, allerdings liegen auch diese deutlich unter den Ergebnissen für aufgeschleuderte Proben.

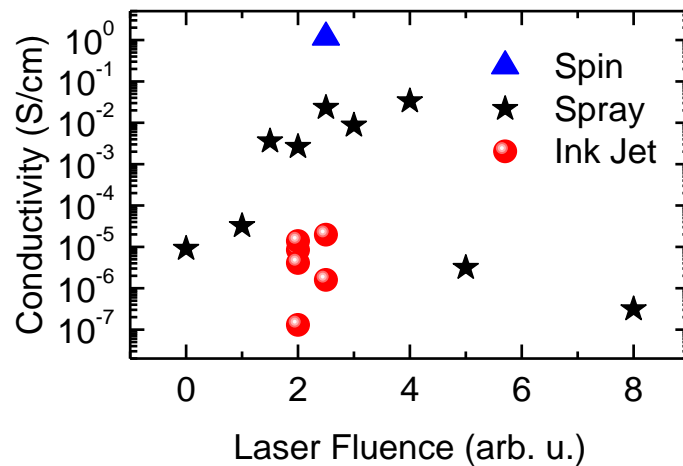


Abbildung 22: Elektrische Leitfähigkeit gesinterteter Si-Bahnen, aufgetragen über der für das Sintern verwendete Laserleistung. Alle Filme haben die gleiche Dotierung. Zu sehen sind eine typische aufgeschleuderte Probe (blaues Dreieck), aufgesprühte Proben (schwarze Sterne) und gedruckte Bahnen aus Abbildung 19 (rote Kreise).

Die Ursache für die Ergebnisse aus Abbildung 22 findet sich in Abbildung 23. Der Si-Film auf der linken Seite ist ein typisches Beispiel für die gedruckten Si-Filme aus Abbildung 18. Deutlich zu erkennen ist, dass der Film nicht geschlossen ist. Dies führt folglich zu einer deutlichen Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit. Ebenso finden sich auf diesen Proben wieder aufgesetzten Kugeln wie in Abbildung 21. Dieses Problem findet sich auch auf der rechten Seite von Abbildung 23 wieder, bei den aufgesprühten Filmen. Dieser Effekt erklärt also auch die schlechtere Leitfähigkeit der gesprühten Filme.

Abgesehen von der schlechten Benetzung der Filme beim Ink-Jet-Verfahren wegen des Zwei-Komponenten-Lösungsmittels scheint also auch der Effekt dieser Kugel- oder Hütchenbildung auf die Qualität der gesinterten Filme Einfluss zu nehmen. Warum dieser Effekt bisher nur bei aufgeschleuderten Proben nicht auftritt und wie er womöglich bei anderen Methoden der Aufbringung verhindert werden kann, ist bisher nicht verstanden.

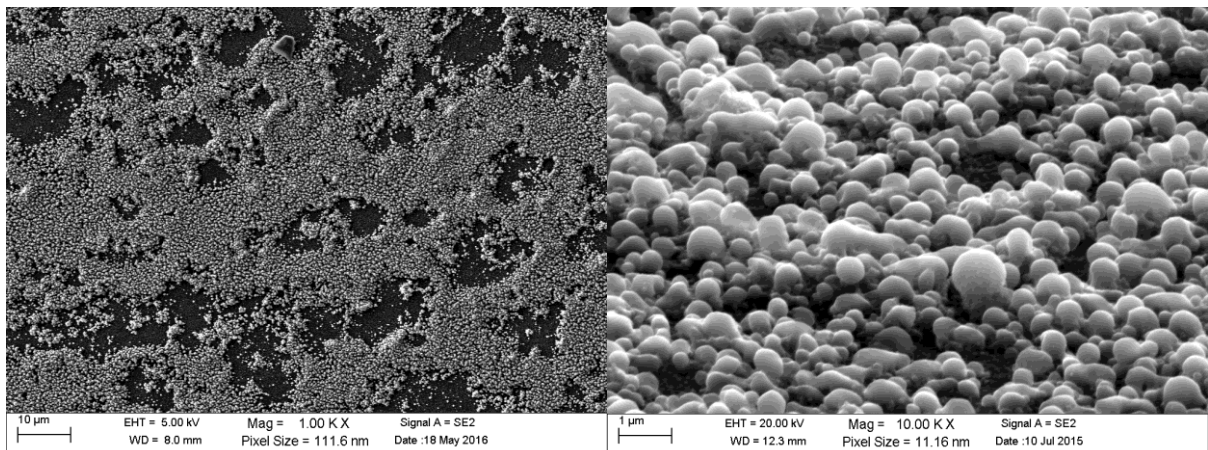


Abbildung 23: REM-Aufnahmen von gesinterten Si-NP-Filmen. Links eine typische Stelle eines Ink-Jet-gedruckten Films aus Abbildung 19. Rechts eine

entsprechende Stelle eines gesprühten Films. Die Aufnahmen wurden von unseren Kollegen aus Deggendorf angefertigt.

7.3 Zusammenfassung

Die explorativen Arbeiten zum Verdrucken von Nanopartikelintinten erzeugen bis jetzt Film-morphologien und -eigenschaften, die noch nicht der Qualität der aufgeschleuderten Filme entsprechen. Mögliche Verbesserungen können eine noch sorgfältigere Zusammensetzung der Tinten umfassen. Alternativ könnten auch andere Drucktechniken getestet werden, die geringere Ansprüche an die verwendeten Tinten haben wie z.B. der Siebdruck. Nichtsdesto-trotz zeigen die hier zusammengefassten ersten Ergebnisse, dass ein Verdrucken von Nano-partikeln gefolgt von Lasersintern möglich ist.

8 Planung und Ablauf der Messungen

8.1 Anschaffung des Thermographie-Systems

Zu Beginn des Projektes wurde zunächst ein erneuter Vergleich der auf dem Markt befindlichen Infrarotkamarasysteme durchgeführt. Als entscheidende Kriterien wurden eine hohe Auslesegeschwindigkeit (ggf. nur von Teilen des Bildes) und eine hohe Qualität der Objektiv (große Vergrößerung und geringe Erzeugung von Hintergrund-Infrarotstrahlung durch das Objektiv selbst) festgelegt. Die Firmen DCG, IRcam und infratec wurden zu Angeboten aufgefordert. infratec stellte sein Kamerasystem in Garching vor, die Systeme der Wettbewerber wurden (beide) in Erlangen in Augenschein genommen. Während alle Firmen in etwa gleich schnelle Kameras anbieten konnten, konnte nur die Firma DCG ein 10x Objektiv vorführen. Da im Rahmen des Projektes ein IR-Thermomikroskop entwickelt werden sollte, wurde dem Angebot von DCG der Vorzug gegeben.

Das Kamerasystem wurde Ende 2013 geliefert und abgenommen. Im Rahmen der ersten größeren Messserien stellte sich jedoch im Frühjahr 2014 ein Defekt beim schnellen Auslesen gewisser Teile des Infrarot-Bildes heraus, sodass die eigentliche Kamera im Sommer 2014 ausgetauscht wurde. Seit diesem Zeitpunkt läuft das System in unserem Labor einwandfrei, sieht man von kleineren Unstimmigkeiten in der Software ab.

8.2 Zeitlicher Ablauf des Projekts

Im ersten Projektjahr konzentrierten sich die Untersuchungen auf das neuartige nasschemische Dotieren von SiGe-Dünnschichten und auf die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Raman-Mikroskopie. Diese Arbeiten wurden im Laufe des zweiten Projektjahrs abgeschlossen. Die für die Verwendung des Kamerasystems als IR-Thermomikroskop notwendigen Erweiterungen (Vakuumkammer, Probenpositionierung, Aufbauten zur Messung der Absorption der Proben im sichtbaren Spektralbereich und zur möglichst homogenen optischen Heizung der Proben) wurden von etwa der Mitte des ersten Projektjahres bis Mitte des zweiten Projektjahres realisiert. Seitdem befasst sich das Projekt hauptsächlich mit der weiteren Entwicklung und Anwendung dieser Methode zur Messung der thermischen Leitfähigkeit, zunächst an dünnen Filmen des Polymers PEDOT:PSS, das auch von den Nürnberger Kollegen intensiv genutzt wird, und zunehmend an SiGe-Dünnschichten.

Im Rahmen des Projektverbundes haben sich die Projektleiter und Mitarbeiter aus Deggen-dorf, Nürnberg und Garching regelmäßig getroffen. Neben der Auftaktveranstaltung und der Zwischenbilanz des Verbundes gab es jährliche Treffen mit interner Berichterstattung in großer Runde. Diese wurden ergänzt durch Besuche der Mitarbeiter untereinander, die insbesondere der gemeinsamen Durchführung von Druckversuchen mittels Tintenstrahldruck und der Charakterisierung von Nanopartikeldünnschichten mittels Rasterelektronenmikroskopie gewidmet waren.

8.3 Arbeiten und Konferenzbeiträge innerhalb des Projekts

Im Rahmen des Projektes sind bis jetzt vier Veröffentlichungen erschienen. Zwei Arbeiten aus 2014 befassen sich mit dem zunächst für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen verwendeten Verfahren der Raman-Mikroskopie [3; 4]. Die erste Arbeit ist eine Originalveröffentlichung in *Applied Physics Letters*. Bei der zweiten Arbeit handelt es sich um eine eingeladene Veröffentlichung in einem von Kollegen Nielsch aus Hamburg herausgegebenen Sammelband in *Semiconductor Science and Technology* zu „Thermal Transport in Nanoscale Semiconductors“, in der die Methode etwas didaktischer vorgestellt und auch auf Volumenmaterial angewendet wird. Die umfassende Studie, die im Rahmen des Projektes zur nasschemischen Dotierung durchgeführt werden konnte, wurde 2015 in *Advanced Electronic Materials* publiziert [5]. Eine grundlegende Veröffentlichung zur IR-Thermographie befindet sich noch im Begutachtungsverfahren, ist aber auf einem sog. Preprint-Server namens *arXiv* bereits frei zugänglich [7].

Die Ergebnisse des Projektes wurden darüber hinaus auf mehreren nationalen und internationalen Konferenzen vorgestellt. Dazu zählen insbesondere die Veranstaltungen im Rahmen des Verbundes UMWELTnanoTECH [8; 11], die Frühjahrstagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2014 und 2016 [9; 13], die Spring Meetings der amerikanischen Materials Research Society (MRS) 2014 und 2015 mit ihren Symposien *Advances in Inorganic Semiconductor Nanoparticles and Their Applications* und *Nanoscale Heat Transport-From Fundamentals to Devices* [10; 12] sowie die Gordon Conference on Defects in Semiconductors 2016 [14], die ebenfalls in den Vereinigten Staaten stattgefunden hat. Der Teilprojektleiter Prof. Brandt war als Symposium Chair der MRS-Tagung 2014 und als Conference Chair der Gordon-Konferenz auch mitverantwortlich für die Organisation dieser Tagungen.

Aus universitärer Sicht nicht weniger wichtig ist die Ausbildung von Doktoranden und Studenten. Auch hier war das Projekt sehr aktiv: Benedikt Stoib, der zunächst als Projektmitarbeiter finanziert wurde, wurde im Juni 2015 promoviert [18]. Seit dem befasst sich sein Nachfolger Anton Greppmair mit der IR-Thermomikroskopie. Seine Promotion wird Mitte 2017 erwartet. Herr Greppmair war schon zuvor mit der Thematik des Projekts bestens vertraut, er hat 2013 seine Diplomarbeit zur nasschemischen Dotierung angefertigt [15]. Nach Umstellung auf das Bologna-System wurden zwei weitere Abschlussarbeiten im Rahmen des Projekts erstellt, eine Masterarbeit von Simon Filser zur Raman-Methode und eine Bachelorarbeit von Michael Obermaier zu Lock-In-Verfahren in der Thermomikroskopie [16]. Frau Caroline Gerstberger stellt ihre Masterarbeit zum gleichen Thema gerade fertig. Frau Natalie Galfe wird ab Oktober in ihre Fußstapfen treten und sich mit der Bestimmung der Wärmekapazität dünner Filme mittels dynamischer Methoden befassen. Aus Mitteln des Lehrstuhles wurden Frau Gerstberger und Frau Galfe bereits während ihres Studiums als wissenschaftliche Hilfskräfte für das Projekt beschäftigt. Im Ganzen konnten somit sechs Studierende im Rahmen umfangreicher Abschlussarbeiten mit Fragen der Nanotechnologie, der Thermoelektrizität und ihrer umweltverträglichen Umsetzung vertraut gemacht werden.

9 Ausblick

Die Arbeiten im Projekt 7 waren erfolgreich:

- Die Methode der nasschemischen Dotierung funktioniert im Materialsystem Silizium-Germanium über den gesamten Legierungsbereich und zur Erzeugung von n- und p-Typ-Dotierung. Sie ersetzt damit die Verwendung hochgiftiger Gase, die bis jetzt zur Dotierung von Nanopartikeln verwendet wurden.
- Ein neues Verfahren zur schnellen und großflächigen Messung der thermischen Leitfähigkeit dünner Filme wurde auf der Basis von Wärmebildkameras entwickelt und an Polymeren, wie sie die Verbundkollegen aus Nürnberg benutzen, validiert.
- Die thermische Leitfähigkeit der gesinterten SiGe-Nanopartikelfilme ist etwa um einen Faktor 20 niedriger als die herkömmlicher nanokristalliner Filme aus demselben Material. Gleichzeitig sinkt die elektrische Leitfähigkeit um einen geringeren Faktor. Die Vorstellung, mit Hilfe des Einbaus von Streuzentren auf verschiedenen Längenskalen die thermische Leitfähigkeit mehr zu reduzieren als die elektrische, scheint deshalb in Silizium-Germanium zuzutreffen.

Die nasschemische Dotierung wird in unserem Labor nun als Standard verwendet. Interessant wäre es, noch einfachere chemische Lösungen für dieses Dotierverfahren zu finden und zu erkunden, in wie fern es sich auf andere Halbleiter-Nanopartikel wie z. B. ZnO transferieren lässt. Auch sollte untersucht werden, ob Reste des Lösungsmittels (insbesondere Kohlenstoff oder Sauerstoff) in die gesinterten Nanofilme aufgenommen werden und wie dies ggf. minimiert werden kann. Es wird interessant sein zu sehen, in wie weit das Verfahren von Kollegen übernommen werden wird.

Das Wärmebildverfahren wurde bis jetzt hauptsächlich auf Polymere angewendet. In den letzten Monaten befasst sich das Projekt mit dem Transfer von SiGe-Nanofilmen auf die für die Wärmebildmethode notwendigen Substrate und verwendet dazu u. a. ultra-dünne Polymerfilme als Träger. Das Verfahren wird dann zur Charakterisierung der SiGe-Filme verwendet und die damit gewonnenen Ergebnisse mit denen der Raman-Shift-Methode verglichen. Besonders vielversprechend ist noch die Ausnutzung der schnellen Bildgebung, die zur Messung nicht nur der Wärmeleitfähigkeit, sondern auch der Wärmekapazität genutzt werden soll.

Schließlich erscheinen die gesinterten SiGe-Filme vielversprechend für die Thermoelektrik, insbesondere aufgrund der hohen Unterdrückung der thermischen Leitfähigkeit. Sie sollten sich daher für Anwendungen im Bereich des „micro harvesting“ z. B. zum Betrieb autarker Sensoren nutzen lassen. Für die Wandlung großer Mengen an Wärme erscheint die Dünnschichttechnologie jedoch weniger geeignet zu sein. Im Englischen wird dies gerne mit „power needs volume“ umschrieben. Aber auch für thermoelektrische Generatoren aus Volumenmaterial eignen sich SiGe-Nanokristalle hervorragend, wie ausführlich von der Arbeitsgruppe an der TU München mit Kollegen in Duisburg gezeigt werden konnte [6]. Die Verwendung von

Restwärme ist im Energiemix so wichtig, dass weiterhin verschiedenste Wege zur umweltfreundlichen Umsetzung von Thermoelektrik erforscht werden sollten.

- **Eigene Veröffentlichungen**

- [1] B. Stoib, T. Langmann, S. Matich, T. Antesberger, N. Stein, S. Angst, N. Petermann, R. Schmechel, G. Schierning, D. E. Wolf, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. S. Brandt, Laser-sintered thin films of doped SiGe nanoparticles, *Applied Physics Letters* **100**, 231907 (2012).
- [2] B. Stoib, T. Langmann, N. Petermann, S. Matich, M. Sachsenhauser, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. S. Brandt, Morphology, thermoelectric properties and wet-chemical doping of laser-sintered germanium nanoparticles, *Physica Status Solidi A* **210**, 153 (2013).

- **Eigene Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes**

- [3] B. Stoib, S. Filser, N. Petermann, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. S. Brandt, Thermal conductivity of mesoporous films measured by Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters* **104**, 161907 (2014).
- [4] B. Stoib, S. Filser, J. Stötzel, A. Greppmair, N. Petermann, H. Wiggers, G. Schierning, M. Stutzmann, M. S. Brandt, Spatially resolved determination of thermal conductivity by Raman spectroscopy, *Semiconductor Science and Technology* **29**, 124005 (2014).
- [5] B. Stoib, A. Greppmair, N. Petermann, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. S. Brandt, Laser-Assisted Wet-Chemical Doping of Sintered Si and Ge Nanoparticle Films, *Advanced Electronic Materials* **1**, 201400029 (2015).
- [6] G. Schierning, J. Stoetzel, R. Chavez, V. Kessler, J. Hall, R. Schmechel, T. Schneider, N. Petermann, H. Wiggers, S. Angst, D. E. Wolf, B. Stoib, A. Greppmair, M. Stutzmann, M. S. Brandt, Silicon-based nanocomposites for thermoelectric application, *physica status solidi (a)* **213**, 497 (2016).
- [7] A. Greppmair, B. Stoib, N. Saxena, C. Gerstberger, P. Müller-Buschbaum, M. Stutzmann, M. S. Brandt, Measurement of the in-plane thermal conductivity by steady-state infrared thermography, *arXiv:1608.00995* (2016).

- **Vorträge im Rahmen des Projektes**

- [8] B. Stoib, A. Greppmair, and M. S. Brandt, Nanostrukturierte thermoelektrische Materialien, *Beitrag auf der Auftaktveranstaltung des Projektverbunds Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie (UMWELTnanoTECH)*, München (22. November 2013).
- [9] A. Greppmair, B. Stoib, T. Langmann, N. Petermann, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, Thermoelectric properties of meso-porous thin films from laser-assisted wet-chemically doped group-IV nanoparticles, *Beitrag auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG)*, Dresden (3. April 2014).

- [10] B. Stoib, A. Greppmair, N. Petermann, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, Laser-Assisted Wet-Chemical Doping Applied to Films of Si and Ge Nanoparticles, *Beitrag auf der Frühjahrstagung der Material Research Society (MRS)*, San Francisco, USA (23. April 2014).
- [11] A. Greppmair, B. Stoib, and M. S. Brandt, Nanostrukturierte thermoelektrische Materialien, *Beitrag auf der Zwischenbilanz und Fachtagung des Projektverbunds Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie (UMWELTnanoTECH)*, Straubing (27. Februar 2015).
- [12] A. Greppmair, B. Stoib, N. Petermann, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, Microscopic Infrared Thermography of Meso-Porous Thin Films from Laser-Sintered Group-IV Nanoparticles, *Beitrag auf der Frühjahrstagung der Material Research Society (MRS)*, San Francisco, USA (9. April 2015).
- [13] A. Greppmair, C. Gerstberger, B. Stoib, N. Saxena, P. Müller-Buschbaum, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, In-plane thermal conductivity of thin films measured by steady-state infrared thermography, *Beitrag auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG)*, Regensburg (7. März 2016).
- [14] A. Greppmair, C. Gerstberger, N. Saxena, P. Müller-Buschbaum, and M. S. Brandt, Thermal Conductivity of Thin Films Determined via IR Thermography: The Influence of Doping, *Beitrag auf der Gordon Research Conference (GRC) on Defects in Semiconductors*, New London, USA (August 2016).

• Abschlussarbeiten mit Projektbezug

- [15] A. Greppmair, Laser-Assisted Wet-Chemical Doping of Silicon and Germanium Nanoparticle Films, *Diplomarbeit*, Technische Universität München (2013).
- [16] S. Filser, Thermal conductivity measurements on laser-sintered films of group-IV nanoparticles using the Raman shift method, *Masterarbeit*, Technische Universität München (2013).
- [17] M. Obermaier, Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit freistehender thermoelektrischer Dünnschichten mittels Lock-in Thermographie, *Bachelorarbeit*, Technische Universität München (2014).
- [18] B. Stoib, Fabrication and Thermoelectric Properties of Sintered Group-IV Nanoparticles, *Dissertation*, Technische Universität München (2015).

• Literaturverzeichnis

- [19] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5147 (2012).
- [20] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature Materials* **7**, 105 (2008).
- [21] K. Nielsch, J. Bachmann, J. Kimling, H. Böttner, Thermoelectric Nanostructures: From Physical Model Systems towards Nanograined Composites, *Advanced Energy Materials* **1**, 713 (2011).
- [22] J. Randrianalisoa, D. Baillis, Combined Analytical and Phonon-Tracking Approaches to Model Thermal Conductivity of Etched and Annealed Nanoporous Silicon, *Advanced Engineering Materials* **11**, 852 (2009).
- [23] J. Zhang, Y. Zhang, F. Zhang, B. Sun, Electrical characterization of inorganic-organic hybrid photovoltaic devices based on silicon-poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), *Applied Physics Letters* **102**, 013501 (2013).
- [24] J. Yu, N. Du, J. Wang, H. Zhang, D. Yang, SiGe porous nanorod arrays as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* **577**, 564 (2013).
- [25] D. F. van der Vliet, C. Wang, D. Tripkovic, D. Strmcnik, X. F. Zhang, M. K. Debe, R. T. Atanasoski, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, Mesostructured thin films as electrocatalysts with tunable composition and surface morphology, *Nature Materials* **11**, 1051 (2012).
- [26] J. Tang, H.-T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, P. Yang, Holey silicon as an efficient thermoelectric material, *Nano Letters* **10**, 4279 (2010).
- [27] M. Algasinger, J. Paye, F. Werner, J. Schmidt, M. S. Brandt, M. Stutzmann, S. Koynov, Improved Black Silicon for Photovoltaic Applications, *Advanced Energy Materials* **3**, 1068 (2013).
- [28] J. Knipping, H. Wiggers, B. Rellinghaus, P. Roth, D. Konjhodzic, C. Meier, Synthesis of High Purity Silicon Nanoparticles in a Low Pressure Microwave Reactor, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4**, 1039 (2004).
- [29] N. Petermann, N. Stein, G. Schierning, R. Theissmann, B. Stoib, M. S. Brandt, C. Hecht, C. Schulz, H. Wiggers, Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 174034 (2011).
- [30] R. Lechner, A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Dietmueller, M. S. Brandt, A. Ebbers, M. Trocha, H. Wiggers, M. Stutzmann, Electronic properties of doped silicon nanocrystal films, *Journal of Applied Physics* **104**, 053701 (2008).

- [31] Y. Takamura, A. Vailionis, A. F. Marshall, P. B. Griffin, J. D. Plummer, Dopant deactivation in heavily Sb doped Si (001): A high-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy study, *Journal of Applied Physics* **92**, 5503 (2002).
- [32] K.-H. Hong, J. Kim, J. H. Lee, J. Shin, U.-I. Chung, Asymmetric doping in silicon nanostructures: the impact of surface dangling bonds, *Nano Letters* **10**, 1671 (2010).
- [33] Debye, P. P., Conwell, E. M., Electrical Properties of n -Type Germanium, *Physical Review* **93**, 693 (1954).
- [34] A. Chroneos, H. Bracht, Diffusion of n -type dopants in germanium, *Applied Physics Reviews* **1**, 011301 (2014).
- [35] W. G. Spitzer, F. A. Trumbore, R. A. Logan, Properties of Heavily Doped n -Type Germanium, *Journal of Applied Physics* **32**, 1822 (1961).
- [36] Le Zeng, Arsenic Adsorption from Aqueous Solutions on an Fe(III)-Si Binary Oxide Adsorbent, *Water Quality Research Journal of Canada* **39**, 267 (2004).
- [37] H. J. Shipley, S. Yean, A. T. Kan, M. B. Tomson, Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles, *Environmental Toxicology and Chemistry* **28**, 509 (2009).
- [38] S.-M. Lee, D. G. Cahill, Heat transport in thin dielectric films, *Journal of Applied Physics* **81**, 2590 (1997).
- [39] R. M. Costescu, M. A. Wall, D. G. Cahill, Thermal conductance of epitaxial interfaces, *Physical Review B* **67**, 054302 (2003).
- [40] A. Tiwari, K. Boussois, B. Nait-Ali, D. S. Smith, P. Blanchart, Anisotropic thermal conductivity of thin polycrystalline oxide samples, *AIP Advances* **3**, 112129 (2013).
- [41] D. Benford, T. Powers, S. Moseley, Thermal conductivity of Kapton tape, *Cryogenics* **39**, 93 (1999).
- [42] H. Yokoyama, Thermal conductivity of polyimide film at cryogenic temperature, *Cryogenics* **35**, 799 (1995).
- [43] C. L. Choy, W. P. Leung, Y. K. Ng, Thermal diffusivity of polymer films by the flash radiometry method, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **25**, 1779 (1987).
- [44] B. C. Daly, H. J. Maris, A. V. Nurmikko, M. Kuball, J. Han, Optical pump-and-probe measurement of the thermal conductivity of nitride thin films, *Journal of Applied Physics* **92**, 3820 (2002).
- [45] D. Kojda, R. Mitdank, M. Handweg, A. Mogilatenko, M. Albrecht, Z. Wang, J. Ruhhammer, M. Kroener, P. Woias, S. F. Fischer, Temperature-dependent thermoelectric properties of individual silver nanowires, *Physical Review B* **91**, 024302 (2015).
- [46] F. Völklein, H. Reith, A. Meier, Measuring methods for the investigation of in-plane and cross-plane thermal conductivity of thin films, *physica status solidi (a)* **210**, 106 (2013).
- [47] A. A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nature Materials* **10**, 569 (2011).

- [48] J. S. Reparaz, E. Chavez-Angel, M. R. Wagner, B. Graczykowski, J. Gomis-Bresco, F. Alzina, C. M. Sotomayor Torres, A novel contactless technique for thermal field mapping and thermal conductivity determination: Two-Laser Raman Thermometry, *Review of Scientific Instruments* **85**, 034901 (2014).
- [49] Q. Li, C. Liu, X. Wang, S. Fan, Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method, *Nanotechnology* **20**, 145702 (2009).
- [50] A. Wolf, R. Brendel, Thermal conductivity of sintered porous silicon films, *Thin Solid Films* **513**, 385 (2006).
- [51] N. Horny, B. Lannoy, Lock-in thermography with a focal plane array, *Measurement Science and Technology* **14**, 439 (2003).
- [52] H. H. Burke, I. P. Herman, Temperature dependence of Raman scattering in $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ alloys, *Physical Review B* **48**, 15016 (1993).
- [53] J. Menéndez, M. Cardona, Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects, *Physical Review B* **29**, 2051 (1984).
- [54] T. R. Hart, R. L. Aggarwal, B. Lax, Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon, *Physical Review B* **1**, 638 (1970).
- [55] R. A. Cowley, Raman scattering from crystals of the diamond structure, *J. Phys. France* **26**, 659 (1965).
- [56] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon).
- [57] V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin, I. A. Trojan, R. N. Voloshin, A. G. Lyapin, N. N. Mel'nik, Anharmonicity of short-wavelength acoustic phonons in silicon at high temperatures, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **72**, 195 (2000).
- [58] G. S. Doerk, C. Carraro, R. Maboudian, Temperature dependence of Raman spectra for individual silicon nanowires, *Physical Review B* **80** (2009).
- [59] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger (1986), *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 2. Auflage.
- [60] W. L. Briggs, V. E. Henson, S. F. McCormick (2000), *A Multigrid Tutorial*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 2. Auflage.
- [61] J. de Boor, D. S. Kim, X. Ao, D. Hagen, A. Cojocar, H. Föll, V. Schmidt, Temperature and structure size dependence of the thermal conductivity of porous silicon, *Europhysics Letters* **96**, 16001 (2011).
- [62] C. J. Glassbrenner, G. A. Slack, Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point, *Physical Review* **134**, A1058 (1964).
- [63] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, D. S. Beers, Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300°K, *Journal of Applied Physics* **35**, 2899 (1964).

- [64] C. B. Vining, A model for the high-temperature transport properties of heavily doped n-type silicon-germanium alloys, *Journal of Applied Physics* **69**, 331 (1991).
- [65] N. Stein, N. Petermann, R. Theissmann, G. Schierning, R. Schmechel, H. Wiggers, Artificially nanostructured n-type SiGe bulk thermoelectrics through plasma enhanced growth of alloy nanoparticles from the gas phase, *Journal of Materials Research* **26**, 1872 (2011).
- [66] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren, Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy, *Applied Physics Letters* **93**, 193121 (2008).
- [67] W. Woodside, J. H. Messmer, Thermal Conductivity of Porous Media. I. Unconsolidated Sands, *Journal of Applied Physics* **32**, 1688 (1961).
- [68] B. Derby, Inkjet printing ceramics: From drops to solid, *Journal of the European Ceramic Society* **31**, 2543 (2011).
- [69] D. Madan, A. Chen, P. K. Wright, J. W. Evans, Dispenser printed composite thermoelectric thick films for thermoelectric generator applications, *Journal of Applied Physics* **109**, 034904 (2011).