TECHNISCHE HOCHSCHULE DEGGENDORF

UMWELTnanoTECH

Projektverbund · Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

Abschlussbericht Teilprojekt 10

Optimierung der Analytik nanostrukturierter Schichten

Projektverbund
Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

Auftraggeber
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz
Rosenkavalierplatz 2
81925 München

Projektnehmer
THD Technische Hochschule Deggendorf
Fakultät EMI
Prof. Dr. Günther Benstetter
Edlmairstraße 6 und 8
94469 Deggendorf
www.th-deg.de

Berichtszeitraum:
1. September 2013 bis 31. August 2016

finanziert durch
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **2**
1 Kurzzusammenfassung **3**
2 Aufgabenstellung **3**
3 Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden **4**
3.1 3-Omega-Methode 4
3.2 Raster-Kraft-Mikroskopie 4
3.2.1 Funktionsprinzip 4
3.2.2 Verwendete Methoden 6
3.3 Raster-Elektronen-Mikroskopie 8
3.3.1 Funktionsprinzip 8
3.3.2 Analysemöglichkeiten 8
3.4 Auswertung 9
4 Voraussetzungen **9**
5 Planung und Ablauf der Arbeiten **10**
5.1 Planung der Arbeiten und Meilensteinplanung 10
5.2 Ablauf der Arbeiten 10
5.2.1 Vorarbeiten 11
5.2.2 Aufbau eines makroskopischen Vier-Punkt Messplatzes 12
5.2.3 Simulation und Berechnung (des Messvorgangs) 13
5.2.4 Evaluierung und Anpassung der Methoden 13
5.2.5 Ergänzende Analysemethoden 20
6 Fortschritte anderer auf diesem Gebiet **26**
7 Öffentlichkeitsarbeit **26**
8 Zusammenfassung **26**
9 Referenzen **28**

1 Kurzzusammenfassung

Thermogeneratoren, mit deren Hilfe Wärmeenergie in elektrische Energie umgewandelt werden kann, sollen durch Nanostrukturierung aus umweltverträglichen Materialien hergestellt werden. Für eine systematische Optimierung solcher Thermogeneratoren ist die genaue Kenntnis der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit von dünnen und nanostrukturierten Schichten ausschlaggebend. Daher wurden unterschiedliche Verfahren der Rasterkraftmikroskopie sowie der Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die Charakterisierung von Materialsystemen für Thermogeneratoren evaluiert, angepasst und optimiert. Bei der Evaluierung derzeit verfügbarer Typen von Rastersonden zeigte sich, dass vor allem ihre Haltbarkeit das größte Problem bei der Charakterisierung darstellt. Eine deutliche Verbesserung der Widerstandsfähigkeit von Rastersonden konnte durch eine Beschichtung mit Graphen erreicht werden. Die lokale elektrische Leitfähigkeit konnte aus zweidimensionalen Stromverteilungen ermittelt werden. Mit der Elektronenrückstreubeugung wurde die Größenverteilung der Körner bestimmt. Es zeigte sich, dass die mittlere Korngröße weitgehend unabhängig von der mesoskopischen Struktur des Gefüges ist, was die Eignung des Fertigungsprozesses für die Herstellung von Thermogeneratoren demonstriert.

2 Aufgabenstellung

Um die geplante Reduzierung der Treibhausgas-Emissionen bei gleichzeitigem Ausstieg aus der Kernenergie zu erreichen, ist der verstärkte Einsatz von regenerativen Energiequellen erforderlich. Hierzu müssen neue Technologien entwickelt werden um diese Energiequellen effektiv zu nutzen. Vor allem Thermogeneratoren sind zur Energiekonvertierung geeignet, da z. B. die Restwärme (von elektrischen Generatoren, Verbrennungsmotoren etc.) in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Ein geeignetes Material sollte neben einem hohen Seebeck-Koeffizienten eine hohe elektrische und eine niedrige thermische Leitfähigkeit aufweisen. Durch Nanostrukturierung besteht die Möglichkeit, dass sich elektrische und thermische Eigenschaften teilweise unabhängig voneinander modifizieren lassen [1]. Des Weiteren zeigen dünne Schichten Abweichungen der thermischen Leitfähigkeit im Vergleich zu Bulkstrukturen des gleichen Materials. Für eine systematische Optimierung von Thermogeneratoren ist deshalb die genaue Kenntnis der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit von dünnen und nanostrukturierten Schichten ausschlaggebend.

Die Arbeitsgruppe „Mikro- und Nanoanalytik“ an der Technischen Hochschule Deggendorf beschäftigt sich mit der Entwicklung sowie der Optimierung von hochauflösenden Analyseverfahren, die in erster Linie auf Raster-Sonden-Mikroskopie basieren. Die Eignung dieser Verfahren für die Entwicklung und Fehleranalyse von Thermogeneratoren soll evaluiert werden. Dabei steht die Optimierung von Verfahren zur Bestimmung thermischer und elektrischer Eigenschaften von Materialien und Dünnschichten im Vordergrund.

3 Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden

3.1 3-Omega-Methode

Die 3-Omega-Methode gehört grundlegend zu den dynamischen Messverfahren bei der Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit eines Materials [2–6]. Es wird dabei, durch einen auf dem Material befindlichen Leiter, eine periodische Wärmewelle in der zu messenden Schicht generiert. Das Aufheizen des Leiters wird durch einen eingeprägten periodischen Stromfluss erreicht. Die Messung der Temperaturänderung wird indirekt durch den Heizleiter vorgenommen. Dies wird durch periodische temperaturabhängige Änderungen des Widerstandes des Heizleiters erreicht [7,8]. Dabei wird die auftretende dritte Harmonische der Spannung am Heizleiter ausgewertet. Mit der Annahme einer linienförmigen Wärmequelle kann folgende Näherungslösung für die thermische Leitfähigkeit im Zusammenhang mit der Temperaturänderung angegeben werden.

$$\Delta T = \frac{P}{l\,\pi\,\lambda}\left(-\frac{1}{2}\ln(\omega) - \frac{1}{2}\ln\left(\frac{i\,b^2}{D}\right) + const.\right)$$

Die Breite des Heizleiters b, sowie die Wärmeleitzahl D wirken nur im Imaginärteil des Signals, jedoch nicht im Realteil. Die Länge *l* und die eingebrachte Heizleistung *P* sind dabei nur als Vorfaktoren wirksam. Somit kann aus der Steigung die Wärmeleitfähigkeit λ des Materials ermittelt werden [9–11]. Das Verfahren lässt sich auch auf Nanodrähte und dünne Schichten übertragen [12–16].

3.2 Raster-Kraft-Mikroskopie

3.2.1 Funktionsprinzip

Bei der Raser-Kraft-Mikroskopie (RKM) wird eine definierte Probenoberfläche mit einer Sonde abgerastert (siehe Abbildung 3-1). Die Sonde befindet sich am Ende eines Auslegers (Cantilevers), welcher sich beim Rastern entsprechend der Oberfläche verbiegt. Durch diese Verbiegung verändert sich auch der Ablenkwinkel des Laserstrahlengangs, der auf das Ende des Auslegers gerichtet ist. Diese Änderungen werden mit Hilfe eines Detektors gemessen und können in eine Höheninformation umgerechnet werden[17–20]. Als Ergebnis erhält man im einfachsten Fall die Topografie, jedoch können noch weitere Informationen ermittelt werden. Dazu zählen neben mechanische Oberflächeneigenschaften (Adhäsion, Elastizitätsmodul) auch Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Austrittsarbeit, Tunnelströme durch dünne Oxide, oder auch die thermische Leitfähigkeit. Die Sonden basieren üblicherweise auf Siliziumpyramiden [21], werden aber zur Bestimmung von elektrischen Parametern noch mit Metallen (PtIr, Au, CoCr) beschichtet.

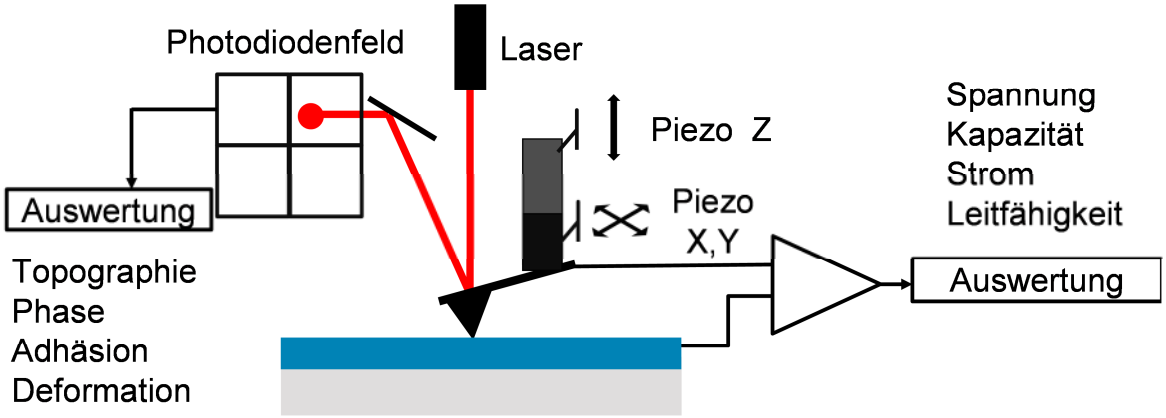


Abbildung 3-1: Schematisches Funktionsprinzip eines RKM. Zusätzlich zu der Topographie können durch erweiterte Auswertemöglichkeiten zusätzliche Ergebnisse gewonnen werden. Dazu zählen mechanische (Adhäsion, Deformation) oder z. B. auch elektrische (Oberflächenpotentiale, Leitfähigkeit) Oberflächeninformationen

Im Kontaktmodus ist der Ablenkungssollwert (engl. deflection setpoint,Δz) ein wichtiger Parameter. Über $F = D\ \Delta z$ kann die Kraft berechnet werden, mit der die Spitze auf die Probenoberfläche gedrückt wird, wobei D die Federkonstante des Ausleger ist [17,22–27]. Um den Spitzenverschleiß so gering wie möglich zu halten sollte die Kraft so klein wie möglich sein. Jedoch wird für eine stabile Messung von Strömen ein möglichst geringer Kontaktwiderstand benötigt wie in Abbildung 3-2 zu sehen ist. Erst ab einer bestimmten Kraft kann ein Strom gemessen werden, dieser steigt an, bis der Kontaktwiderstand klein genug ist [28]. Bei sehr glatten Proben mit Rauheitswerten unter 1 nm kann diese Kraft deutlich geringer sein als bei den hier untersuchten Nanopartikelschichten [29]. Hier spielen auch Nanopartikel und lokale Oxidschichten eine Rolle, da sie die erforderliche Kraft zusätzlich erhöhen [30].

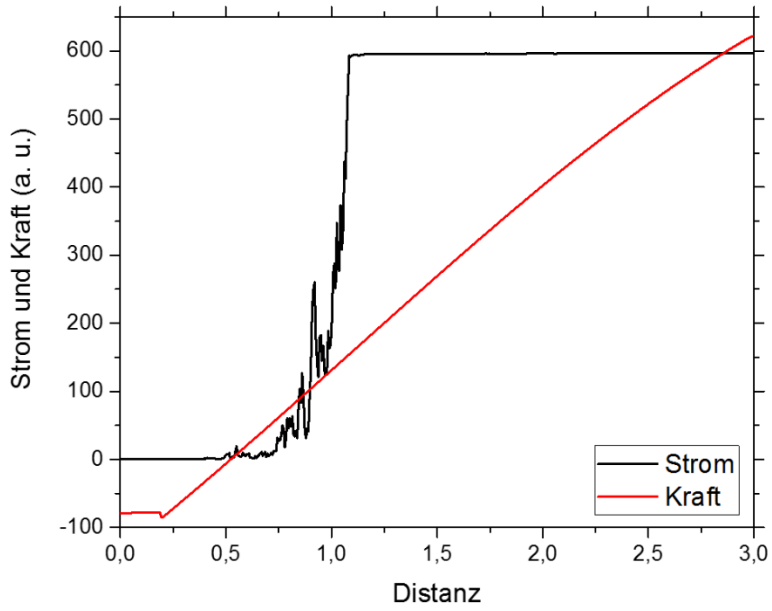


Abbildung 3-2: Darstellung der Strom-Distanz Kurve (schwarz) und Kraft-Distanz Kurve (rot) in willkürlichen Einheiten (a. u.). Erst ab einer bestimmten Distanz, welche in eine Kraft umgerechnet werden kann, die hier bei ungefähr 0,5 liegt fließt ein Strom. Ein niedriger Kontaktwiderstand liegt erst ab ungefähr 1,0 vor.

3.2.2 Verwendete Methoden

Kurzer Überblick über die im Projektverlauf evaluierten und verwendeten RKM Methoden:

PeakForce QNM

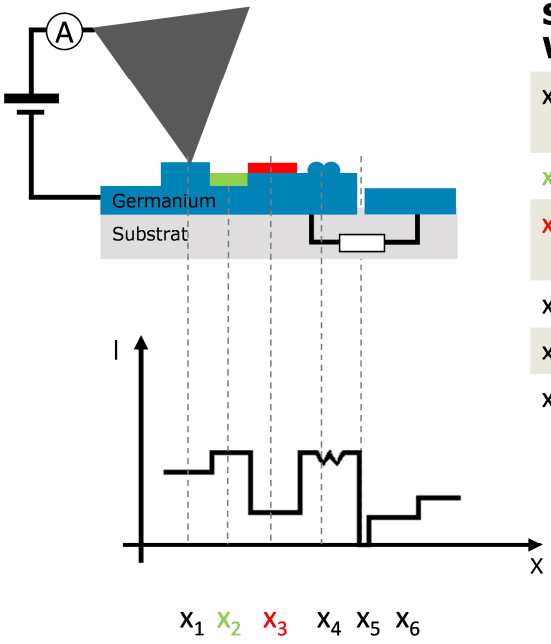
PeakForce quantitative nanomechanical property mapping (PeakForce QNM) stellt einen Modus zur Oberflächencharakterisierung dar. Es können damit nicht nur die Oberflächentopografie, sondern auch mechanische Materialgrößen wie das elastische Verhalten bestimmt werden [20,31–33]. Die Parameter werden an jedem Messpunkt aus der Kraft-Distanz-Kurve berechnet. Damit lässt sich unter anderem der Elastizitätsmodul bestimmen. Eine zusätzliche Information liefert auch die Adhäsion zwischen Spitze und Probe.

KPFM

Die Methode Kelvin-Probe-Force-Microscopy (KPFM) ist ein Verfahren zur Bestimmung von elektrischen Oberflächenpotentialen bzw. der Austrittsarbeit [34]. Das Verfahren wird in zwei Schritten durchgeführt. Beim ersten Abscannen der Probe wird die Topographie im PeakForce QNM Modus erfasst. Anschließend erfolgt ein weiterer Scan im Nicht-Kontakt-Modus mit einem Abstand von wenigen Nanometer zwischen Probe und Rastersonde. Sobald sich Potentialänderungen auf der Probe ergeben, ändert sich das Kräfteverhältnis zwischen Probe und Rastersonde. Ein Regelmechanismus detektiert diese und wertet sie zu einem zweidimensionalen Potentialbild aus. Damit lassen sich auch Änderungen von Austrittsarbeiten bei Nanopartikeln bestimmen [35].

CAFM

Conductive-AFM (C-AFM) ist ein Verfahren zur Bestimmung elektrischer Eigenschaften von Schichten und Schichtsystemen. Dabei wird der Strom gemessen, der sich bei einer angelegten Spannung zwischen Rastersonde und Probe einstellt. Hiermit können Defekte oder Inhomogenitäten, die die elektrische Leitfähigkeit des Materialsystems beeinflussen, mit einer sehr hohen Ortsauflösung dargestellt werden. Es wird hauptsächlich eingesetzt, um die effektive Dicke von dünnen Oxiden (z. B. SiO_2) zu bestimmen [29,36]. Auf leitfähigen Proben wird es dagegen verwendet, um Veränderungen der lokalen Leitfähigkeit zu untersuchen [37–42].



Strom ist von der Spitze/Oberfläche Wechselwirkung abhängig

x_1	Strom ist bestimmt von der Leitfähigkeit des Germaniums
x_2	Hochleitfähige Stelle
x_3	Niedrige Leitfähigkeit aufgrund einer Oxidschicht
x_4	Nanopartikel (hoher Kontakwiderstand)
x_5	Spitze direkt auf Substrat
x_6	Schlechter Rückkontakt

Abbildung 3-3: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Spitze-Probe-Wechselwirkungen. Sobald sich der Leitungsmechanismus ändert (vgl. Positionen x_2, x_5), wirkt sich das auch direkt auf den gemessenen Strom aus

SSRM

Scanning spreading resistance microscopy (SSRM) ist relativ ähnlich zu CAFM, jedoch wird die Kraft zwischen Spitze und Probe deutlich erhöht. Dadurch ergibt sich direkt unterhalb der Spitze eine Phasenänderung des Probenmaterials welches Silizium oder Germanium sein muss [28,29,43–47]. Dadurch kann die laterale elektrische Auflösung deutlich gesteigert werden und auch die Quantifizierung von Dotierungen bzw. der elektrischen Leitfähigkeit wird dadurch ermöglicht. Diese Methode wurde bisher nur auf glatten Oberflächen mit Rauheitswerte < 1 nm angewendet um Dotierstoffkonzentrationen zu bestimmen. Bei der Untersuchung von dünnen Oxiden zeigte sich auch hier ein großer Einfluss des Spitzenradius auf den gemessenen Strom [29]. Die Übergangsphase von CAFM zu SSRM bei glatten Germaniumoberflächen wurde bereits mit Kraft-Strom-Kennlinien untersucht [28]. Dies musste jedoch noch für die hier untersuchten mesoporösen Nanopartikelschichten durchgeführt werden.

3.3 Raster-Elektronen-Mikroskopie

3.3.1 Funktionsprinzip

Bei der Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) wird eine Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Diese Elektronen werden aus einer Kathode gelöst und beschleunigt. Die Rasterung erfolgt über Ablenkung mit Hilfe von Magnetfeldern. Nachdem die Elektronen mit der Probenoberfläche interagiert haben, können rückgestreute, oder von der Probe freigesetzte Elektronen mit Detektoren aufgenommen und zur Bilderzeugung genutzt werden. Neben der Oberflächeninformation ermöglichen weitere Detektoren Rückschlüsse auf beispielsweise die Materialzusammensetzung, die Kristallstruktur und die Kristallorientierung.

3.3.2 Analysemöglichkeiten

EDX

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wird mit Hilfe eines gekühlten Siliziumdetektors die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung gemessen. Da diese für jedes Element charakteristische Energiewerte annimmt, kann man damit die Materialzusammensetzung quantitativ bestimmen.

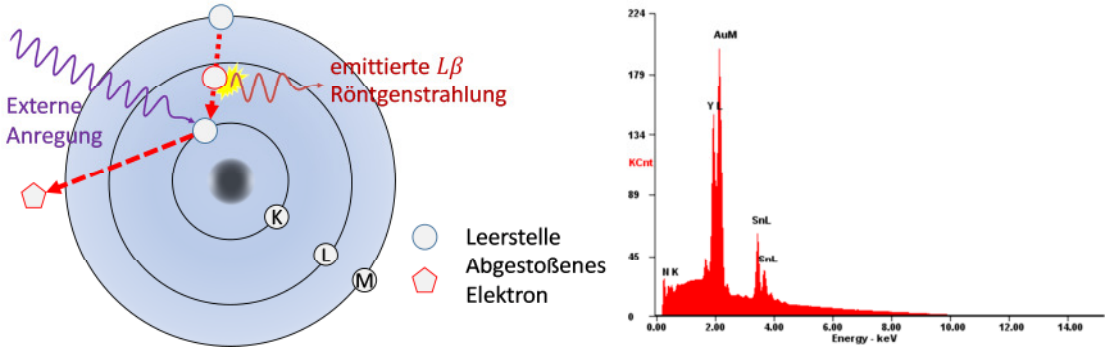


Abbildung 3-4: Darstellung eines Atommodells mit externer Anregung und resultierender Röntgenstrahlung. Spektrum einer EDX-Messung auf einer Gold/Yttrium/Zinn Probe.

EBSD

Bei der Elektronen-Rück-Streu-Spektroskopie (EBSD) wird die Probe um 70° gekippt. Dadurch wird die Bragg-Bedingung erfüllt. Der eintreffende Elektronenstrahl wird gestreut und erzeugt am Phosphorfenster des Detektors ein Rückstreubild. Dieses wird mit einer Kamera aufgenommen und die Auswertesoftware kann mit Hilfe der Hough-Transformation die Kristallorientierung bestimmen [48]. Durch weitere Auswertungen des Datensatzes können dann Körner mit gleicher Orientierung ermittelt werden und deren Größe bestimmt werden [49][50]. Dies wurde z. b. bei CIGS Dünnfilmen verwendet um durch eine Überlagerung der Austrittsarbeiten (KPFM) mit der Kornorientierung Kornstrukturen und –grenzen zu untersuchen [51,52].

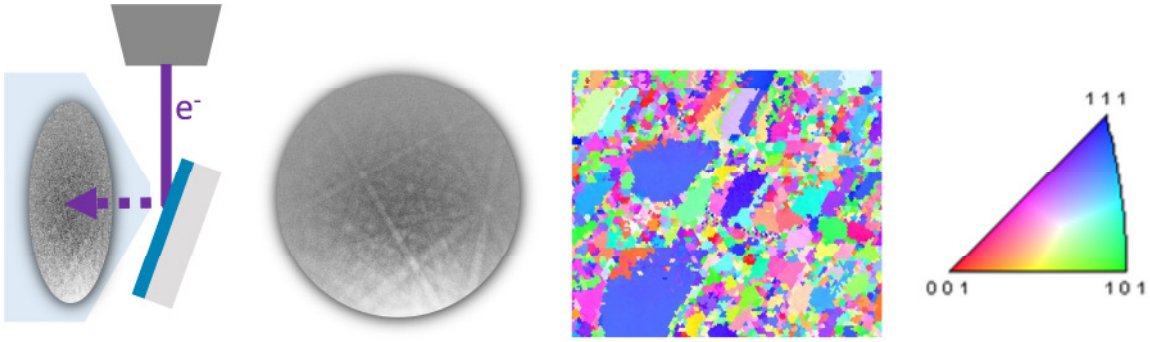


Abbildung 3-5: Strahlengang bei einer EBSD Messung, Germanium Kikuchi-Muster, Kristallorientierung (IPF Z) einer Germaniumprobe

3.4 Auswertung

Die gemessenen Daten wurden bei EDX/EBSD mit dem Softwareprodukt des Herstellers (AMETEK), die AFM Daten mit üblichen Softwareprodukten wie Nanoscope Analysis und Gwyddion ausgewertet. Für weitere Bildbearbeitung bzw. –aufbereitung wurden Gwyddion und ImageJ genutzt.

4 Voraussetzungen

Die apparative Ausstattung und die Infrastruktur der Labore der Fakultät Elektrotechnik, Medientechnik und Informatik an der Technischen Hochschule Deggendorf waren eine zentrale Voraussetzung für die Durchführung des Vorhabens. Ein RKM vom Typ Dimension ICON des Herstellers Bruker stand zur Verfügung. Viele spezielle Analysemöglichkeiten für elektrische, thermische und mechanische Untersuchungen konnten damit durchgeführt werden. Des Weiteren lieferte ein REM vom Typ Ultra 55 der Firma Zeiss zusätzliche Charakterisierungsmöglichkeiten sowohl der Oberfläche als auch der Materialzusammensetzung der zu untersuchenden Proben. Letzteres wurde durch zusätzliche Analytik der Firma EDAX ermöglicht. Um dünne Schichten auf Proben abzutragen bzw. abzuscheiden, konnte ein Gerät zum Ionengestützten Abtrag und Beschichtung (Ionenmühle) der Firma Gatan genutzt werden. Um thermische und elektrische Vorgänge zu simulieren und auszuwerten, standen COMSOL 4.1 und TCAD von Synopsys zur Verfügung. Zur Präparation von Probenoberflächen (wie z. B. Einbettung, Schleifen und Polieren, und Ätzen) wurde die vorhandene Metallografie Ausstattung genutzt. Zusätzlich konnte mit einem konfokalen Laserscanning-Mikroskop, einer anderen THD-Arbeitsgruppe am TAZ Spiegelau, eine Schichtdickenbestimmung durchgeführt werden.

5 Planung und Ablauf der Arbeiten

5.1 Planung der Arbeiten und Meilensteinplanung

Die Arbeiten wurden in 8 Arbeitspakete unterteilt und sollten jeweils mit einem Meilenstein abgeschlossen werden.

Meilenstein	Arbeitspaket	Abschluss
MS 1	Vorarbeiten z. B. Literaturrecherche und Einarbeitung in die ausgewählten Analyseverfahren der Raster-Sonden-Mikroskopie und 3ω-Messmethodik	28.02.2014
MS 2	Aufbau eines Messplatzes zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit mit Hilfe des makroskopischen 3ω-Verfahrens	31.05.2014
MS 3	Grundlegende numerische Simulationen der Analyseverfahren mit Finite-Element-Methoden	31.08.2014
MS 4	Evaluierung und Anpassung der Analysemethoden an die Materialsysteme der Projektpartner und Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Raster-Sonden-Methoden	28.02.2015
MS 5	Evaluierung ergänzender Analyseverfahren entsprechend den Anforderungen der Projektpartner	31.05.2015
MS 6	Anpassungen eines im Rahmen eines BMBF Projektes entwickelten mikroskopischen 3ω Messplatzes an die Anforderungen der Materialsysteme der Projektpartner	30.11.2015
MS 7	Auswahl und Kombination der geeigneten Analyseverfahren, die eine systematische Material- und Schichtcharakterisierung der Materialsysteme der Projektpartner ermöglichen	31.05.2016
MS 8	Dokumentation und Bereitstellung eines Methodensatzes mit dem Materialsysteme für Thermogeneratoren charakterisiert werden können	31.08.2016

5.2 Ablauf der Arbeiten

Im Rahmen des Projekts wurden Teilbereiche von studentischen Hilfskräften abgearbeitet. Aufgrund des komplexen Themas und des hohen Einarbeitungsaufwands für die Geräte wurden nur Masterstudenten eingesetzt. Thomas Veicht beschäftigte sich in seiner Masterarbeit mit der Optimierung der Probenvorbereitung von Nanopartikelschichten um die EBSD Messungen zu verbessern. Das Aufgabengebiet von Kathrin Schiebl, welche den M-APR Studiengang absolvierte, war die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit CAFM. Peter

Schillinger befasste sich in seiner Masterarbeit mit dem Ionenätzen und gezieltem Abtragen von Nanopartikelschichten.

Drei Treffen (November 2014 am WSI, Juni 2015 an der THD, Mai 2016 TH Nürnberg) der Projektpartner im Themenbereich Thermoelektrizität wurden veranstaltet. Dabei wurden jeweils aktuelle Ergebnisse der jeweiligen Projektpartner diskutiert und das weitere Vorgehen abgestimmt. Zusätzlich konnten sich die Projektpartner besser kennenlernen und die Labore besichtigt werden.

5.2.1 Vorarbeiten

Bei den Vorarbeiten standen die Einarbeitung in die Theorie bzw. Methodik des makroskopischen 3-Omega Messverfahrens sowie die Auswahl der passenden Gerätschaften im Vordergrund. Dazu musste ein geeignetes Auswerteverfahren ausgewählt werden. Hier standen die Steigungsmethode und die Differenzmethode zur Auswahl. Der optimierte Messaufbau lässt zwar beide Methoden zu, es ergab sich aber eine Limitierung durch die vorhandenen Teststrukturen mit relativ schmalen Heizleitern auf den Substraten. Damit ist die Steigungsmethode nicht geeignet und die Auswertung wird mit der Differenzmethode durchgeführt.

Erste Vorabtests zur mikroskopischen Untersuchung von Thermogeneratoren mit dem Raster-Sonden-Mikroskop (RKM) wurden ebenso durchgeführt. Dabei wurde zunächst die elektrische Charakterisierung mittels der Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM) Methode angewandt. Die Mitarbeiter des Walter-Schottky-Instituts präparierten zu diesem Zweck eine Probe mit einer Laser-gesinterten Silizium-Germanium Nanopartikelschicht, welche dann an der THD mit Hilfe des RKM charakterisiert wurde. Hier konnten bereits erste Erkenntnisse über die Anwendbarkeit des C-AFM Verfahrens erzielt werden. Es zeigte sich, dass durch hohe laterale Kräfte während des Scannens der Rastersonde im Kontaktmodus eine erhebliche Degradation der Spitzengeometrie auftrat. Daraus resultierte eine reduzierte Ortsauflösung bei der Oberflächenabbildung der nanostrukturierten Silizium-Germaniumprobe (siehe Abbildung 5-1). Beim Strommapping hingegen, der zweidimensionalen Abbildung des Stromes, der über die Rastersonde durch die Silizium-Germaniumprobe fließt, konnte eine signifikant höhere laterale Ortsauflösung erreicht werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Wechselwirkung zwischen Rastersonde und Probenoberfläche sooptimiert werden muss, dass einerseits die lateralen Kräfte reduziert werden, gleichzeitig aber ein kontinuierlicher Stromfluss über die Rastersonde in die Probe aufrechterhalten werden kann, um örtliche Variationen der elektrischen Leitfähigkeit zu erfassen. Stößt man dabei auf Grenzen, muss auf ein Zweistufen Verfahren zurückgegriffen werden. Dabei kann ein Strommapping im Kontaktmodus mit einer in lateraler Richtung hochauflösenden Topographie Abbildung im Intermittend-Kontakt Modus (IC-AFM) überlagert werden.

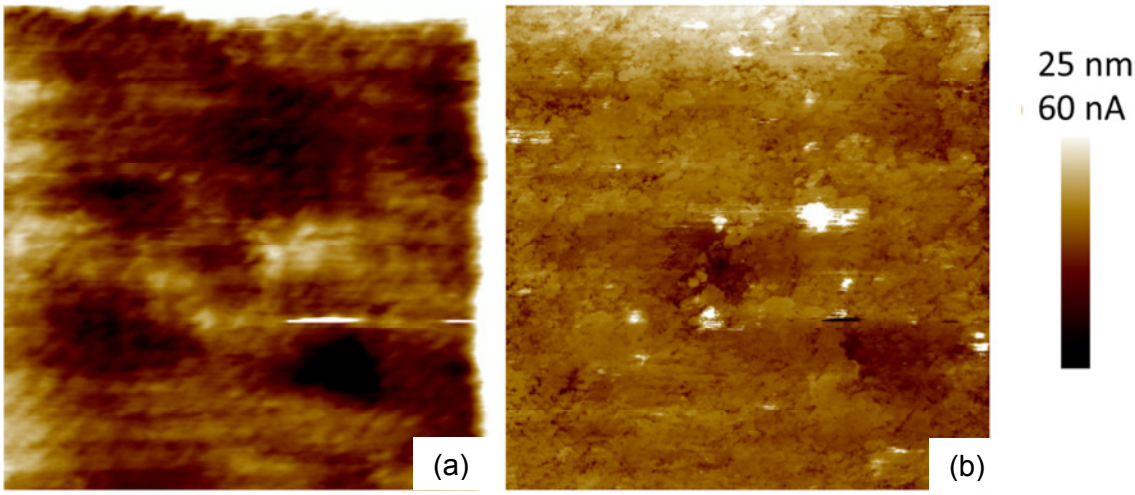


Abbildung 5-1: Topographie (a) und Strommapping (b) bei einem 5x5 µm² C-AFM Scan einer Laser-gesinterten Silizium-Germanium Nanopartikelschicht bei 0,4 V angelegter Spannung. Während die Topographie-Messung nur die Grobstruktur der Oberfläche zeigt, ermöglicht das Strommapping die Erfassung der Feinstruktur mit einer Ortsauflösung von wenigen 10 Nanometern.

5.2.2 Aufbau eines makroskopischen Vier-Punkt Messplatzes

Der Messplatz konnte, wie geplant, aufgebaut werden. Zur Optimierung des Auswerteverfahrens wurde eine neue Messbrücke konzipiert und aufgebaut. Damit kann der Grundwellenanteil der Messspannung (1ω Spannung), der für die Auswertung unerwünscht ist, bis auf wenige µV reduziert werden. Dadurch wird die Nutzung der maximalen dynamischen Reserve des Lock-In Verstärkers von 120 dB ermöglicht. Mit Hilfe eines Labview Programms wurde der gesamte Mess- und Auswerteablauf automatisiert. Zur Analyse der gegebenen Materialsysteme müssen vorhandene Substrate modifiziert werden.. Dazu wird eine 30 nm dünne Siliziumdioxidschicht durch eine Ionen-Sputterbeschichtung abgeschieden, um den Heizleiter elektrisch zu isolieren. Die zu untersuchenden Materialien, deren thermische Leitfähigkeit bestimmt werden soll, können anschließend in einem weiteren Abscheideprozess aufgebracht werden (siehe Abbildung 5-2). Die Besonderheit liegt hierbei in der allgemeinen Einsetzbarkeit für verschiedene Materialien. Durch das modifizierte Messverfahren können so organische Materialsysteme oder auch Metalle untersucht werden. Zusätzlich ist man nicht an Siliziumdioxid als Isolationsschicht gebunden, da man durch die Verwendung eines anderen Zielmaterials im Ionen-Abscheider auch Materialien wie Al_2O_3 oder AlN verwenden kann. Außerdem wurde ein Softwarepaket erstellt, um Messwerte vereinfacht auszuwerten. Damit können die Messergebnisse effizient weiterverarbeitet und letztendlich die thermische Leitfähigkeit bestimmt werden.

Zusätzlich wurde der Messaufbau noch erweitert um die elektrische Leitfähigkeit über die Vier-Punkt-Methode zu bestimmen. Die vorhandene Hardware konnte genutzt werden und wurde mit Hilfe einer Modifikation des Messaufbaus und der Messsoftware erweitert. Dies wurde insbesondere gemacht um die elektrische und thermische in-plane Leitfähigkeit mit Hilfe von speziellen Teststrukturen (TNCP) des IMTEK Freiburg zu bestimmen. Dabei wird

ein dünner Film auf diese Struktur übertragen, auf dem neben Heizleitungen auch Leiterbahnen für eine Vier-Punkt-Messung vorhanden sind.

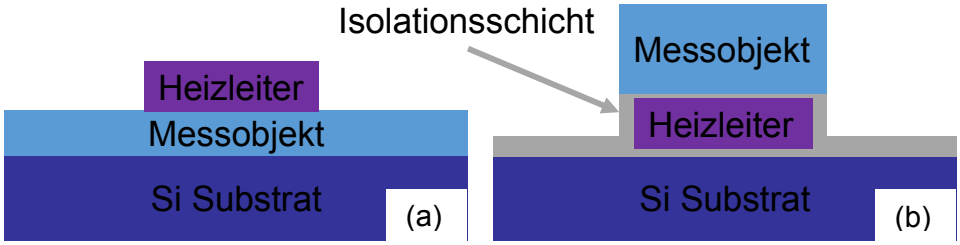


Abbildung 5-2: (a) Aufbau einer Standardprobe zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit der blauen Schicht (Messobjekt). (b) Neu erzeugte Vorlage zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit der blauen Schicht (Messobjekt). Durch den unterschiedlichen Aufbau kann die zu messende Schicht einfach auf die isolierende Schicht aufgebracht werden.

5.2.3 Simulation und Berechnung (des Messvorgangs)

Verschiedene Leitungsmechanismen zwischen zwei Halbleitern mit unterschiedlicher Dotierung sowie zwischen einem Halbleiter und einem Metall sollten anhand ihrer UI-Kennlinien untersucht werden. Eine Auswahl dieser Übergänge wurde mit Hilfe des Simulationsprogramms Technology Computer Aided Design (TCAD) verifiziert. Dabei wurde ein pn-Übergang in positiver bzw. negativer Richtung simuliert. In negativer Richtung erfolgt die Simulation des Durchbruchs als Avalanche-Effekt und Zenereffekt. Zudem wurden mit unterschiedlichen Metallen ein Schottky-Kontakt und ein ohmscher Kontakt simuliert und die entsprechenden UI-Kennlinien aufgezeichnet [53]. Zusätzlich wurde die theoretisch erarbeiteten und simulierten Ergebnisse mit CAFM Messungen verglichen. Diese wurden an einem n-dotierten (Arsen) Siliziumwafer und undotierten Siliziumspitzen, sowie Metall-beschichteten Spitzen durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigten, dass sich ein Schottky-Kontakt in Rückwärtsrichtung ohne weiterentwickelte Modelle nicht simulieren lässt. Diese standen nicht zur Verfügung und durch den Einsatz von Diamantspitzen, bei denen ein ohmscher Kontakt vorherrscht, war ein weiteres Vorgehen auch nicht zwingend notwendig.

5.2.4 Evaluierung und Anpassung der Methoden

Als Auflösungstest wurden ungesinterte Nanopartikel im Intermittent-Contact Modus (IC-AFM) vermessen. Dabei konnten Partikel mit Abmessungen bis zu 10 nm örtlich aufgelöst werden. Zum Vergleich wurden die Nanopartikel auf TEM-Netzchen (mit Formvarbeschichtung) aufgebracht und getrocknet. Damit konnte die Partikel mit STEM untersucht werden. Zur Bestimmung der Partikelgrößen wurde die integrierte Wasserscheidentransformation von Gwyddion bzw. ImageJ genutzt. Die Partikelgröße konnte damit ermittelt werden und zeigte geringere Werte beim STEM (16 nm +/- 2 nm) im Vergleich zu den RKM Messungen (20 nm +/- 2 nm).

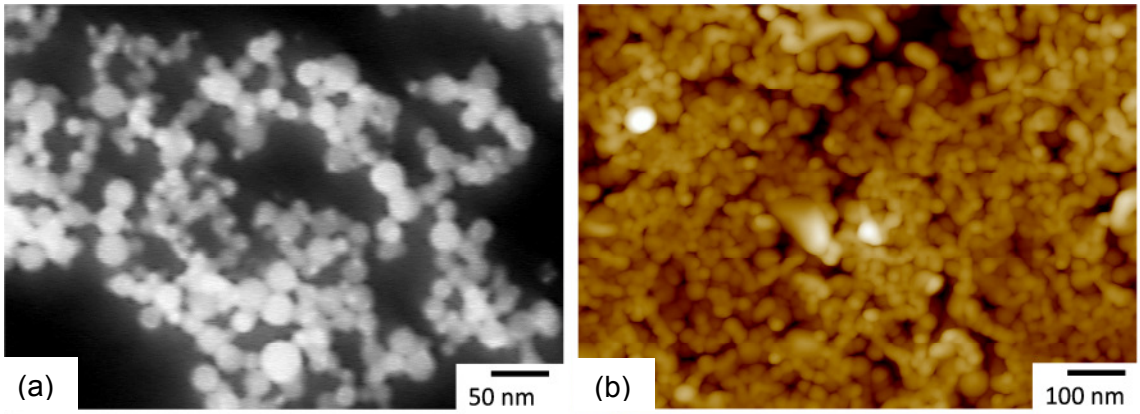


Abbildung 5-3: Dunkelfeld Aufnahme mit STEM (a) und hochauflösende Topographie Aufnahme (b) von ungesinterten Nanopartikeln. Die Partikelgröße konnte mit beiden Verfahren bestimmt werden (16 nm und 20 nm).

Um bei den RKM-Methoden die Kraft zwischen Spitze und Probe zu minimieren, wurden lokale Kraft-Distanz bzw. Strom-Distanz Kurven durchgeführt. Es zeigte sich, dass ein bestimmter Mindestbetrag der Kraft nicht unterschritten werden darf, um stabile Strommessungen zu gewährleisten. Somit muss auf ein Zweistufen Verfahren zurückgegriffen werden. Dabei wird zunächst ein sogenanntes Strommapping im Kontaktmodus durchgeführt, das in einem zweiten Schritt mit einer in lateraler Richtung hochauflösenden Topographie Abbildung im IC-AFM Modus überlagert wird.

Die Kraft, mit der die AFM Spitze während des Strommappings mit der Oberfläche in Wechselwirkung tritt, wirkt sich unmittelbar auf die Abbildung aus. Bei niedrigen Kräften (600 nN) zeigt sich ein hoher Kontrast zwischen kleinen Körnern (20 nm), was auf Grund ihrer Abmessungen auf ungesinterte Nanopartikel schließen lässt. Bei größeren Anpresskräften sind diese Feinstrukturen nicht mehr erkennbar. Ursache dafür ist das natürlich gewachsene Oxid auf den Strukturen bzw. zwischen den Nanopartikeln. Das Oxid erzeugt eine Barriere und reduziert damit den Strom. Bei höheren Kräften (1 - 2 µN) wird das Oxid durchstoßen und gleichzeitig tritt direkt unter der Spitze im Germanium ein Phasenwechsel auf [28]. Dieser dünne Kanal ist hoch leitfähig, wodurch eine sehr hohe laterale Auflösung erzielt wird. Eine alleinige Entfernung des Oxids durch chemische Ätzung mit Flusssäure reicht nicht aus, um diese Abbildung zu erreichen.

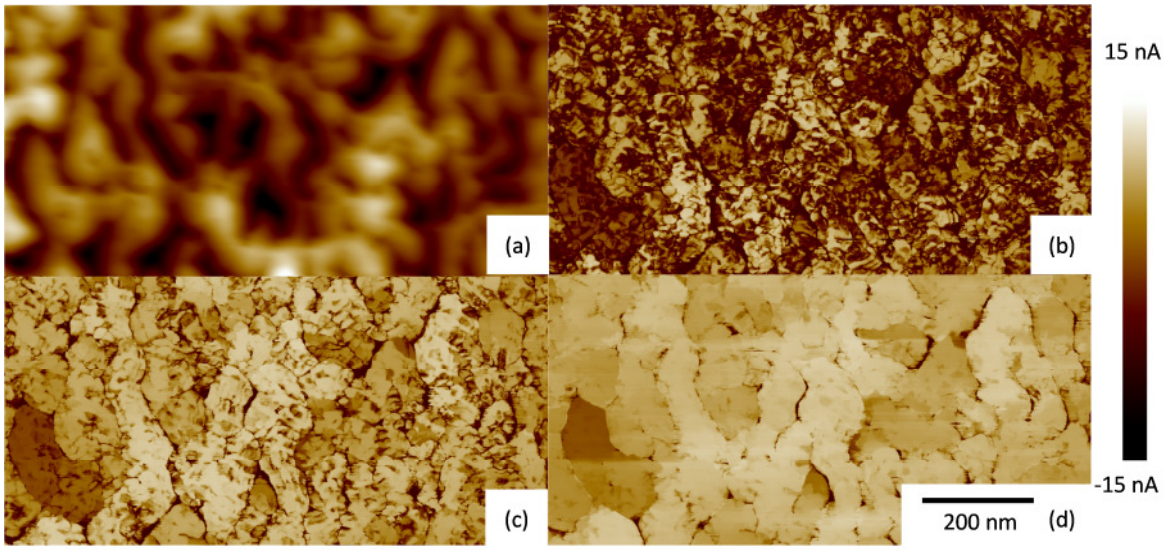


Abbildung 5-4: 1 x 0,5 µm² Topographie Abbildung (a) und Strommappings bei unterschiedlichen Kontaktkräften 600 nN (b), 2,2 µN (c), und 5,5 µN (d) und konstanter Spannung von 20 mV. Bei niedriger Kraft ergibt sich eine hohe laterale Auflösung im Strommapping, da Oxide auf der Struktur noch als elektrische Barriere überwunden werden müssen. Bei steigender Kraft werden die oberen Atomlagen durchstoßen und die Leitfähigkeit der Germaniumstruktur dominiert die Abbildung.

Um zu ermitteln, ob die elektrische Leitfähigkeit der Nanostrukturen isotrop ist, sollen die cross- und in-plane Leitfähigkeit bestimmt werden. Zur Bestimmung der cross-plane Leitfähigkeit wurden die Nanostrukturen auf einem leitfähigen Material (n-dotiertes Silizium) aufgebracht. Dadurch kann die in-plane Leitfähigkeit vernachlässigt werden und man erhält anhand einer lokalen IU-Kennlinie den elektrischen Widerstand, aus dem sich unter Einbeziehung der Messparameter die spezifische elektrische Leitfähigkeit ermitteln lässt. Als nächster Schritt stand die Messung der in-plane Leitfähigkeit auf einem elektrisch isolierenden Substrat mit Hilfe einer Zwei-Punkt-Messung im Fokus. Dazu wurden unterschiedlich dotierte Nanopartikel mit zwei verschiedenen Laserenergien (300 und 400 mJ) bearbeitet.

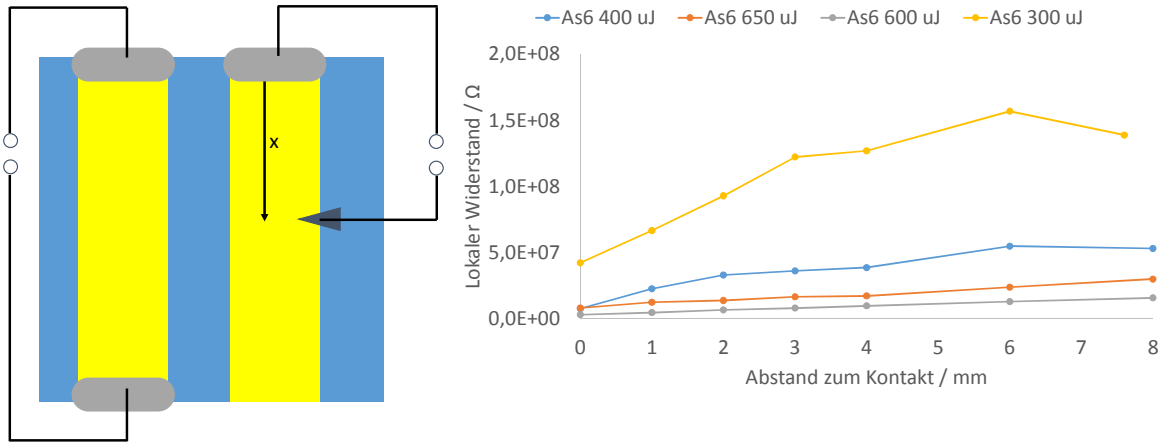


Abbildung 5-5: Schematischer Aufbau der untersuchten Proben. Links ist dazu der Messaufbau für eine makroskopische Messung dargestellt. Rechts für eine RKM Messung. Im Diagramm zeigt sich eine starke Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Laserenergie.

Um die Messungen direkt vergleichen zu können, wurden sie an gleichen Positionen durchgeführt. Dazu wurden über 5 x 2,5 µm² große Scanbereiche die arithmetischen Mittelwerte des Stroms berechnet. Mit kleineren Schwankungen steigen die Widerstandswerte mit zunehmendem Abstand zum Kontakt linear an. Das lässt auf eine homogene Schicht schließen, da sich bei inhomogenen Schichten große Schwankungen ergeben würden. Beim Vergleich zwischen makroskopischer Messung (Zwei-Punkt-Methode) und lokalen RKM Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergeben sich Abweichungen bis zu Faktor drei. Jedoch ergibt sich keine eindeutige Tendenz. Die größten Differenzen zeigten sich bei den hochleitfähigen Proben. Hier spielt bereits der Spitzenwiderstand bzw. Kontaktwiderstand eine große Rolle. Dieser wurde auf einer 300 nm dicken Goldschicht mit lokalen UI-Kennlinien bestimmt. Woraus sich über die Steigung die Widerstandswerte berechnen lassen. Diese lagen bei bereits benutzen Rastersonden im Bereich von 7kΩ, womit sich eine deutliche Beeinflussung der Messergebnisse bei hoch dotierten Proben ergeben könnte. Da bei diesen die Widerstandwerte im Bereich von 10 bis 50 kΩ liegen. Jedoch wurde bei diesen Proben ein 100 kΩ in Serie geschalten um den Strom zu begrenzen. Ein erhöhter Spitzenwiderstand würde als Fehler mit maximal 10 % einfließen. Bei den niedrig- und undotierten Proben ergibt sich allerdings eine deutlich geringere Wirkung des Spitzenwiderstands da hier die Widerstandswerte im 10^6 Ω Bereich liegen. Um hoch- und niedrigleitfähige Strompfade zu ermitteln, wurden relativ große 60 x 60 μm^2 Scans aufgenommen. Im Gegensatz zu den postulierten un-

terschiedlichen Strompfaden, konnte keine Vorzugsrichtung festgestellt werden [54].

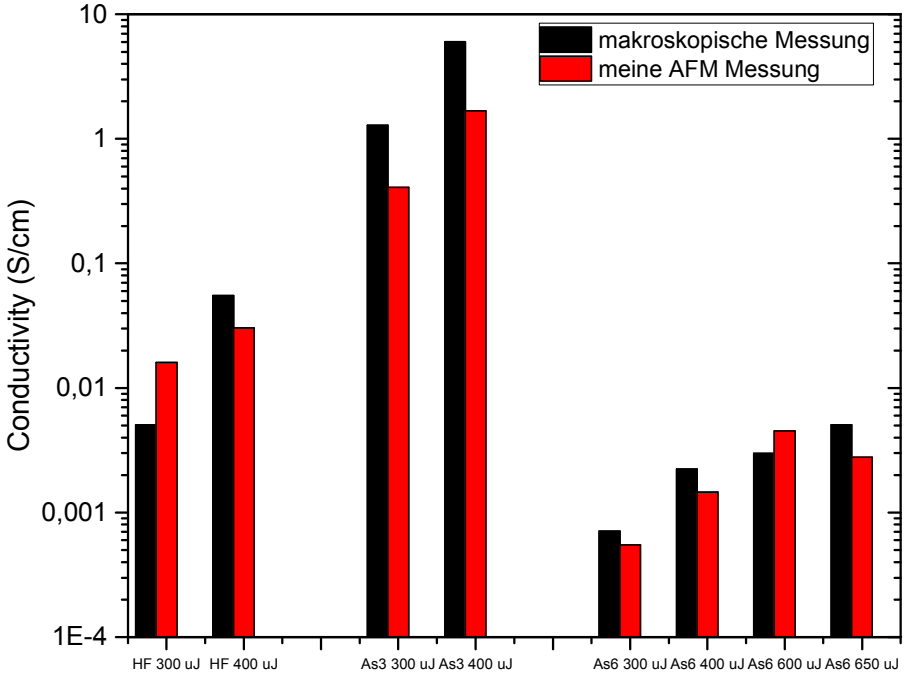


Abbildung 5-6: Vergleich zwischen makroskopischer Messung mit der Zwei-Punkt-Methode und lokalen RKM Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Werte

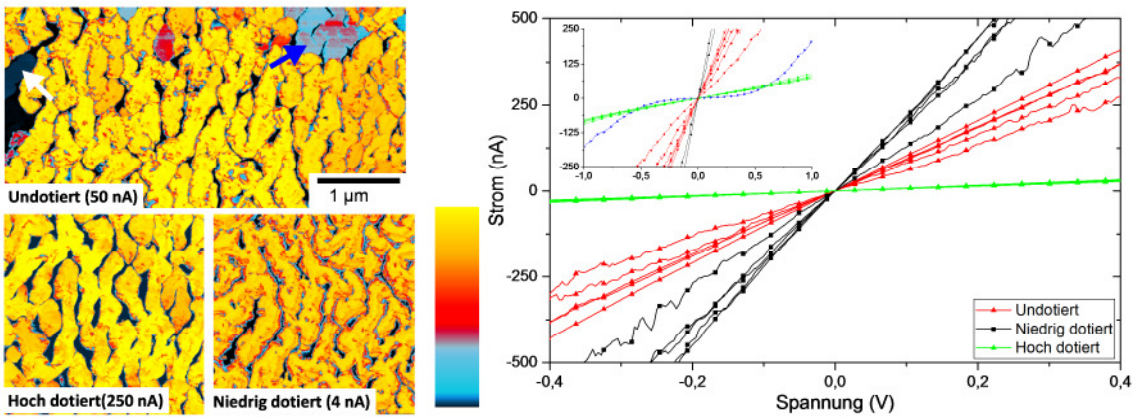


Abbildung 5-7: Strommappings verschieden dotierter (undotiert, hoch und niedrig dotiert) Proben bei 80 nN und 1 V. Eine sehr homogene Stromverteilung lässt sich bei allen drei erkennen. Bei der undotierten Probe zeigen sich jedoch Körner mit niedriger Leitfähigkeit. Lokale UI-Kennlinien zeigen ein hauptsächlich lineares Verhalten. Bei der undotierten Probe ergibt sich an Stellen mit niedriger Leitfähigkeit ein Diodenverhalten.

Zusätzlich zu den zweidimensionalen Stromverteilungen wurden noch lokale UI-Kennlinien aufgenommen. Dabei zeigte sich bei dotierten Proben hauptsächlich lineares Verhalten was

auf einen rein ohmschen Kontakt zwischen Rastersonde und Probe schließen lässt. Bei der nicht-dotierten Probe zeigen sich im Strommapping bereits schlecht leitfähige Bereiche. UI-Kennlinien an diesen Positionen weisen eine Dioden Kennlinie auf. Diese zwei Faktoren lassen auf Oxidschichten zwischen Körnern schließen, die die Leitfähigkeit deutlich herabsetzen [30,55,56].

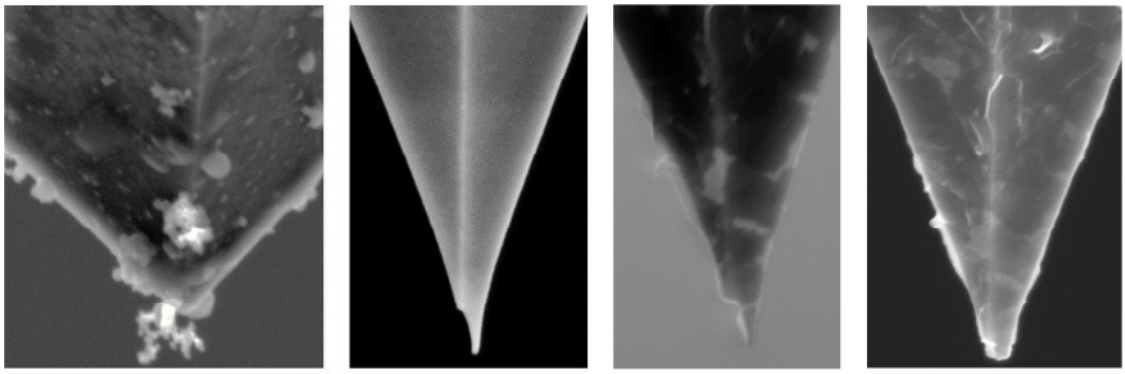


Abbildung 5-8: REM Aufnahmen von verschiedenen Rastersonden. (a) Benutzte/verunreinigte Volldiamantspitze, (b) neue PtIr-beschichtete Spitze, (c) mit Graphen beschichtete PtIr-Spitze, (d) Graphen-beschichtete Spitze nach 42 Scans.

In Zusammenarbeit mit Prof. Mario Lanza (Soochow University) wurde ein neues Verfahren zur Beschichtung von leitfähigen Spitzen mit Graphen als Alternative für dotierte Volldiamantspitzen angewandt [57]. Dabei standen mehrere Aspekte im Fokus. Eine unbehandelte Spitze kann bereits nach dem ersten Scan beschädigt sein (kein Strom messbar). Durch die Graphen-Beschichtung kann die Haltbarkeit deutlich erhöht werden. Versuche zeigten eine Haltbarkeit von über 42 Scans (5 x 2,5 µm²), dabei kann sich die Leitfähigkeit verändern jedoch in einem Rahmen der qualitative Vergleiche zwischen verschiedenen Messungen zulässt. Die Spitzenbeschichtung scheint sich teilweise sogar wieder zu verbessern, was auf einen Erholungseffekt schließen lässt. Die verwendeten Spitzen (mit PtIr-Beschichtung) besitzen zudem einen geringeren Spitzenwinkel und können somit vor allem bei den Nanopartikelschichten eine bessere Abbildung der Oberfläche darstellen. Der Spitzenradius wurde auf einem TiO_2 gemessen [21,58,59] und zeigte keine signifikante Änderung. Womit sich die Aufnahme einer Tapping Aufnahme mit einer sehr spitzen Rastersonde einsparen lässt. Um jedoch quantitative Vergleiche zwischen verschiedenen Messungen durchzuführen wurden weiterhin dotierte Volldiamantspitzen verwendet, da die Strommappings nicht so starken Schwankungen beinhalten.

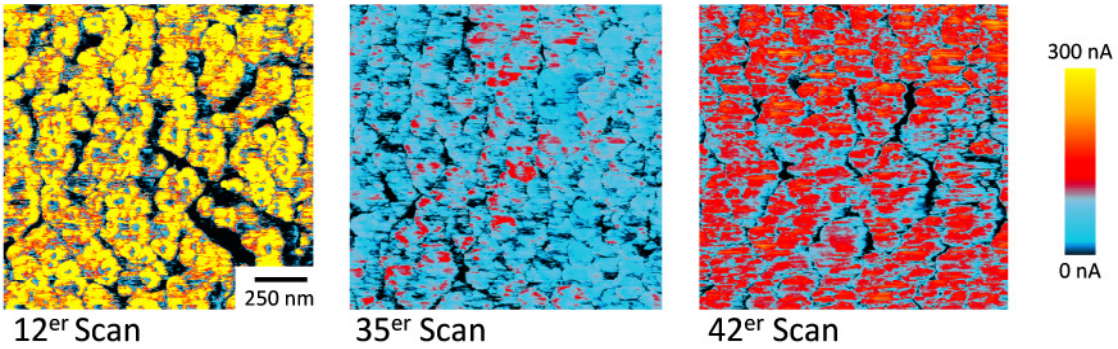


Abbildung 5-9: 2,5 x 2,5 µm² große Strommappings nach unterschiedlich vielen Scans bei 80 nN und 2 V. Scan 35 zeigt zwar eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit der Spitze als Scan 12, jedoch hat sich die Leitfähigkeit im Vergleich zu Scan 42 deutlich erhöht. Was auf einen Erholungseffekt der Graphen-Beschichtung schließen lässt.

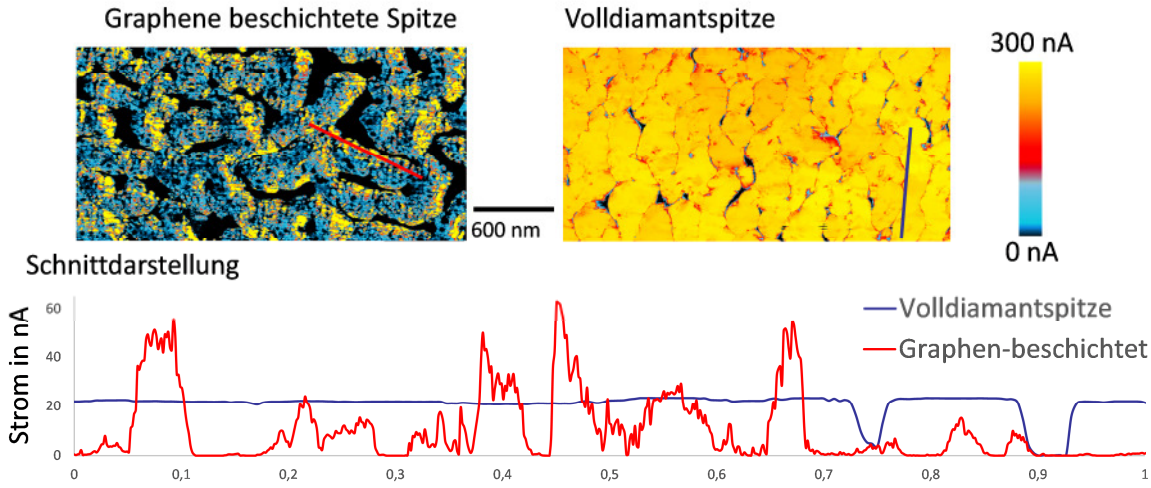


Abbildung 5-10: Vergleich von Strommappings mit unterschiedlichen Spitzen, Graphen-beschichtete Spitze und Volldiamantspitze. Schnittdarstellung an zwei beliebigen Positionen. Der Stromfluss ist bei der Volldiamantspitze sehr homogen verteilt wohingegen die Graphen-beschichtete Spitze sehr starke Schwankungen zeigt.

Im Rahmen einer kooperativen Masterarbeit wurde der Einfluss von laser-induzierten Photoströmen bei dünnen Oxid- und Halbleiterschichten ermittelt. Um die Rastersonde mit einer konstanten Kraft über die Probenoberfläche zu bewegen, wird ein Laser benötigt um die kleinen Änderungen des Auslegers zu detektieren. Dieser Laserspot wird hauptsächlich auf den Aufleger ausgerichtet. Jedoch trifft ein Teil des Lichts auf die Probenoberfläche, und durch den äußeren Photoeffekt werden Ladungen erzeugt. Diese fließen über die leitfähige Rastersonde ab, wenn sie nicht schnell genug rekombinieren können. Dieser Strom kann bei kleinen Spannungen (null bis wenige mV) das Messergebnis bereits dominieren. Bei den verwendeten Nanopartikelschichten kann dieser Effekt vermieden werden, indem man entweder eine negative Spannung an die Spitze oder Spannungen größer 100 mV anlegt. Die

Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht [60].

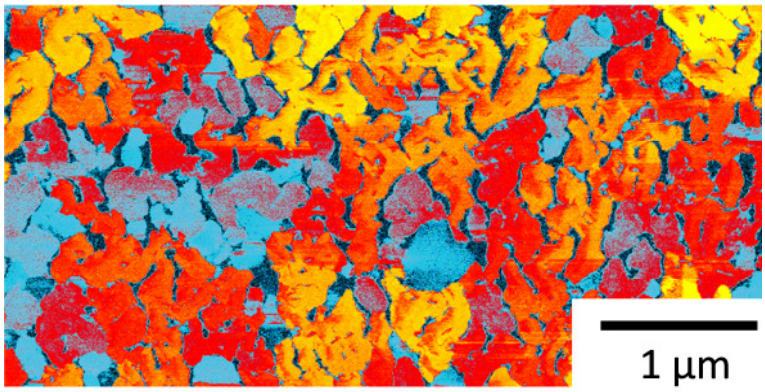


Abbildung 5-11: Strommapping bei einer angelegten Spannung von 0 V. Durch den äußeren Photoeffekt erzeugte Ladungen können in den weniger leitfähigen Körnern langsamer rekombinieren und fließen dann über die höher leitfähige Spitze ab.

5.2.5 Ergänzende Analysemethoden

5.2.5.1 REM Untersuchungen

Um den Herstellungsprozess zu optimieren, muss der Einfluss von Fertigungsparametern auf Struktur und Eigenschaften der Schichten untersucht werden. Um beispielsweise den Einfluss der Laserenergie zu ermitteln, wurden Nanopartikel auf verschiedene Substrate (Saphir, Polyimid) aufgebracht und mit unterschiedlichen Laserenergien gesintert. Die so erzeugten Nanostrukturen wurden anschließendim REM untersucht. Hier zeigte sich, dass die Strukturgröße und Mäanderbreite mit steigender Laserenergie zunächst zunimmt, bis bei einer bestimmten Laserenergie eine maximale Strukturgröße erreicht wird.

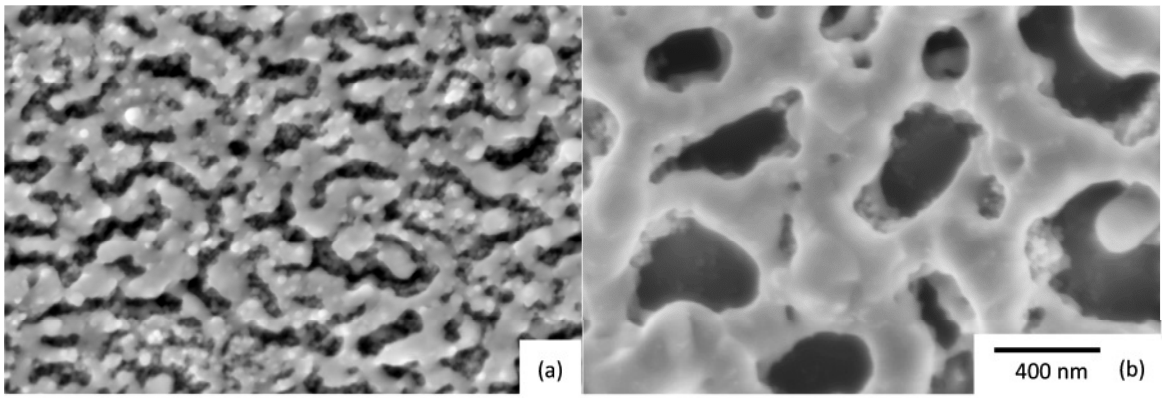


Abbildung 5-12: REM Abbildung von zwei Nanostrukturen hergestellt mit unterschiedlichen Laserenergien von 0,5 mJ (a) und 0,85 mJ (b). Bei niedriger Laserenergie bleiben ungesinterte Nanopartikel in der Struktur vorhanden. Bei größerer Laserenergie werden alle Nanopartikel in die Nanostruktur eingebaut, was sich auch in einer größeren Strukturgröße widerspiegelt.

Sobald diese Laserenergie überschritten wird, bildet sich keine zusammenhängende Struktur aus. Vielmehr entstehen isolierte sphärische Gebilde bzw. wurmartige Strukturen siehe Abbildung 5-13. Bei niedrigen Laserenergien hingegen sind ungesinterte Nanopartikel in der Mäanderstruktur zu beobachten. Relativ ähnlich dazu verhielten sich Strukturen bei der die Nanopartikel mit dem Inkjet Verfahren auf einen Kunststoffträger gedruckt wurden. Die Bedeckung war bei fast allen Proben sehr unterschiedlich und es konnte eine starke Entnetzung festgestellt werden.

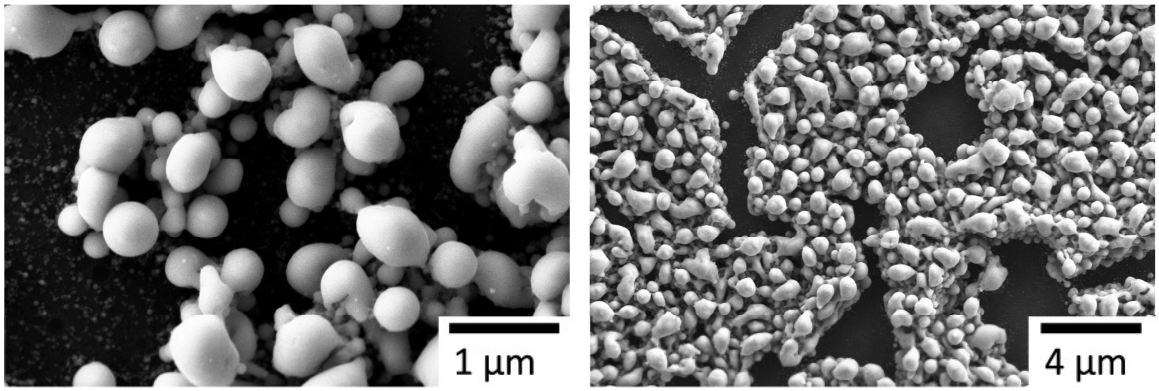
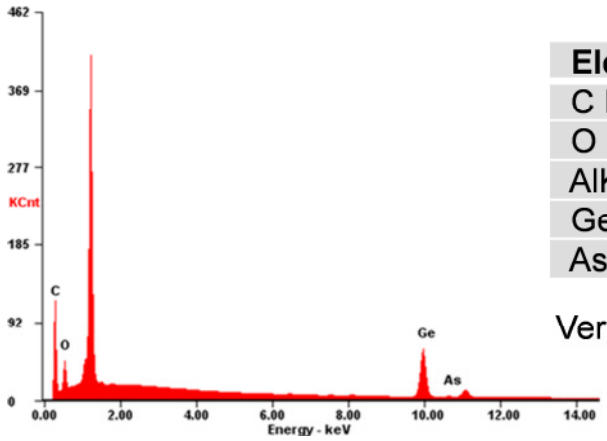


Abbildung 5-13: REM Abbildung von zwei Nanostrukturen bei der die Nanopartikel mit Inkjet Verfahren auf einen Kunststoffträger gedruckt wurden. Bei fast allen Proben konnte eine starke Entnetzung festgestellt

Auf unterschiedlich stark dotierten Germanium Nanopartikelschichten wurde die Arsen-Dotierung mit EDX bestimmt. Bedingt durch die hohe Eindringtiefe der Primärelektronen (20 kV) und die geringe Schichtdicke (<300 nm) dominieren im Röntgenspektrum die Substrateigenschaften (Polyimid Kohlenstoff C). Trotzdem lässt sich durch eine relative Gewichtung der Röntgensignale von Germanium und Arsen die Dotierstoffkonzentration in der Nanopartikelschicht abschätzen.



Element	Wt %	At %
C K	61.70	82.93
O K	10.68	10.78
AlK	00.39	00.23
GeK	26.80	05.96
AsK	00.43	00.09

$$\text{Verhältnis} = \frac{0.09}{5.96} = 0.0151$$

Abbildung 5-14: EDX Spektrum einer Germanium-Nanostruktur auf einem Polyimid Substrat. Durch das Verhältnis von GeK und AsK lässt sich die Dotierung bestimmen.

Bei der Strukturanalyse der Nanopartikelschicht mit EBSD wurden nicht dotierte Proben untersucht. Durch die Einbringung einer Dotierung könnten sich an der Oberfläche Nebenpro-

dukte wie GeAs oder GeP bilden. Diese würden zusätzliche Störungen der Germanium Gitterstruktur hervorrufen. Der bisherige Stand dieser Messungen lässt erkennen, dass die Bestimmung der Kornorientierung bzw. Korngrößen möglich ist. Dies zeigen vor allem Messungen an Proben mit großen Mäanderstrukturen welche keine native Oxidschicht aufweisen. Jedoch gibt es immer noch relativ große Bereiche, die kein eindeutiges Kikuchi-Muster erzeugen, welche für die Orientierungsbestimmung erforderlich sind. Die Vermutung liegt hier nahe, dass die Nanostruktur zu rau ist und sich dadurch Muster überlagern. Des Weiteren besitzen die Nanopartikel vor dem Sintern noch eine dünne amorphe Oberfläche und auch durch das Sintern können sich amorphe Bereiche bilden.

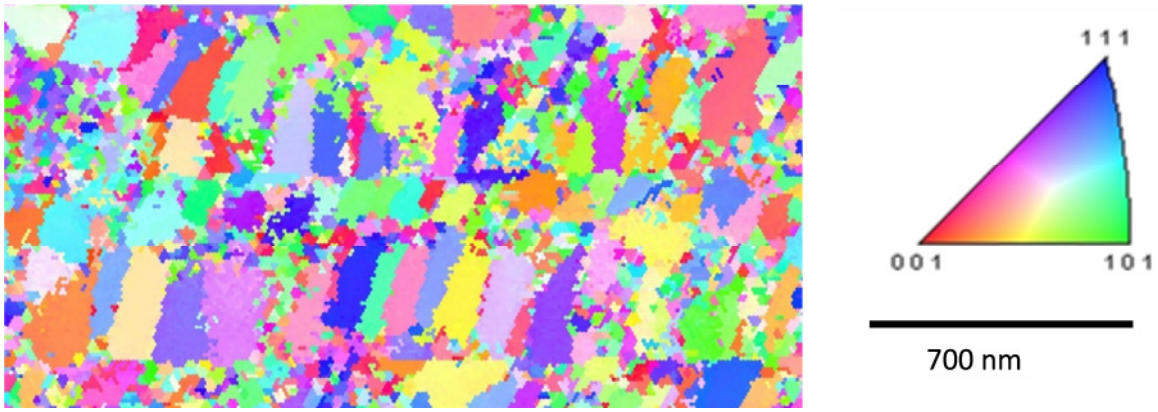


Abbildung 5-15: EBSD Abbildung einer Germanium-Nanostruktur. Die unterschiedlichen Farben entsprechen unterschiedlichen Kristallorientierungen.

5.2.5.2 Ionen-Strahl-Ätzen

Um das Ergebnis zu verbessern, wurde versucht, mit Ionen-Strahl-Ätzen die obersten Atomlagen der Nanopartikelschicht abzutragen. Dies führte bis jetzt aber noch nicht zum gewünschten Ergebnis und ist vermutlich auf eine lokale Aufheizung und Amorphisierung der Schichtoberfläche selbst bei geringen Ionenenergien zurückzuführen. Die besten Ergebnisse konnte dabei im Rahmen einer Masterarbeit erreicht werden, die am WiWeb Erding durchgeführt wurde. Die Behandlung mit 5 kV Ionen erzielte dabei einen geplanten Abtrag von dünnen Schichten. Die Probe wurde dabei jeweils zwei Minuten geätzt und dann im REM untersucht. Es erfolgten so viele Ätzschritte, bis keine Nanopartikelschichten mehr auf dem Träger zu finden waren.

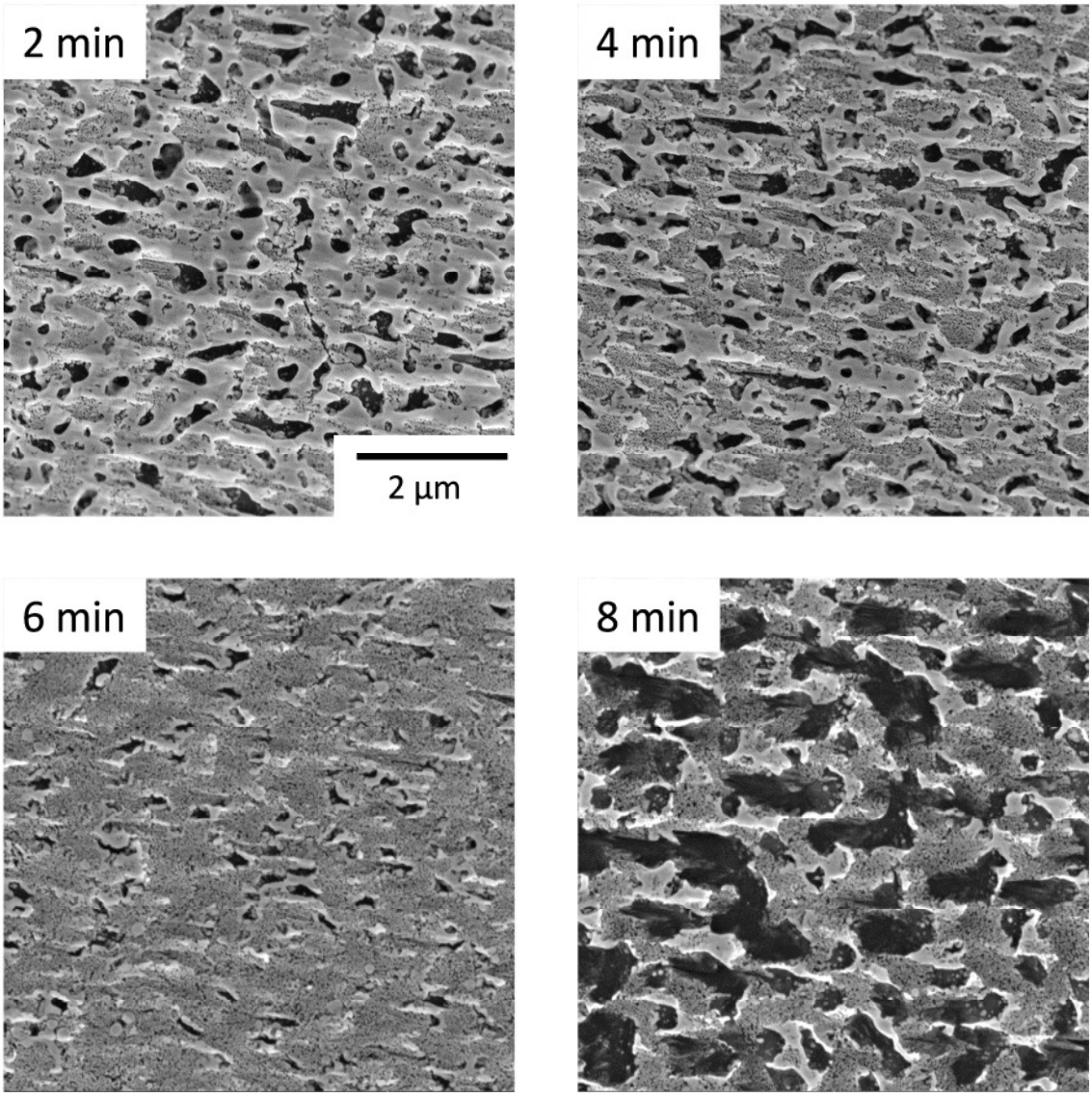


Abbildung 5-16: Schrittweiser Abtrag durch eine Ionenmühle. Je mehr Material abgetragen wurde, desto mehr zeigt sich die Nanopartikelstruktur. Porösere Bereiche weisen einen höheren Abtrag auf.

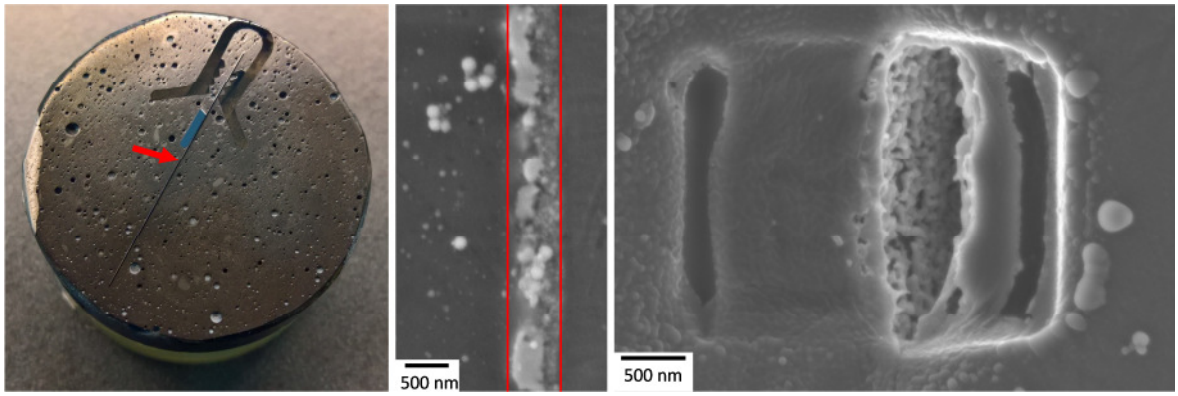


Abbildung 5-17: Eingebettete Probe (Trägerfolie mit Nanopartikeln mit rotem Pfeil markiert) und REM Aufnahme mit einer gemessenen Schichtdicke von ca. 300 nm. In der REM Aufnahme nach dem EDX Mapping ist eindeutig der Materialabtrag im Bereich des Einbettmittels zu sehen.

Bei einem anderen Versuch wurden Proben in Epoxidharz eingebettet, mechanisch poliert und mit dem Ionenstrahl geätzt. Bei einer anschließenden REM Untersuchung konnte die Schichtdicke der Nanopartikelschicht auf ca. 300 nm abgeschätzt werden. Die Schicht konnte mit einem EDX Mapping eindeutig als Germanium identifiziert werden. Nach der Aufnahme des Mappings wurde aber sichtbar, dass sich die Einbettmasse zu stark erwärmte und sich auflöste. Durch diesen starken Materialabtrag wurde auf weitere Untersuchungen von eingebetteten Proben verzichtet.

5.2.5.3 Schichtdickenbestimmung

Um die elektrische Leitfähigkeit einer Schicht zu bestimmen, müssen die geometrischen Abmessungen bekannt sein. Länge und Breite lassen sich mit einem Lichtmikroskop relativ leicht bestimmen, da sich diese Werte im mm Bereich befinden.

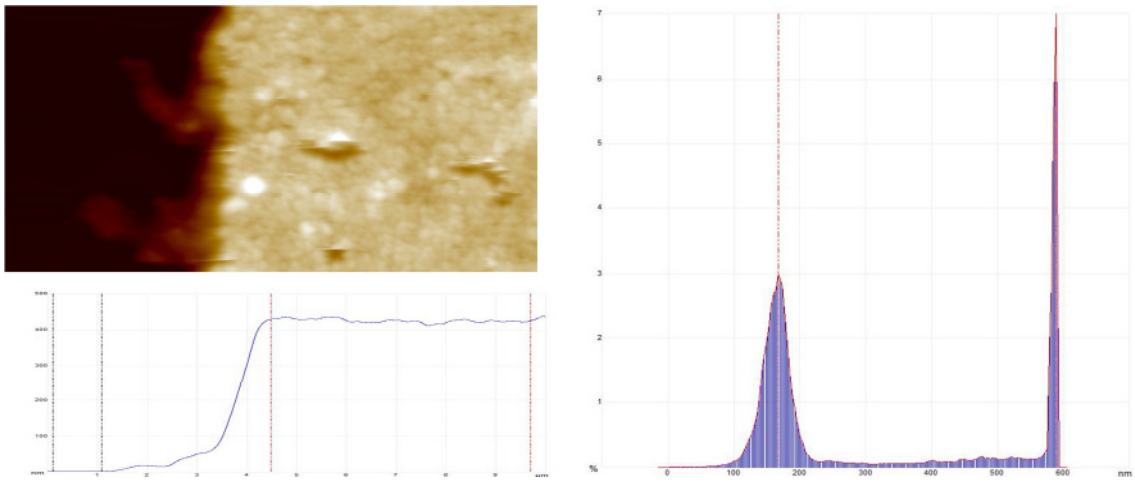


Abbildung 5-18: Topographie Aufnahme der Kante an der die Stufenhöhe gemessen wurde. Schnittdarstellung mit den eingetragen Schiebereglern. Histogramm der Topographie, der Abstand zwischen den Maxima repräsentiert die Schichtdicke.

Bei der Schichtdickenmessung wird es aufwendiger, da die vermessenen Schichten Dicken von weniger als 10 µm aufweisen. Die Nanopartikelschichten wurden bei den meisten der untersuchten Proben auf Saphirsubstrate aufgebracht. Aufgrund der mechanischen Eigenschaften von Saphir kann mit einer Pinzette ein feiner Kratzer in die Nanopartikelschicht geritzt werden ohne die Saphiroberfläche zu beschädigen. An der Kante des Kratzers kann die Schichtdicke mit geringem Aufwand aus der Stufenhöhe bestimmt werden. Hierfür wird eine Topographieaufnahme mittels RKM wie in Abbildung 5-18 dargestellt durchgeführt. Anschließend kann entweder ein Schnitt über die Kante gelegt werden um dann die Differenz zwischen zwei Bereichen zu bestimmen. Eine andere Möglichkeit arbeitet mit der Bestimmung über ein Histogramm, dazu wird Distanz zwischen den Maxima bestimmt.

Die dünnen Polymerschichten bzw. Silberschichten befanden sich auf einem Polyimidträger. Bei diesen kann kein Kratzer erzeugt werden, der nicht auch den Träger beschädigt. Durch den Druckvorgang sind zudem die Ränder relativ breit und meistens nicht klar definiert. Hier konnten zwar Messwerte mit dem RKM bestimmt werden. Es bleibt jedoch unklar, ob sich die Schichtdicke noch ändert, wenn man noch weiter vom Rand entfernt messen könnte. Folglich wurde eine optische Bestimmung der Schichtdicke mit einem konfokalen Laserscanning-Mikroskop durchgeführt. Dabei werden Bilder der Oberfläche an verschiedenen Positionen aufgenommen und daraus ein scharfes Bild zusammengesetzt. Die Höheninformationen kann dann für jeden Pixel ausgewertet werden und z. B. auch ein Schnitt über eine Kante gelegt werden. Die Schichtdicken konnten damit teilweise bestimmt werden. Für die Silberschicht ergaben sich hier sehr gute Ergebnisse, da das Druckverfahren eine scharfe Kante erzeugt und auch der weitere Verlauf relativ geradlinig ist. Bei der Dickenmessung der Polymerschichten ergaben sich aufgrund der breiten Ränder keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die Schichtdicke könnte man auch mit dem RKM bestimmen, jedoch ist der maximale Verfahrweg in z-Richtung auf 10 µm limitiert. Wie in Abbildung 5-19 zu sehen ist, gibt es auch Bereiche die höher sind als 10 µm, die zu sehr starken Beschädigungen der Rastersonde führen.

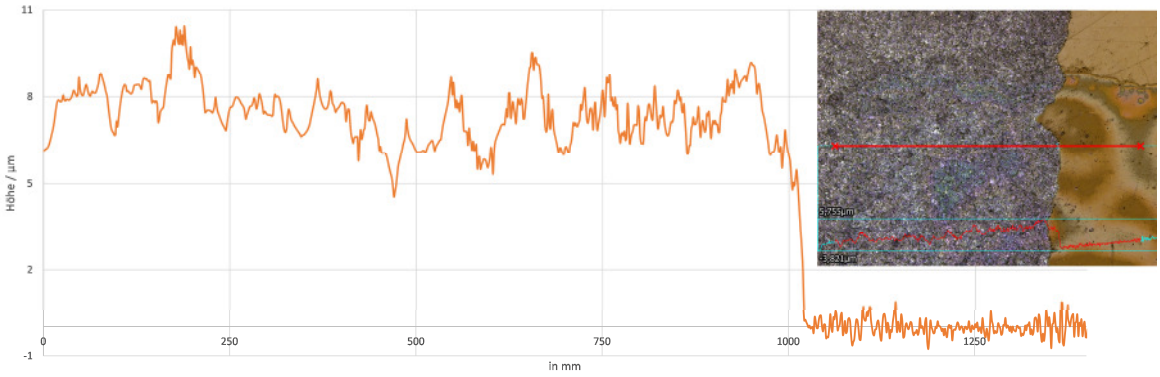


Abbildung 5-19: Schnittdarstellung und Lasermikroskopie Aufnahme bei einer gedruckten Silberschicht.

6 Fortschritte anderer auf diesem Gebiet

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von mesoporösen Germanium Strukturen sowie der Bestimmung der Struktur (EBSD) von mesoporösen Strukturen und den Einsatz von Graphen-beschichteten Rastersonden gibt es bisher keine publizierten Ergebnisse.

7 Öffentlichkeitsarbeit

Im Rahmen des Projekts ist bis jetzt eine Veröffentlichung erschienen. Diese behandelt den Einfluss von laser-induzierten Photoströmen bei dünnen Oxid- und Halbleiterschichten und wurde im Journal *Review of Scientific Instruments* veröffentlicht [60]. Ein weiterer Beitrag ist bereits weit fortgeschritten und wird 2016 im Wiley-VCH Verlag erscheinen. Der Buchtitel lautet *Conductive Atomic Force Microscopy. Applications in Nanomaterials* und in Kapitel 3 „Fundamentals of CAFM Operation Modes“ werden die grundlegenden Operationsmodi, die Spitze/Oberfläche-Interaktion, und ausgewählte Beispiele im Bereich CAFM diskutiert [61].

Ergebnisse wurden auf nationalen und internationalen Konferenzen vorgestellt. Im Rahmen der Applied Research Conference (Nürnberg) des M-APR Studiengangs stellte eine Studentin ihre Vorarbeiten bei einer Präsentation mit dem Titel „Analysis of SAM layers and nanostructured thermoelectric materials with Atomic Force Microscopy“ vor [62]. Die zu diesem Zeitpunkt erzielten Ergebnisse wurden am 27. Februar 2015 bei einer Fachtagung am Wissenschaftszentrum Straubing einem breiteren Publikum präsentiert. Dabei ergab sich auch die Möglichkeit sich mit interessierten Teilnehmern auszutauschen und die präsentierten Ergebnisse zu diskutieren. Im Oktober 2015 stellte Professor Benstetter auf der ENEFM (Türkei) in einem invited talk „A review of physical characterization methods for nanostructured thermoelectric materials“ die Verwendbarkeit von RKM- und REM-Analysen zur Optimierung von nanostrukturierten Materialien vor [63]. Zusätzlich präsentierte eine Studentin im Masterstudiengang die Resultate ihrer CAFM Untersuchungen „Atomic Force Microscopy analysis of laser-sintered Germanium nanoparticles for thermoelectric applications“ mit einem Poster [64].

Im Jahr 2016 wurde ein Poster mit Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von Nanopartikelschichten „Nanoscale electrical conductivity of laser-sintered Ge nanoparticle layers“ auf der ThinFilms2016 (Singapur) präsentiert [65]. Auf der nanoFIS 2016 (Graz) wurden verschiedene Ergebnisse zum Thema zweidimensionale Leitfähigkeitsverteilung und Korngrößenverteilung von Nanopartikelschichten mit einem Poster „Nanoscale characterization of laser-sintered Ge nanoparticle layers“ vorgestellt [66].

8 Zusammenfassung

Thermogeneratoren sind zur Energiekonvertierung geeignet, da z. B. die Restwärme (von elektrischen Generatoren, Verbrennungsmotoren etc.) in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Ein geeignetes Material sollte neben einem hohen Seebeck-Koeffizienten eine hohe elektrische und eine niedrige thermische Leitfähigkeit aufweisen. Durch Nanostrukturierung besteht die Möglichkeit, dass sich elektrische und thermische Eigenschaften teilweise

unabhängig voneinander modifizieren lassen. Des Weiteren zeigen dünne Schichten Abweichungen der thermischen Leitfähigkeit im Vergleich zu Bulkstrukturen des gleichen Materials. Für eine systematische Optimierung von Thermogeneratoren ist deshalb die genaue Kenntnis der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit von dünnen und nanostrukturierten Schichten ausschlaggebend. Ziel des Projekts war die messtechnische Ermittlung von elektrischen und thermischen Materialeigenschaften von Schichtsystemen und strukturierten Bereichen durch Kombination von Raster-Sonden-basierten Verfahren und makroskopischen Messmethoden. Dabei besteht prinzipiell die Möglichkeit, Schichteigenschaften integrierend, d. h. über größere zusammenhängende Bereiche mittelnd, zu bestimmen. Bei diesen sogenannten makroskopischen Messverfahren kann beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit eines Leiterstreifens mit Hilfe der Vier-Punkt-Messung bestimmt werden. Die Wärmeleitfähigkeit eines Volumenmaterials oder einer Schicht lässt sich mit der 3-Omega-Methode ermitteln. Um jedoch Einflüsse des Schichtherstellungsverfahrens und damit einhergehenden Änderungen des mesoskopischen Schichtgefüges auf die elektrischen und thermischen Schichteigenschaften lokal zu untersuchen, müssen mikroskopische Messverfahren eingesetzt werden. Sie standen im Fokus dieser Arbeit. Unterschiedliche Verfahren der Rasterkraftmikroskopie sowie der Rasterelektronenmikroskopie wurden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die Charakterisierung von Materialsystemen für Thermogeneratoren evaluiert, angepasst und optimiert.

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie konnte die Topographie des nach Lasersinterung der Nanopartikeln entstandenen mesoskopischen Gefüges ermittelt werden. Insbesondere durch die Bestimmung der zweidimensionalen Stromverteilung bei Abtastung der Strukturen mit elektrisch leitfähigen Rastersonden, wie sie bei der Conductive AFM (CAFM) Methodik verwendet werden, konnten starke Schwankungen auf der Mikro- und Nanometerskala beobachtet werden. Es zeigte sich ein starker Einfluss der Strukturgröße auf die elektrische Leitfähigkeit. Diese wurde quantitativ bestimmt. Um den Einfluss der leitfähigen Spitzen auf die Messergebnisse zu untersuchen, wurden neben kommerziell verfügbaren dotierten Volldiamantspitzen Rastersonden mit Graphen beschichtet und eingesetzt. Im Vergleich zu den dotierten Volldiamantspitzen zeigten sie eine erhöhte Haltbarkeit und eine vergleichbare zweidimensionale Stromverteilung. Jedoch unterliegt die quantitative Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit großen Schwankungen.

Neben den Verfahren der Rasterkraftmikroskopie wurden elektronenstrahlbasierte Analysemethoden eingesetzt. Mit Hilfe der Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) konnte die Größenverteilung der Nanopartikel bestimmt werden; mit der Elektronenrückstreubeugung (EBSD) die Korngrößenverteilung sowie die kristallographische Orientierung der Körner. Es zeigte sich, dass die Korngrößen weitgehend unabhängig von der mesoskopischen Struktur des Gefüges sind, die wiederum durch Variationen der Laserenergie während des Sinterprozesses beeinflusst wird, was wiederum sehr gut für Thermogeneratoren ist. Um die Gefügestruktur auch für oberflächenferne Schichten zu analysieren und die Eindringtiefe der Laserstrahlung während des Sinterprozesses abzuschätzen, wurden die Schichten sukzessive durch einen Ionenstrahl Ionen-Zerstäuben (Ion-Milling) abgetragen. Die Nanostruktur sowie die Kristallorientierung konnten dann in ursprünglich von der Oberfläche entfernten Bereichen ermittelt werden. Eine Vorzugsorientierung war dabei nicht zu erkennen. Unter Einsatz der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wurden zudem die

Dotierstoffkonzentrationen der Nanopartikel evaluiert. Diese blieb auch über größere Scanbereiche konstant.

Die mikroskopischen Verfahren zur Analyse von nanostrukturierten Oberflächen stehen zur Verfügung und können damit bei der weiteren Optimierung von Materialsystem z. B. für Thermogeneratoren eingesetzt werden.

9 Referenzen

[1] 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, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 193121.
[2] J. Alvarez-Quintana, J. Rodríguez-Viejo, Sensors and Actuators A: Physical 142 (2008) 232–236.
[3] H.-C. Chien, D.-J. Yao, M.-J. Huang, T.-Y. Chang, Rev. Sci. Instrum. 79 (2008) 54902.
[4] T.-Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, U. Sennhauser, Nano Lett. 6 (2006) 1589–1593.
[5] J. Kimling, S. Martens, K. Nielsch, Rev Sci Instrum 82 (2011) 74903.
[6] L. Lu, W. Yi, D.L. Zhang, Rev. Sci. Instrum. 72 (2001) 2996.
[7] C. Dames, G. Chen, Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 124902.
[8] C.E. Raudzis, F. Schatz, D. Wharam, J. Appl. Phys. 93 (2003) 6050.
[9] D.G. Cahill, T.H. Allen, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 309.
[10] D.G. Cahill, K. Goodson, A. Majumdar, J. Heat Transfer 124 (2002) 223.
[11] C.E. Raudzis, Anwendung und Erweiterung der 3-w-Methode zur Charakterisierung komplexer Mehrschichtsysteme in der Mikrosystemtechnik, Der Andere Verlag, Tönning, Lübeck, Marburg, 2007.
[12] D. Kojda, R. Mitdank, M. Handwerg, A. Mogilatenko, M. Albrecht, Z. Wang, J. Ruhhammer, M. Kroener, P. Woias, S.F. Fischer, Phys. Rev. B 91 (2015) 125707.
[13] D. Kojda, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch, S.F. Fischer, Semicond. Sci. Technol. 29 (2014) 124006.
[14] G. Li, D. Liang, R.L.J. Qiu, X.P.A. Gao, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 43104.
[15] Z. Wang, S.S. Adhikari, M. Kroener, D. Kojda, R. Mitdank, S.F. Fischer, W. Toellner, K. Nielsch, P. Woias, Electrical conductivity and Seebeck coefficient measurements of single nanowires by utilizing a microfabricated thermoelectric nanowire characterization platform: January 20-24, 2013, Taipei International Convention Center, Taipei, Taiwan, IEEE, Piscataway, N.J., 2013.
[16] Z.L. Wang, D.W. Tang, W.G. Zhang, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 4686–4690.
[17] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, Surface Science Reports 59 (2005) 1–152.
[18] T.G. Lenihan, A.P. Malshe, W.D. Brown, L.W. Schaper, Thin Solid Films 270 (1995) 356–361.
[19] O. Payton, A.R. Champneys, M.E. Homer, L. Picco, M.J. Miles, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 467 (2011) 1801–1822.
[20] Y. Song, B. Bhushan, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 225012.
[21] G. Bao, Talanta 45 (1998) 751–757.
[22] Carpick, Ogletree, Salmeron, Journal of colloid and interface science 211 (1999) 395–400.

[23] S.M. Cook, K.M. Lang, K.M. Chynoweth, M. Wigton, R.W. Simmonds, T.E. Schäffer, Nanotechnology 17 (2006) 2135–2145.
[24] C.T. Gibson, D.J. Johnson, C. Anderson, C. Abell, T. Rayment, Rev. Sci. Instrum. 75 (2004) 565.
[25] C.P. Green, H. Lioe, J.P. Cleveland, R. Proksch, P. Mulvaney, J.E. Sader, Rev. Sci. Instrum. 75 (2004) 1988.
[26] J.E. Sader, Chon, James W. M., P. Mulvaney, Rev. Sci. Instrum. 70 (1999) 3967.
[27] J.E. Sader, J.A. Sanelli, B.D. Adamson, J.P. Monty, X. Wei, S.A. Crawford, J.R. Friend, I. Marusic, P. Mulvaney, E.J. Bieske, Rev. Sci. Instrum. 83 (2012) 103705.
[28] A. Schulze, A.S. Verhulst, A. Nazir, T. Hantschel, P. Eyben, W. Vandervorst, J. Appl. Phys. 113 (2013) 114310.
[29] U. Celano, T. Hantschel, G. Giammaria, R.C. Chintala, T. Conard, H. Bender, W. Vandervorst, J. Appl. Phys. 117 (2015) 214305.
[30] K. Gacem, A. El Hdiy, M. Troyon, I. Berbezier, A. Ronda, Nanotechnology 21 (2010) 65706.
[31] S. Desbief, N. Hergué, O. Douhéret, M. Surin, P. Dubois, Y. Geerts, R. Lazzaroni, P. Leclère, Nanoscale 4 (2012) 2705–2712.
[32] M.E. Dokukin, I. Sokolov, Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids 28 (2012) 16060–16071.
[33] A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, S. Hild, O. Marti, Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 1333–1338.
[34] B. Bhushan, A.V. Goldade, Wear 244 (2000) 104–117.
[35] J. Abad, A. Urbina, J. Colchero, European Polymer Journal 49 (2013) 2092–2100.
[36] W. Frammelsberger, G. Benstetter, J. Kiely, R. Stamp, Applied Surface Science 253 (2007) 3615–3626.
[37] R. Berger, A.L. Domanski, S.A. Weber, European Polymer Journal 49 (2013) 1907–1915.
[38] U. Celano, R.C. Chintala, C. Adelmann, O. Richard, W. Vandervorst, Microelectronic Engineering 109 (2013) 318–321.
[39] A. Hofer, G. Benstetter, R. Biberger, C. Leirer, G. Brüderl, Thin Solid Films 544 (2013) 139–143.
[40] A. Hofer, R. Biberger, G. Benstetter, B. Wilke, H. Göbel, Microelectronics Reliability 53 (2013) 1430–1433.
[41] Y. Kutes, Y. Zhou, J.L. Bosse, J. Steffes, N.P. Padture, B.D. Huey, Nano letters (2016).
[42] X. Liu, L. Jia, G. Fan, J. Gou, S.F. Liu, B. Yan, Solar Energy Materials and Solar Cells 147 (2016) 225–234.
[43] T. Clarysse, D. VANHAEREN, I. HOFLIJK, W. Vandervorst, Materials Science and Engineering: R: Reports 47 (2004) 123–206.
[44] T. Hantschel, C. Demeulemeester, P. Eyben, V. Schulz, O. Richard, H. Bender, W. Vandervorst, Phys. Status Solidi (a) 206 (2009) 2077–2081.
[45] J.-i. Jang, M.J. Lance, S. Wen, G.M. Pharr, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 131907.
[46] D.J. Oliver, J.E. Bradby, J.S. Williams, M.V. Swain, P. Munroe, J. Appl. Phys. 101 (2007) 43524.
[47] G.M. Pharr, W.C. Oliver, R.F. Cook, P.D. Kirchner, M.C. Kroll, T.R. Dinger, D.R. Clarke, J. Mater. Res. 7 (1992) 961–972.
[48] D. Chen, J.-C. Kuo, W.-T. Wu, Ultramicroscopy 111 (2011) 1488–1494.

[49] P.W. Trimby, Y. Cao, Z. Chen, S. Han, K.J. Hemker, J. Lian, X. Liao, P. Rottmann, S. Samudrala, J. Sun, J.T. Wang, J. Wheeler, J.M. Cairney, Acta Materialia 62 (2014) 69–80.
[50] Mastura Shafinaz Zainal Abidin, Ryo Matsumura, Mohammad Anisuzzaman Jong-Hyeok Park, Shunpei Muta, Mohamad Rusop Mahmood, Taizoh Sadoh and Abdul Manaf Hashim.
[51] R. Baier, C. Leendertz, D. Abou-Ras, M.C. Lux-Steiner, S. Sadewasser, Solar Energy Materials and Solar Cells 130 (2014) 124–131.
[52] N. Gaillard, D. Mariolle, F. Bertin, M. Gros-Jean, M. Proust, A. Bsiesy, A. Bajolet, S. Chhun, M. Djebbouri, Microelectronic Engineering 83 (2006) 2169–2174.
[53] G.N. Derry, M.E. Kern, E.H. Worth, J. Vac. Sci. Technol. A 33 (2015) 60801.
[54] 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, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 231907.
[55] D. Schmeisser, R.D. Schnell, A. Bogen, F.J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren, J.F. Morar, Surface Science 172 (1986) 455–465.
[56] J. Sládková, Czech J Phys 18 (1968) 801–806.
[57] F. Hui, P. Vajha, Y. Shi, Y. Ji, H. Duan, A. Padovani, L. Larcher, X.R. Li, J.J. Xu, M. Lanza, Nanoscale (2016).
[58] E.E. Flater, G.E. Zacharakis-Jutz, B.G. Dumba, I.A. White, C.A. Clifford, Ultramicroscopy 146 (2014) 130–143.
[59] J.S. Villarrubia, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 102 (1997) 425.
[60] Y. Ji, F. Hui, Y. Shi, V. Iglesias, D. Lewis, J. Niu, S. Long, M. Liu, A. Hofer, W. Frammelsberger, G. Benstetter, A. Scheuermann, P.C. McIntyre, M. Lanza, Rev. Sci. Instrum. 87 (2016) 83703.
[61] G. Benstetter, A. Hofer, D. Liu, W. Frammelsberger, M. Lanza, „Chapter 3: Fundamentals of CAFM Operation Modes“, „Conductive Atomic Force Microscopy. Applications in Nanomaterials“, Wiley VCH (eingereicht, Revision durchgeführt, Wartezustand)

Vorträge

[62] K. Schiebl, „Analysis of SAM layers and nanostructured thermoelectric materials with Atomic Force Microscopy“, Applied Research Conference, Nürnberg
[63] G. Benstetter, A. Hofer, A. Greppmair, M. S. Brandt, invited talk: “A review of physical charac-terization methods for nanostructured thermoelectric materials”, 3rd International Congress on Energy Efficiency and energy Related Materials, (ENEFM), Oludeniz, Türkei
[64] K. Schiebl, A. Hofer, G. Benstetter, “Atomic Force Microscopy analysis of laser-sintered Germanium nanoparticles for thermoelectric applications”, 3rd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, (ENEFM), Oludeniz, Türkei
[65] G. Benstetter, A. Hofer, T. Berthold, A. Greppmair, M. S. Brandt, „Nanoscale characterization of laser-sintered Ge nanoparticle layers“, nanoFIS 2016 - Functional Integrated nano Systems, Graz, Austria
[66] G. Benstetter, A. Hofer, T. Berthold, A. Greppmair, M. S. Brandt „Nanoscale electrical conductivity of laser-sintered Ge nanoparticle layers“, The 8th International Conference On Technological Advances Of Thin Films and Surface Coatings, Singapur