

# Ternäre und multinäre Metallchalkogenide aus der Gasphase

## Bachelorarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Bachelors of Science  
-B. Sc.-

Fakultät für Chemie  
Anorganische Chemie  
Universität Duisburg – Essen

Vorgelegt von  
Konstantin Bomm

Essen, Dezember 2017

---

Gutachter:

Prof. Dr. Stephan Schulz

Prof. Dr. Roland Schmechel

Tag der Abgabe: 04.12.2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2017 bis Dezember 2017 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

# Versicherung an Eides statt

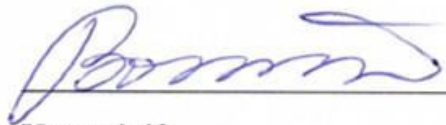
Ich versichere an Eides statt durch meine unterstehende Unterschrift,

- dass ich die vorliegende Arbeit mit Ausnahme der Anleitung durch die Betreuer, selbstständig ohne fremde Hilfe angefertigt habe,
- dass ich alle Stellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus fremden Quellen entnommen sind, entsprechend als Zitate gekennzeichnet habe,
- dass ich ausschließlich die angegebenen Quellen (Literatur, Internetseiten, sonstige Hilfsmittel) verwendet habe und
- dass ich alle entsprechenden Angaben nach bestem Wissen und Gewissen vorgenommen habe, dass sie der Wahrheit entsprechen und dass ich nichts verschwiegen habe.

Mir ist bekannt, dass eine falsche Versicherung an Eidesstatt nach §156 und nach §163 Abs. 1 des Strafgesetzbuches mit der Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bestraft wird.

Essen, 04.12.2017

Ort, Datum



---

Unterschrift

*“...What could we do with layered structures with just the right layers? What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? They would be very interesting to investigate theoretically. I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do...”*

There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics, Rearranging the atoms, Richard P. Feynman, December 29<sup>th</sup> 1959, American Physical Society, California Institute of Technology (Caltech).

# Inhaltsverzeichnis

Versicherung an Eidesstatt .....	ii
Inhaltsverzeichnis .....	iv
Abbildungsverzeichnis .....	v
Tabellenverzeichnis .....	vii
Abkürzungsverzeichnis .....	viii
Verwendete Formelzeichen .....	ix
1. Einleitung .....	1
2. Theoretische Grundlagen .....	3
2.1. Thermoelektrische Effekte .....	3
2.2. Nanostrukturen .....	7
2.3. Hauptgruppenchalkogenide .....	9
2.3.1. Tetradymite .....	9
2.3.2. Antimon(III)-selenid .....	11
2.3.3. Gruppe-4-Monochalkogenide .....	12
2.4. Physikalische Gasphasenabscheidung .....	13
2.4.1. Thermodynamik des Verdampfens .....	15
2.4.2. Kinetik der Gasteilchen .....	16
2.4.3. Sorption .....	18
2.5. Analyse der Schichten .....	19
2.5.2. Röntgendiffraktometrie .....	19
2.5.2. Rasterelektronenmikroskop .....	21
2.5.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	22
3. Experimenteller Teil .....	23
3.1. Verwendete Materialien .....	23
3.2. Der Heißwandreaktor .....	24
4. Ergebnisse .....	27
4.1 Ternäre Systeme .....	27
4.2 Quaternäre Systeme .....	40
5. Ausblick .....	44
6. Danksagung .....	46
7. Literaturverzeichnis .....	47
8. Anhang .....	52

---

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Erklärung des Seebeck-Effektes. ....	3
Abbildung 2: Der Aufbau des Peltier-Elementes. ....	4
Abbildung 3: Abhängigkeit der thermoelektrischen Größen von der Ladungsträgerkonzentration $n$ am Beispiel von $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . ....	6
Abbildung 4: Übersicht einiger wichtigen thermoelektrischen p- und n-Halbleiter in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	6
Abbildung 5: Übersicht der thermoelektrischen Effizienz für Bulk- und Nano-Halbleiter .....	8
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Bismuttelluridstruktur . ....	9
Abbildung 7: Vergleich der dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahl für .....	10
Abbildung 8: Schematische Darstellung von der Einheitszelle von Antimonselelenid (Projektion der 001-Ebene). ....	11
Abbildung 9: Übersicht einiger Dünnschichttechniken . ....	13
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Aufdampfanlage. ....	14
Abbildung 11: Strömungsprofile der laminaren (a) und der turbulenter (b) Strömungen .....	17
Abbildung 12: Prozess der Schichtbildung bei PVD-Verfahren .....	18
Abbildung 13: modifiziertes Lennard-Jones-Potential . ....	19
Abbildung 14: Bragg'sches Gesetz .....	20
Abbildung 15: REM Emissionsprodukte der Wechselwirkung mit der Probe. ....	21
Abbildung 16: Kanteneffekte REM .....	21
Abbildung 17: Übersicht der Verwendeten Pulver. ....	23
Abbildung 18: Schematischer Aufbau des Heißwandreaktors. ....	24
Abbildung 19: Temperaturprofil des Ofens. ....	25
Abbildung 20: Die Zuordnung der Temperaturbereiche auf dem Substrat. ....	26
Abbildung 21: Belag an dem Quarzrohr. ....	27
Abbildung 22: Beschichtetes Substrat (KB003). ....	28
Abbildung 23: REM Bilder der beschichteten Blöcke (KB003). ....	29
Abbildung 24: EDX-Mapping KB003 mit (a) Block 5 und (b) Block 1. ....	30
Abbildung 25: GIXRD-Auswertung, Bestimmung der Phase Block 5 (KB003). ....	31
Abbildung 26: SnTe-reiche Probe (KB001). ....	32
Abbildung 27: Diffraktogramm von zinnreichen $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Strukturen. ....	32
Abbildung 28: Zinnarme Probe von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (KB002). ....	33

Abbildung 29: KB002 EDX-Mapping .....	33
Abbildung 30: KB002 Diffraktogramm Block 4 .....	34
Abbildung 31: Vergleich der XRD-Daten der $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$ -Systeme.....	36
Abbildung 32: EDX-Mapping $Bi_2Te_3$ , Block 2, reines Tellur (KB006) .....	36
Abbildung 33: Vergleich der Topografie von reinem $Bi_2Te_3$ (KB006), PbTe armer Pulvermischung (KB015) und von PbTe reicher Probe (KB016).....	37
Abbildung 34: KB006, Diffraktogramm von dem reinem $Bi_2Te_3$ .....	38
Abbildung 35: XRD-Daten von a) KB015 PbTe-arme Probe und b) KB016 PbTe-reiche Probe.....	38
Abbildung 36: Skizze der Tetradymit- und der Rucklidgeite-Struktur.....	39
Abbildung 37: Diffraktogramm von KB029, repräsentativ für KB030. ....	40
Abbildung 38: Diffraktogramm von KB019, repräsentativ für KB020. ....	41
Abbildung 39: Diffraktogramm von KB034, repräsentativ für KB035. ....	41
Abbildung 40: REM-Bilder von KB019, KB020 ( $Bi_2Se_3+PbTe$ ), KB034 und KB035 ( $Bi_2Te_3+PbSe$ ).....	42
Abbildung 41: Diffraktogramm von KB022 ( $Sb_2Te_3+SnSe$ ), repräsentativ für KB023.....	42
Abbildung 42: REM-Bilder von ( $GeTe+Sb_2Te_3$ ) Strukturen.....	44

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gitterkonstanten und Bindungslängen von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .....	9
Tabelle 2: Gitterkonstanten der gewählten Gruppe-4-Monochalkogenide .....	12
Tabelle 3: Prozessparameter.....	25
Tabelle 4: Anteile der Elemente nach EDX-Messung. ....	30
Tabelle 5: EDX-Ergebnisse von KB001, KB002 und KB003 von Block 6 .....	35
Tabelle 6:Teil 1 Synthetisierte Mischungen mit der Angabe der eingewogenen und verdampften Pulvermengen.....	52
Tabelle 7: Synthetisierte Mischungen mit der Angabe der eingewogenen und verdampften Pulvermengen Teil 2. ....	53
Tabelle 8: : Schmelztemperaturen.....	53
Tabelle 9: EDX-Daten von reinem $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ und den $\text{PbBiTe}$ -Mischungen.....	54
Tabelle 10: Ergebnisse der Phasenanalyse und EDX-AnalyseTeil 1.....	54
Tabelle 11: Ergebnisse der Phasenanalyse und EDX-AnalyseTeil 1Ergebnisse der Phasenanalyse und EDX-AnalyseTeil 2. ....	55
Tabelle 12: Pulverinformationen.....	55
Tabelle 13: Phasenquellen.....	56



# Abkürzungsverzeichnis

Atm. %	Atomarer Anteil
Å	Ångström
CBD	Chemical bath deposition; Chemische Badabscheidung
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy; Energiedispersive Röntgenspektroskopie
(GI)XRD	(Grazing Incidence) X-ray Diffraction; Röntgendiffraktometrie (im streifendem Einfall)
HWE	Heißwandepitaxie
K	Kelvin
MFC	Mass flow controller; Massenflusskontroller
(MO)CVD	(Metal organic) chemical vapour deposition; (Metallorganische) chemische Gasphasenabscheidung
PVD	Physical vapour deposition; physikalische Gasphasenabscheidung
scm	Standardkubikzentimeter pro Minute
SILAR	Successive ionic layer adsorption and reaction method
TEG	Thermoelektrischer Generator
V	Volt

# Verwendete Formelzeichen

$c_{\text{Flüssigkeit}}^P$	Wärmekapazität der Flüssigkeit oder des Festkörpers
$c_{\text{Dampf}}^P$	Wärmekapazität des Gases
$d$	Durchmesser des Rohres
$d_n, d_{h,k,l}$	Netzebenenabstand
$E_{\text{conv}}$	Potentialbarriere
$E_{\text{kin}}$	Kinetische Energie
$E_{\text{therm}}$	Thermische Energie
$H_v$	Verdampfungsenthalpie
$dH_v$	Totales Differential der Verdampfungsenthalpie
$H_{vn}$	Neue Verdampfungsenthalpie
$H_{v0}$	Standardverdampfungsenthalpie
$I$	Stromstärke
$j$	Elektrische Stromdichte
$j_{\text{ver}}$	Teilchenstromdichte der verdampften Teilchen
$j_{\text{kon}}$	Teilchenstromdichte der kondensierten Teilchen
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$\kappa_{el}$	Elektronischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit
$\kappa_{ph}$	Phononischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit
$k$	Boltzmannkonstante ( $1.38 \cdot 10^{23}$ J/K)
$n$	Teilchendichte
$p$	Partialdruck
$p_s$	Sättigungsdruck
$p_d$	Dampfdruck
$\frac{dQ}{dt}$	Wärmeleistung
$Re$	Reynolds-Zahl
$S$	Seebeck-Koeffizient
$\frac{dS}{dt}$	Änderung des Seebeck-Koeffizienten nach der Zeit
$S_{\text{ü}}$	Sättigung
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
$T_{\text{sd}}$	Siedetemperatur
$T$	Temperatur
$dT$	Totales Differential der Temperatur

$U_{Th}$	Thermospannung
$v_d$	Volumen des Gases
$v_{fl}$	Volumen der Flüssigkeit oder des Festkörpers
$ \bar{v} $	Mittlere kinetische Energie
$v$	Geschwindigkeit des Fluids
ZT	Thermoelektrische Effizienz
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit
$\mu$	Thomson-Koeffizient
$\Pi$	Peltier-Koeffizient
$\lambda$	Wellenlänge
$\eta$	Viskosität des Fluids
$\theta$	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

# 1. Einleitung

Das Interesse an neuen Energiequellen ist in der heutigen Zeit durch die Knappheit an fossilen Brennstoffen und durch die zunehmenden Umweltprobleme gestiegen. Daher werden effiziente Alternativen gesucht [2, 3]. Solange diese Alternativen nicht die nötige Effizienz aufweisen, ist es wichtig, mit der erzeugten Energie sparend umzugehen. Eine mögliche Sparmaßnahme wäre die Umwandlung von Abwärme in elektrischen Strom durch einen thermoelektrischen Effekt, zum Beispiel durch die Umwandlung der erzeugten Abwärme bei Kraftwerken [4]. Diese Umwandlung ermöglichen thermoelektrische Generatoren, die auch mit TEG abgekürzt werden. TEG haben den Vorteil, dass dieser Generatortyp keine beweglichen Teile aufweist und der Wärmestrom im Vergleich zu Fluidkreisläufen direkt in den elektrischen Strom umgewandelt wird [5]. Thermoelektrische Generatoren können trotz ihrer Vorteile heute noch nicht im industriellen Maßstab zur Umwandlung von Abwärme genutzt werden, da die Effizienz im Vergleich zu anderen Energiewandlern zu gering ist [4]. Dagegen werden thermoelektrische Materialien in Peltier-Elementen, die aus elektrischen Strom Wärmestrom erzeugen, zur Kühlung von Computern [3] und für transportierbare Kühlboxen verwendet [6]. Die Effizienz dieser Geräte hängt unter anderem von dem eingesetzten thermoelektrischen Material ab. Daher wird in den Materialwissenschaften verstärkt nach neuen Materialsystemen gesucht, die eine höhere Effizienz ermöglichen [7]. Durch die Entwicklung neuartiger Strukturen und Nanomaterialien ist es in den letzten Jahren gelungen, die Effizienz der thermoelektrischen Materialien erheblich zu steigern [7, 8]. Manche Metallchalkogenide, zu denen Sulfide, Telluride und Selenide in Verbindung mit Hauptgruppenmetallen und Nebengruppenmetallen gehören, sind gute thermoelektrische Materialien [7, 9].

Dünne Schichten aus Metallchalkogeniden können mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel CBD, SILAR und MOCVD Prozesse [10–13]. Im Fokus dieser Arbeit steht die Heißwandepitaxie (HWE), welche dazu genutzt wird, Schichten aus Metallchalkogeniden zu erzeugen. HWE ist eine robuste, einfache und schnelle Methode zur Herstellung von kristallinen Schichten, die sich durch einen unkomplizierten Aufbau auszeichnet [13].

In dieser Arbeit werden Metallchalkogenide der Gruppe  $A_2^V B_3^{VI}$  mit  $A = Sb, Bi$  und  $B = Se, Te$  mit den Monochalkogeniden der Gruppe  $4 A^{IV} B^{VI}$  mit  $A = Sn, Pb$  und  $B = Te, Se$  in

einem HWE-Reaktor verdampft, in dem die Komponenten in Form von Pulver miteinander vermischt werden und beim vermindertem Druck und hoher Temperatur verdampft werden und anschließend auf einem Substrat Schichten kondensiert. Darüber hinaus werden die Schichten auf ihre Topographie, atomare Zusammensetzung und kristalline Phase untersucht. Die genannten Verbindungen wurden bereits für die Herstellung von thermoelektrischen Materialien in Forschungsarbeiten eingesetzt [14–18]. Außerdem sind  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  die bekanntesten thermoelektrischen Materialien, die nach Dotierung eine hohe thermoelektrische Effizienz aufweisen [9]. Aus diesen Gründen könnten Strukturen, die aus der Mischung dieser Materialien hergestellt würden, hohe thermoelektrische Effizienz besitzen.

## 2. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den theoretischen Grundlagen dieser Arbeit. Am Anfang werden die thermoelektrischen Effekte erläutert. Zusätzlich wird ein Überblick über die typischen thermoelektrischen Werkstoffe und thermoelektrische Anwendungen vermittelt. Anschließend werden Nanostrukturen erklärt und Struktureigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Materialien und ihre Anwendungsbeispiele gezeigt. Sowie werden die Gasphasenabscheidungsprozesse mit dem Fokus auf den PVD-Prozess sowie die Verfahren zur Analyse von Werkstoffen, die in dieser Arbeit verwendet worden sind, beschrieben.

### 2.1. Thermoelektrische Effekte

Die thermoelektrischen Effekte beschreiben Vorgänge, bei denen die Umwandlung thermischer Energie in den elektrischen Strom oder auch umgekehrt stattfinden. Diese Umwandlungen beruhen auf dem Seebeck-, dem Peltier- und dem Thomson-Effekt.

1822 entdeckte T. J. Seebeck, dass eine elektrische Spannung entsteht, wenn man an den Enden einer metallischen Stange unterschiedliche Temperaturen anlegt [7, 19]. Dieser Effekt wurde nach seinem Entdecker benannt und basiert auf der Bewegung der freien Ladungsträger, die an der heißen Stelle des Leiters höhere kinetischen Energien besitzen, wodurch ein thermischer Diffusionsstrom in Richtung der kalten Seite generiert und damit ein elektrisches Feld zwischen den beiden Enden aufgebaut wird [7].

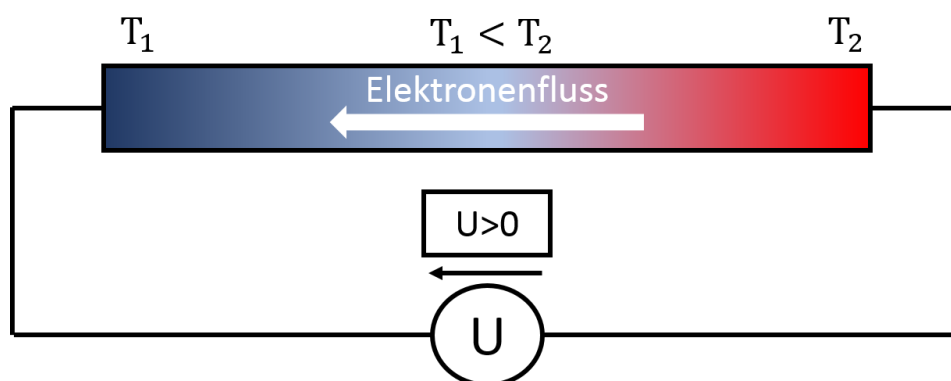


Abbildung 1: Schematische Erklärung des Seebeck-Effektes.

Für einen eindimensionalen Fall und für die Annahme eines konstanten Seebeck-Koeffizienten  $S$  ergibt sich folgende Beziehung für die Thermospannung  $U_{Th}$  mit der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  [7, 20]:

$$U_{Th} = S \cdot \Delta T \quad (1)$$

$$U_{Th} = (S_A - S_B) \cdot \Delta T \quad (2)$$

Der Seebeckkoeffizient ist materialspezifisch und gibt das Verhältnis der Thermospannung zu der Temperaturdifferenz an. Im Fall von zwei unterschiedlichen Materialien  $S_A$  und  $S_B$  ergibt sich der Seebeckkoeffizient aus der Differenz der beiden Materialkoeffizienten. Das Material mit dem höheren Seebeckkoeffizienten gibt die Richtung des Stromes an. Abhängig von der Ladungsträgerart, die sich in Löcher und Elektronen unterscheiden lässt, können negative oder positive Seebeckkoeffizienten bei den Halbleitern beobachtet werden.  $n$ -Halbleiter mit den Elektronen als Majoritätsladungsträger besitzen einen negativen Seebeckkoeffizienten und  $p$ -Halbleiter weisen einen positiven Seebeckkoeffizienten auf. Durch die Kombination der beiden Halbleiterarten lassen sich höhere Werte für die Thermospannung erreichen [7].

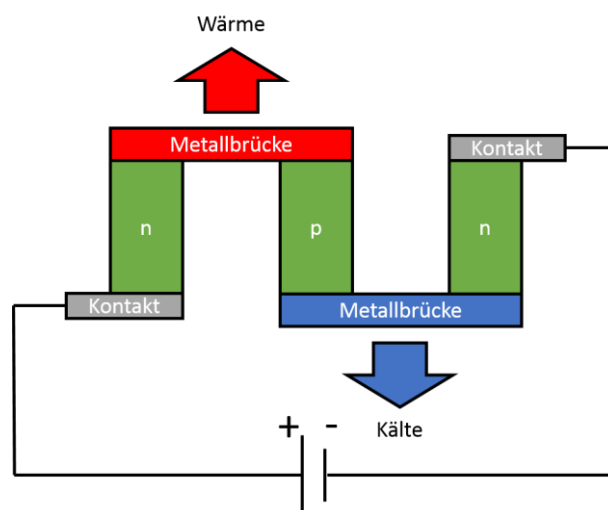


Abbildung 2: Der Aufbau des Peltier-Elementes.

Die Umkehrung des Seebeck-Effektes ist der Peltier-Effekt, der etwa 10 Jahre später von J.Peltier entdeckt wurde. Bei dem Peltier-Effekt wird aus einem elektrischen Strom  $I$  ein Wärmestrom in einem Peltier-Element generiert [7]. Der Aufbau des Peltier-Elementes besteht aus einer Sequenz von Halbleitern, an deren Schnittstellen je nach Übergang und der Richtung des elektrischen Stromes ein Wärmestrom erzeugt wird [21]. Ein Beispiel eines

Peltier-Elementes ist in der Abbildung 2 dargestellt. Die Wärmeleistung  $\frac{dQ}{dt}$ , die bei dem Prozess entsteht, lässt sich mit der folgenden Formel beschreiben:

$$\frac{dQ}{dt} = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I \quad (3)$$

Dabei stehen  $\Pi_A$  und  $\Pi_B$  für die Peltierkoeffizienten eines beliebigen Halbleiters A und eines beliebigen Halbleiters B [7].

Der Thomson-Effekt beschreibt den Wärmestrom  $\frac{dQ}{dt}$ , der an einem stromdurchflossenen Material beim gleichzeitigen Anliegen eines Temperaturgradienten generiert wird. Dieser Wärmestrom lässt sich in Abhängigkeit von der Stromdichte  $j$  und dem Temperaturgradienten  $\Delta T$  in der folgenden Beziehung darstellen:

$$\frac{dQ}{dt} = \mu \cdot j \cdot \Delta T \quad (4)$$

Hierbei beschreibt  $\mu$  den Thomsonkoeffizient. Da der Thomson-Effekt aufgrund von der Überlagerung mit der Jouleschen Wärme kaum nachweisbar ist, wird er häufig vernachlässigt [7, 22]. Der Zusammenhang zwischen den thermoelektrischen Effekten wird von den Thomson-Relationen beschrieben. Sie lauten wie folgt:

$$\Pi = T \cdot S \quad (5)$$

$$\mu = T \cdot \frac{dS}{dt} \quad (6)$$

Wobei  $\frac{dS}{dt}$  für die Änderung des Seebeckkoeffizienten nach der Zeit steht. Die Effizienz der Generatoren oder der Kühlelemente auf der Basis von diesen Effekten wird von der dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahl  $ZT$  beschrieben. Sie hängt von der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und dem Seebeckkoeffizienten  $S$  des Materials ab und steht im folgenden Zusammenhang zu den genannten Eigenschaften:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T \quad (7)$$

Je nach Wahl des Materials lässt sich der Gütefaktor optimieren. Die Abbildung 3 stellt die Abhängigkeit der thermoelektrischen Größen sowie der thermoelektrischen Güte von der Ladungsträgerkonzentration für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dar. Bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen im typischen Bereich der Metalle ist der Seebeckkoeffizient klein.



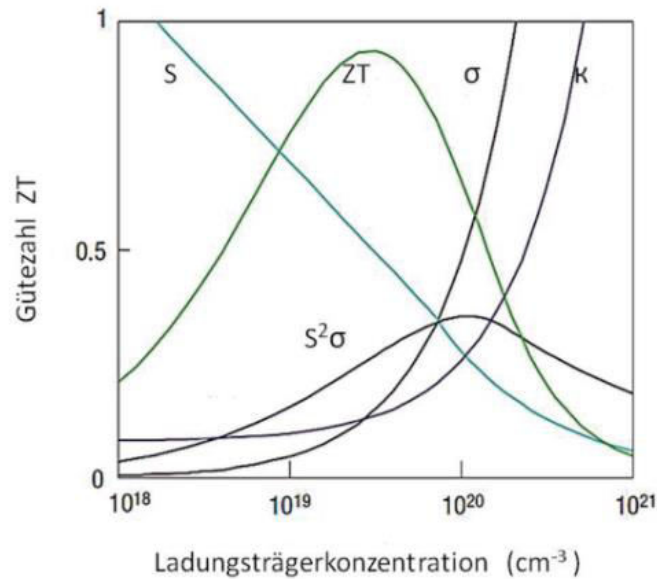


Abbildung 3: Abhängigkeit der thermoelektrischen Größen von der Ladungsträgerkonzentration  $n$  am Beispiel von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [7].

Weil die thermoelektrische Effizienz proportional zum Quadrat des Seebeckkoeffizienten ist, nimmt sie im Fall der Metalle sehr kleine Werte ein. Im Bereich kleiner Ladungsträgerkonzentrationen wird die thermoelektrische Effizienz aufgrund von absinkender elektrischer Leitfähigkeit verringert. Das Maximum der thermoelektrischen Güte liegt in einem Bereich der Ladungsträgerkonzentrationen, der für die Halbleiter typisch ist. Eine kleine

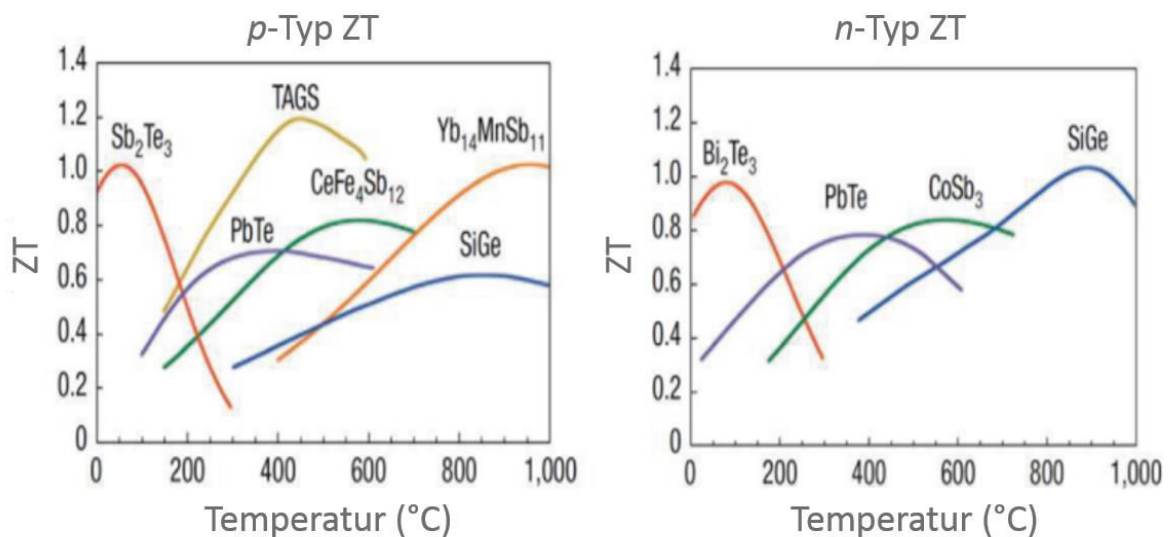


Abbildung 4: Übersicht einiger wichtigen thermoelektrischen  $p$ - und  $n$ -Halbleiter in Abhängigkeit von der Temperatur [23].

Übersicht wichtiger  $p$  - und  $n$  - Halbleiter für die thermoelektrischen Anwendungen sind in der Abbildung 4 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt [7]. Typische Werte der Effizienz der erhältlichen Generatoren liegen bei 0,7. Im Vergleich dazu erreichen die Clausius-Rankine-Kreisprozesse eine Effizienz von 20 (zum Beispiel durch die Verbrennung von Kohle). Sobald die Effizienz der thermoelektrischen Elemente von 3 erreicht wird, werden erste konkurrenzfähige Produkte auf der Basis von thermoelektrischen Generatoren gebaut werden können [24]. Da das kommerzielle Interesse an effizienten thermoelektrischen Elementen groß ist, versuchen die Forscher seit einigen Jahren und bis heute, das Maximum des thermoelektrischen Gütefaktors der Halbleiter durch Veränderung der Materialeigenschaften zu erhöhen [7, 24].

## 2.2. Nanostrukturen

Nanostrukturen sind Materialien, die mindestens in einer Dimension eine Größe unter 100 nm aufweisen. Die Besonderheit der Nanostrukturen sind ihre veränderten Eigenschaften im Vergleich zum Volumenmaterial. Mit der Größe der Strukturen lassen sich physikalische und chemische Eigenschaften manipulieren. Daraus ergibt sich ein sehr breiter Anwendungsbereich der Nanostrukturen zum Beispiel im Fachgebiet der Chemie und der Elektronik. Zu den Nanostrukturen gehören 0-dimensionale Nanokristallite oder Nanopartikel, 1-dimensionale Strukturen wie Nanodrähte und 2-dimensionale Strukturen, zu welchen Nanoschichten zählen [25]. Nanomaterialien aus den thermoelektrischen Halbleitern sind ein Forschungsthema der letzten Jahre. Um die thermoelektrische Effizienz erhöhen zu können, müssen die elektrischen und thermischen Eigenschaften beeinflusst werden. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit der Herstellung von Nanokristalliten oder Nanoschichten. Der Grund dafür ist die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , die sich aus einem elektronischen Teil  $\kappa_{el}$  und phononischen Teil  $\kappa_{ph}$  zusammensetzt.

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (8)$$

Der Phononische Teil kann durch die Bildung von Defekten oder durch die Änderung der Größe der Struktur verringert werden, wodurch die gesamte Materialwärmeleitfähigkeit gesenkt werden kann [7, 26, 27]. Aus  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ -Mischstrukturen zum Beispiel, die einen Volumenmaterial-ZT-Wert von 1,2 bei Raumtemperatur aufweisen, wurden Nanopartikel hergestellt, die bei 100 °C eine thermoelektrische Gütezahl von 1,4 gezeigt haben [27]. In der Abbildung 5 ist eine Übersicht dargestellt, die zugleich einen Vergleich der thermoelektrischen Effizienz vom Nanomaterial und dem Volumenmaterial in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Im Beispiel von SiGe haben die Nanomaterialien eine deutlich höhere Effizienz im Vergleich zum Bulkmaterial im etwa selben Temperaturbereich erzielt.

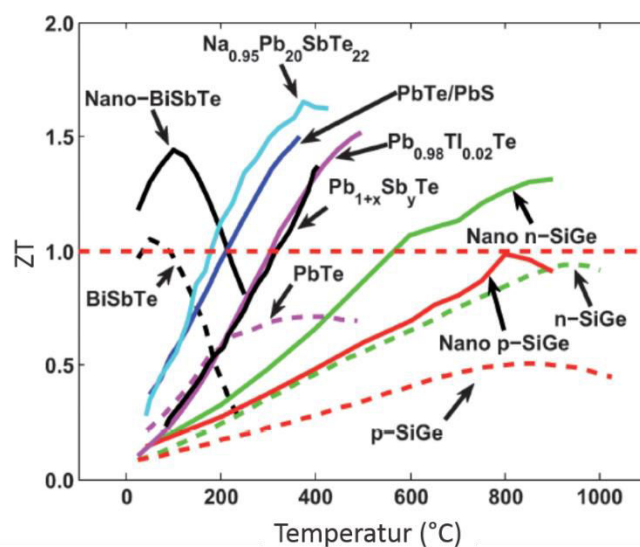


Abbildung 5: Übersicht der thermoelektrischen Effizienz für Bulk- und Nano-Halbleiter [28].

Außerdem lassen sich in kleinen Dimensionen auch strukturierte Schichten herstellen, die Übergitterstrukturen heißen. 2001 wurde eine Übergitterstruktur aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit den Dicken 10 Å/50 Å hergestellt, die einen ZT-Wert von 2,4 bei der Raumtemperatur ergeben hat [29].

## 2.3. Hauptgruppenchalkogenide

### 2.3.1. Tetradymite

Tabelle 1: Gitterkonstanten und Bindungslängen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [30].

Material	a [Å]	c [Å]	$A^1 - A^1$ [Å]	$B^2 - A^1$ [Å]	$B^1 - A^1$ [Å]
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	4,26	30,458	3,63	2,98	3,17
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	4,386	30,496	3,74	3,07	3,25
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	4,138	28,64	3,27	2,97	3,168

Die Definition der Gruppe der Tetradymite wurde erstmalig 1970 von *Strunz* für die  $\text{Bi}_2(\text{S}+\text{Se}+\text{Te})_3$  festgelegt, welche 1986 um die binäre Gruppe der V/VI Halbleiter erweitert wurde. Insgesamt umfassen Tetradymite 8 Kristallstrukturgruppen, die auch Mischstrukturen beinhalten. Die Untergruppe „Tetradymite“, zu welcher  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zählen, weisen eine trigonale Einheitszellenstruktur ( $R\bar{3}m$ ) auf [31]. Die trigonale (rhomboedrische) Struktur wird zur Vereinfachung häufig mit einer hexagonalen Einheitszelle beschrieben [23], welche aus 3 Fünffachatomlagen (Quintuple Layer, kurz QL) und aus insgesamt 15 Atomen besteht. Eine Fünffachatomlage am Beispiel von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und für den allgemeinen Fall mit  $A^V_2B^{VI}_3$  schließt folgende Reihenfolge von 5 Atomlagen ein:  $-\text{Te}^1 - \text{Bi}^1 - \text{Te}^2 - \text{Bi}^1 - \text{Te}^1 -$  [32]. Die Wechselwirkungen zwischen den Fünffachatomlagen beruhen auf der schwachen Van-der-Waals-Kraft [33]. Die Bindungen innerhalb der Fünffachatomlagen sind kovalent und teilweise ionisch. Aufgrund von schwachen Bindung zwischen den Fünffachatomlagen ist es möglich, die Fünffachlagen mit einem physikalischen Spaltungsprozess wie bei der Graphenherstellung zu trennen [34]. Interessant macht die Materialien die Möglichkeit, Punktdefekte zu generieren, die solche Eigenschaften, wie die Art der

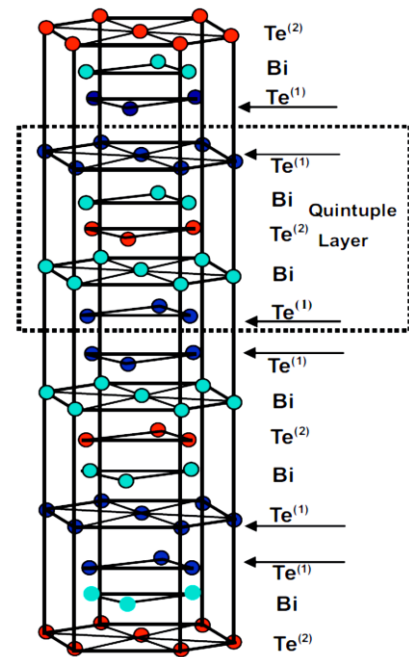


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Bismuttelluridstruktur [1].

Aufgrund von schwachen Bindung zwischen den Fünffachatomlagen ist es möglich, die Fünffachlagen mit einem physikalischen Spaltungsprozess wie bei der Graphenherstellung zu trennen [34]. Interessant macht die Materialien die Möglichkeit, Punktdefekte zu generieren, die solche Eigenschaften, wie die Art der

Majoritätsladungsträgerdichte, die Beweglichkeit der Ladungsträger [23], die Wärmeleitfähigkeit [35] und somit die thermoelektrischen

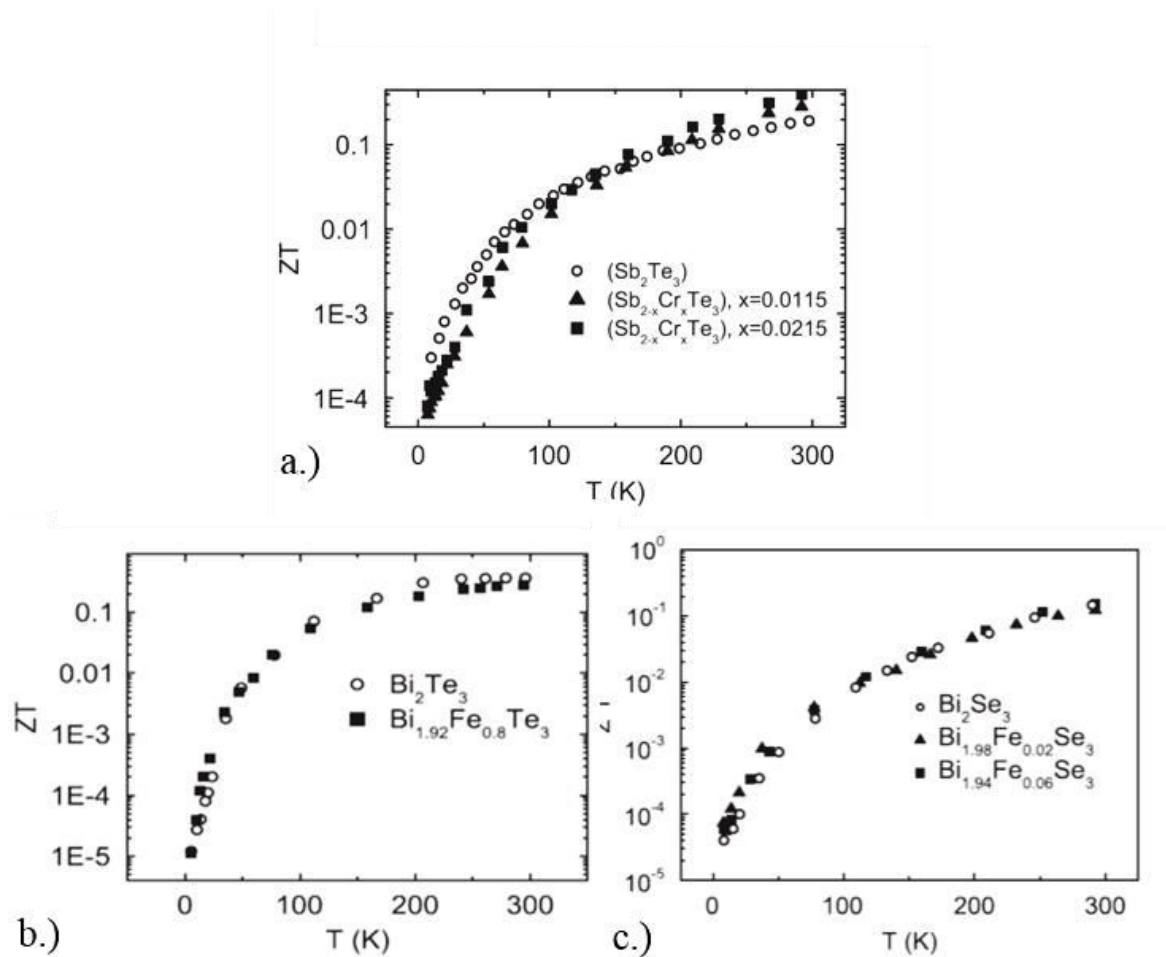


Abbildung 7: Vergleich der dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahl für (a)  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$  und  $Sb_2Te_3$ , (b)  $p$ - $Bi_{2-x}Fe_xTe_3$  und  $Bi_2Te_3$  (c)  $n$ - $Bi_{2-x}Fe_xSe_3$  und  $Bi_2Se_3$  [14].

Eigenschaften beeinflussen können [23]. Für eine lückenlose Substitution müssen die Substituenten gleiche Kristallstruktur, eine Atomradiusabweichung von maximal 14%, ähnliche Elektronegativitäten und gleiche Anzahl an Valenzelektronen aufweisen [36].  $Bi_2Te_3$  tendiert zum Beispiel zur Ausbildung gegenseitiger inneren Substitutionen (*antisite*-Defekte), da die Elektronegativitäten der Elemente Bi ( $\chi = 1,9$ ) und Te ( $\chi = 2,1$ ) nur einen geringfügigen Unterschied aufweisen. In  $A_2B_3$  unterscheidet man zwischen A-antisite-Defekten, bei denen B-Atome durch A-Atomen ersetzt werden, und den gegenteiligen B-antisite-Defekten. Damit lässt sich im Fall von  $Bi_2Te_3$  bei Bi-Überschuss das Material zum  $p$ -Halbleiter oder beim Te-Überschuss zum  $n$ -Halbleiter umfunktionieren [23]. Bei

Substitution mit anderen Elementen wie zum Beispiel Chrom in Verbindung mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ist es möglich, die thermoelektrischen Eigenschaften zu verbessern. Mit  $\text{Sb}_{1,9785}\text{Cr}_{0,0215}\text{Te}_3$  bei etwa Raumtemperatur wurde eine Erhöhung des Seebeckkoeffizienten um ungefähr  $60 \mu\text{V/K}$ , eine geringe Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen. Insgesamt ist der thermoelektrische Gütefaktor, wie der Abbildung 7 entnommen werden kann, bei etwa Raumtemperatur bei den dotierten Proben höher als im Vergleich zum reinem Antimontellurid ausgefallen. Es wurde beobachtet, dass die Chromatome vorzugsweise Antimonplätze besetzen und der Tellurgehalt konstant bleibt. In derselben Arbeit wurden  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit einer kleinen Konzentration von Eisenatomen dotiert. Dies führte zu einer Veränderung der Seebeckkoeffizienten. Bei  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurde zum Beispiel durch die Dotierung mit Eisen zu  $\text{Bi}_{1,92}\text{Fe}_{0,08}\text{Te}_3$  der Seebeckkoeffizient bei etwa Raumtemperatur von ungefähr 200 auf  $260 \mu\text{V/K}$  erhöht, die elektrische Leitfähigkeit wurde verschlechtert und die Wärmeleitfähigkeit blieb ungefähr gleich. Insgesamt ist aber der thermoelektrische Gütefaktor von dem dotierten Material im Bereich der Raumtemperatur kleiner als von dem reinen Material ausgefallen. Bei  $\text{Bi}_{1,94}\text{Fe}_{0,06}\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_{1,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_3$  wurden keine Unterschiede im Vergleich zum reinen Material in der thermoelektrischen Effizienz bei Raumtemperatur festgestellt [14]. Eine vergleichbare Modifikation der Tetradymit-Struktur mit dem Einbau von Aluminiumatomen wurde von *Ding et al.* durchgeführt, dabei wurden Aluminiumatomen in die Tetradymit-Struktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  eingebaut. Es wurde ein Phasenübergang von einer tetraedrischen zu einer amorphen Phase festgestellt. *Ding et al.* haben nachgewiesen, dass  $\text{Al}_{0,36}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  seine Phase bei etwa 2,3 eV ändert. Dieser Phasenübergang könnte möglicherweise in der Zukunft dazu genutzt werden, flash-ähnliche Phasenübergangsspeichertechnologie auf der Basis von diesem Material zu entwickeln [37].

### 2.3.2. Antimon(III)-selenid

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ist ein Halbleiter mit einem direkten Bandübergang, weshalb ein hohes Interesse seitens des optoelektronischen Bereiches, unter anderem für die Solarzellen, besteht [38]. Er kristallisiert isostrukturell zum Stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) in

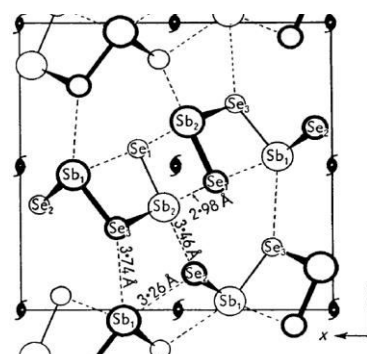


Abbildung 8: Schematische Darstellung von der Einheitszelle von Antimon(III)-selenid (Projektion der 001-Ebene).

einer gestapelten orthorhombischen Kristallstruktur (Pbnm) mit Gitterkonstanten der Länge  $a = 11,62 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,962 \text{ \AA}$  und mit 4  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Moleküle pro Einheitszelle. Die Länge der Bindungen zwischen Sb und Se des Moleküls liegen im Bereich von 2,576 bis 2,77  $\text{ \AA}$ . Die Struktur von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  lässt sich mit einer Kette von Molekülen beschreiben und die Bindungslänge zwischen diesen Ketten betragen 3,74  $\text{ \AA}$  und 3,46  $\text{ \AA}$ , wie in der Abbildung 8 dargestellt ist. Die Bindungslängen zwischen den Molekülen in der Kette betragen 2,98  $\text{ \AA}$ . Winkel der Sb-Se-Sb Gruppe liegen zwischen  $91,00^\circ$  und  $98,90^\circ$ . Bei der Se-Sb-Se Gruppe erstrecken sich die Bindungswinkel auf einen Bereich von  $86,60^\circ$  bis  $96,00^\circ$ . Antimonselelenid ist für die Ausbildung von Stangenstrukturen, die sich auch beim Stibnit bilden, bekannt. Daher werden aus  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Nanostrukturen wie Nanoröhrchen, Nanobänder und Hantelstrukturen für die optoelektronischen Anwendungen hergestellt [39]. Unter anderem werden mit dem Zumischen von geringen Mengen an  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  pseudo-ternäre Mischstrukturen aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hergestellt. Diese Strukturen weisen veränderte thermoelektrische Eigenschaften auf [18].

### 2.3.3. Gruppe-4-Monochalkogenide

Gruppe-4-Monochalkogenide sind Verbindungen aus der Gruppe der IV/VI-Halbleiter. Diese werden für viele Anwendungsbereich, wie im Bereich der Katalyse, in der Optoelektronik und in der Entwicklung der Lithiumbatterien, verwendet [40]. In dieser Arbeit werden Gruppe-4-Monochalkogenide benutzt, die die stöchiometrische Formel AB mit  $A = \text{Sn}, \text{Pb}$  und mit  $B = \text{Te}, \text{Se}$  erfüllen. Die Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen nach ihrer Kristallstruktur gliedern.  $\text{SnTe}$ ,  $\text{PbTe}$  und  $\text{PbSe}$  kristallisieren in der NaCl-Struktur ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Ihre Gitterkonstanten sind in Tabelle 2 aufgelistet.  $\text{PbTe}$  und  $\text{PbSe}$  sind gute thermoelektrischer Halbleiter, die bei Temperaturen über  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  einen ZT von etwa 0,8 oder mehr aufweisen [15].  $\text{SnTe}$  ist reinem Zustand auch ein gutes thermoelektrisches Material mit einem ZT von 0,6 bei 900 K [17]. Wenn man  $\text{SnTe}$  mit Bi und mit 3 %  $\text{HgTe}$  dotiert, lassen sich Werte von etwa 1,3 bei 900 K erreichen [16].

Tabelle 2: Gitterkonstanten der gewählten Gruppe-4-Monochalkogenide [41].

Material	Gitterkonstante a [ $\text{ \AA}$ ]
$\text{SnTe}$	6,303
$\text{PbTe}$	6,462

PbSe	6,124
------	-------

SnSe kristallisiert vergleichbar zu  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  in einer orthorhombischen Kristallstruktur (Pnma) mit  $a = 4,27 \text{ \AA}$  und  $b = 4,741 \text{ \AA}$  [42]. Genauso wie bei  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  bilden sich bei SnSe Ketten, die aufeinander gestapelt sind und untereinander eine schwache Bindung aufweisen, aus. [40] Mit einkristallinem Zinnselenid ist es möglich hohe thermoelektrische Güte zu erreichen. Diese liegt bei  $2,6 \pm 0,3$  bei 923 K [43].

## 2.4. Physikalische Gasphasenabscheidung

Die physikalische Gasphasenabscheidung (*Physical vapour deposition* – PVD) ist ein Teil der Dünnschichttechnologie, wozu auch unter Anderem chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical vapour deposition* – CVD) gehört. Im Vergleich zu anderen Verfahren erfolgt die Beschichtung der Zieloberfläche bei PVD- und CVD-Prozessen aus der Gasphase. Eine Übersicht einiger Verfahren sind in der Abbildung 9 dargestellt.

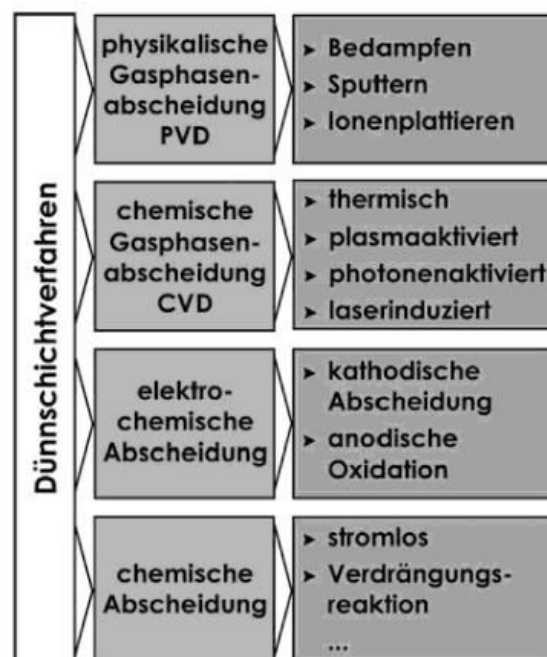


Abbildung 9: Übersicht einiger Dünnschichttechniken [44].

CVD-Verfahren basieren im Vergleich zu den PVD-Verfahren auf chemischen Reaktionen. Bei den CVD-Verfahren wird ein gasförmiger Präkursor unter Vakuum meist bei hohen Temperaturen in einer thermisch aktivierten chemischen Reaktion auf der Zieloberfläche in



ein Nebenprodukt und in das Schichtmaterial zersetzt [45]. Der Nachteil der CVD-Prozesse sind meist toxische und ätzende Gase, die als Nebenprodukt abgeführt werden müssen [46], und meist höhere Prozesstemperaturen, die die Arbeit mit temperaturempfindlichen Substanzen stark beeinträchtigen [47]. Als Lösung für die Probleme der CVD-Prozesse wurden die PVD-Prozesse entwickelt, die bei tieferen Temperaturen arbeiten und keine toxischen Nebenprodukte erzeugen [47]. Einer der Nachteile der PVD-Prozesse ist der zusätzliche Aufwand, um glatte Schichten zu erreichen [47]. Die PVD-Prozesse können in Aufdampfen, Ionenplattieren und Sputtern gegliedert werden. Der Unterschied liegt in der Überführung in die Gasphase, in den Prozessparametern, wie dem Druck und der Temperatur, in dem Transport der Gasteilchen zum Substrat und der Qualität der hergestellten Schichten [48]. Aufdampfanlagen zeichnen sich durch die Einfachheit, durch die höchsten Beschichtungsraten und durch geringeren Investitionsaufwand aus [48].

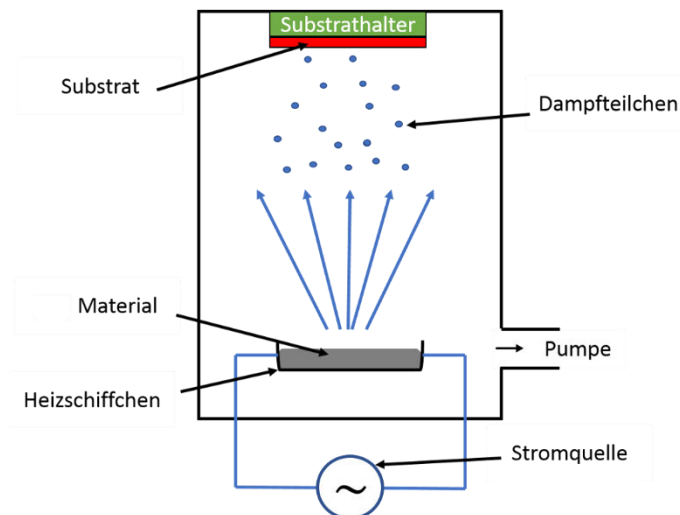


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Aufdampfanlage.

Eine typische Aufdampfanlage besteht im Groben aus einer Vakuumpumpe, aus einem Reaktor und aus einer Kontrolleinheit. In der Reaktorkammer befinden sich ein Verdampferschiffchen, welches an eine Stromquelle angeschlossen ist, und ein Probenhalter, der oben im Reaktor angebracht ist. Mit der Kontrolleinheit lassen sich die Parameter wie der Druck und die Temperatur einstellen [48]. Die Verdampfung findet statt, wenn der elektrische Strom dem Verdampferschiffchen zugeführt wird [48]. Der in dieser Arbeit verwendete Heißwandreaktor basiert auf vergleichbaren physikalischen Vorgängen, wie die Aufdampfanlage. Daher werden die grundlegenden physikalischen Prozesse, die bei einer Aufdampfanlage zur Ausbildung einer Schicht führen, genauer erklärt.

## 2.4.1. Thermodynamik des Verdampfens

Das Verdampfen der Flüssigkeit oder des Festkörpers in einer Aufdampfanlage erfolgt meistens bei zwei Drittel der Siedetemperatur  $T_{sd}$ . Der Grund dafür ist das Vakuum, welches die Verdampfungstemperatur absenkt [48]. Der Dampfdruck  $p_d$  lässt sich mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreiben. Diese Gleichung beschreibt die Gleichgewichtszustände zwischen zwei oder drei Phasen (Tripelpunkt). Die Clausius-Clapeyron-Gleichung lautet:

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{H_v}{(V_d - V_{fl}) \cdot T} \quad (9)$$

Dabei stehen  $V_d$  für das Molvolumen des Gases,  $V_{fl}$  für das Molvolumen der Flüssigkeit oder des Feststoffes und  $H_v$  für die Verdampfungsenthalpie. Das Molvolumen der Flüssigkeit und des Festkörpers können gegenüber dem Volumen des Gases vernachlässigt werden. Die Änderung der Verdampfungsenthalpie aufgrund von der eingestellten Temperatur kann mit der kalorischen Zustandsgleichung für alle Phasenübergänge bestimmt werden. Folgender Ansatz wird verwendet:

$$\frac{dH_v}{dT} = c_{Flüssigkeit}^p - c_{Dampf}^p \quad (10)$$

Das Formelzeichen  $c$  steht für die spezifische Wärmekapazität der jeweiligen Phase. Wenn die Sublimationskurve bestimmt werden soll, dann werden die spezifischen Wärmekapazitäten des Dampfes und des Festkörpers genommen. Damit ergibt sich der kirchhoff'schen Gleichung nach, aus der Differenz der Standardbildungsenthalpie  $H_{v_0}$  und der Änderung der Verdampfungsenthalpie die neue Verdampfungsenthalpie.

$$H_{v_n} = H_{v_0} - \frac{dH_v}{dT} \quad (11)$$

Als Ergebnis des Integrals bekommt man in Kombination mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung eine exponentielle Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur und der Enthalpie [48, 49]. Aus der Kenntnis des Dampfdruckes, der Temperatur und der verdampften Masse ist es möglich, die Verdampfungsrate zu bestimmen. Diese lässt sich aus der Teilchenbewegung im thermodynamischen Gleichgewicht ermitteln. Wenn man annimmt, dass so viele Teilchen verdampfen wie kondensieren, dann ergibt sich folgender Ausdruck mit der Teilchenstromdichte  $j_{ver}$  der verdampften Teilchen und  $j_{kon}$  der kondensierten Teilchen:

$$j_{ver} = j_{kon} = \frac{n}{2} \cdot |\bar{v}| \quad (12)$$

$n$  steht für die gesamte Teilchendichte und  $|\bar{v}|$  steht für die mittlere thermische Geschwindigkeit der Teilchen. Bei Annahme eines idealen Gases ergibt sich für die Teilchendichte  $n$  mit der Masse der verdampften Teilchen  $m$  und der Boltzmann-Konstante  $k$ :

$$n = \frac{p_d}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (13)$$

Für die mittlere thermische Geschwindigkeit ergibt sich folgende Beziehung:

$$|\bar{v}| = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \quad (14)$$

Bei der Verdampfung ins Vakuum kann bei kleinen Dampfströmen der Druck des Gases vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich folgende Beziehung für die Verdampfungsrate:

$$j_{ver}(p_d) = \frac{p_d(T)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (15)$$

### 2.4.2. Kinetik der Gasteilchen

Bei einer Aufdampfanlage haben die Teilchen nur die kinetische Energie, die durch den Verdampfungsprozess in Form vom Wärmestrom auf die Teilchen übertragen wird. Über die Gleichsetzung der kinetischen Energie und der thermischen Energie kann die Geschwindigkeit der Gasteilchen bestimmt werden:

$$E_{kin} = E_{therm} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (16)$$

Die Umstellung der Gleichung nach der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$  ergibt die Gleichung:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (17)$$

Die Geschwindigkeit der Teilchen ist für die Haftung der Teilchen an dem Substrat entscheidend, je höher die Geschwindigkeit der Teilchen ist, desto besser haften die Teilchen an dem Substrat. Die kinetischen Energien der Gasteilchen bei einem Aufdampfprozess liegen unter 1eV, während beim Ionenplattieren, bei dem die Teilchen in einem elektrischen Feld beschleunigt werden, etwa 100 eV erreicht werden können [48, 50].

Bei einem Fluidfluss zum Beispiel durch ein Rohr, wie bei einem Heißwandreaktor, entsteht eine Fluidströmung, die sich in laminare und turbulente Strömung kategorisieren lässt. Über die Berechnung der Reynolds-Zahl wird festgestellt, welche Art der Strömung vorliegt.

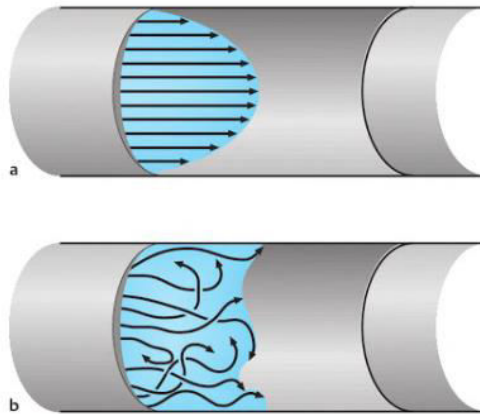


Abbildung 11: Strömungsprofile der laminaren (a) und der turbulenter (b) Strömungen [51]

Um die Reynolds-Zahl bestimmen zu können, müssen die Informationen über die Geschwindigkeit des Fluids  $v$ , die dynamische Viskosität des Fluids  $\eta$ , die Dichte des Fluids  $\rho$  und über den Durchmesser des Rohres  $d$  vorliegen. Die Gleichung zur Berechnung dieser Zahl lautet:

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (18)$$

Bis zu Werten von 2000-2200 ist die Strömung laminar [52].

## 2.4.3. Sorption

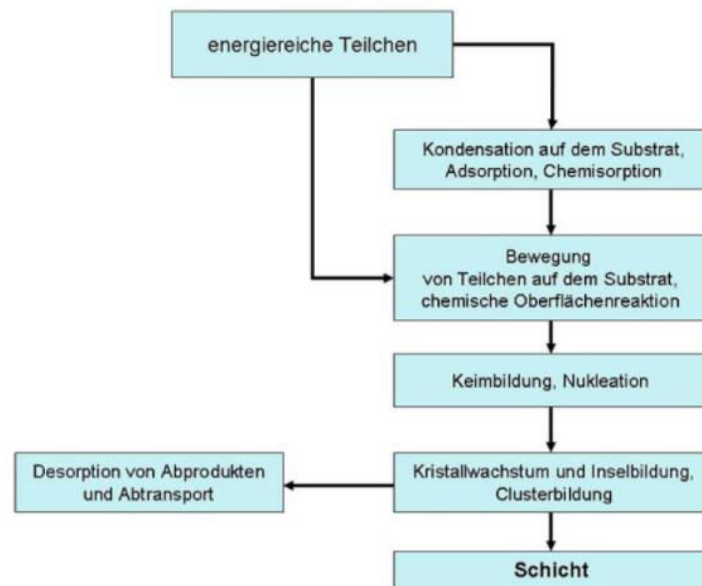


Abbildung 12: Prozess der Schichtbildung bei PVD-Verfahren [53].

Bei der Aufdampfanlage spielt für die Sorption der Teilchen die Bewegung der Teilchen auf dem Substrat und in der Gasphase eine große Rolle. Wenn über dem Substrat eine Übersättigung  $S_{\ddot{u}}$  der Gasphase vorliegt, tritt die Kondensation der Teilchen ein. Die Beziehung für die Übersättigung lautet:

$$S_{\ddot{u}} = \frac{p}{p_s} \quad (19)$$

Dabei stehen  $p$  für den Partialdruck und  $p_s$  für den Sättigungsdruck. Man spricht von einer Übersättigung, wenn  $S_{\ddot{u}} > 1$  ist. Die kritische Übersättigung von 2 bis 5, ab der die homogene Keimbildung anfängt, ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Die Kondensation kann bei kleineren Übersättigungen bereits ansetzen [54].

Die Abbildung 13 stellt die Potentiale der Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Abstand zueinander dar. Der Verlauf weist Minima auf, die Potentialfallen für die Teilchen darstellen, weil die Teilchen in diesem Zustand verharren können. Bei dem absoluten Minimum handelt es sich um die chemische Bindung, und bei dem relativen Minimum handelt es sich um die physikalische Bindung [55]. Bei PVD-Prozessen gehen die Gasteilchen eine physikalische Bindung mit dem Substrat ein [48]. Diese Bindung ist leichter zu brechen, weil sie fast gar keine Potentialbarriere aufweist. Anders ist es bei den chemischen Bindungen, die durch eine Potentialbarriere, die in der Abbildung 13 als  $E_{\text{conv}}$  vermerkt ist, festgehalten werden. Daher ist die Haftung der Schichten im Fall der CVD-Prozesse besser [55].

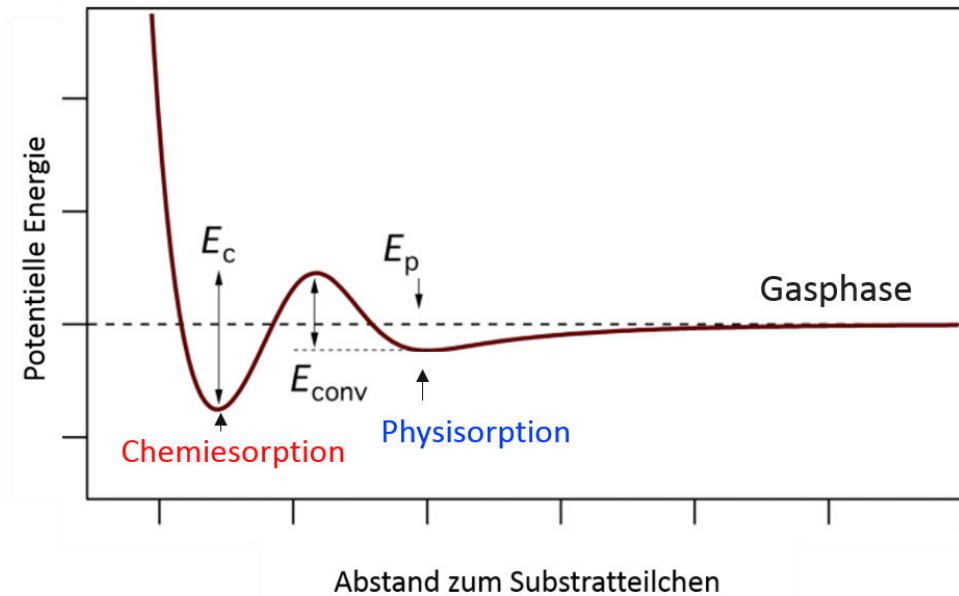


Abbildung 13: modifiziertes Lennard-Jones-Potential [56].

Allgemein kann es auf der Substratoberfläche zu elastischen und inelastischen Stößen von Teilchen kommen. Wenn aber das Teilchen einen großen Teil der Energie verliert oder abgibt, bindet es sich an das Substrat. Dabei unterscheidet man zwischen „trapping“ und „sticking“. Bei „sticking“ haben die Teilchen einen erheblichen Teil ihrer Energie verloren, und sind somit in dem Zustand gefangen. Bei „trapping“ tendieren die Teilchen dazu sich frei auf der Oberfläche zu bewegen und anschließend zu desorbieren [57].

## 2.5. Analyse der Schichten

### 2.5.2. Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (*X-Ray Diffraction* - XRD) ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Analyse von Kristallstrukturen, zur Phasenidentifikation und zur Ermittlung der Kristallinität eines Festkörpers. Die Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an der Struktur vom Festkörper wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben [7]:

$$\delta = n_x \cdot \lambda = 2 \cdot d_n \cdot \sin(\theta), \quad n_x = 1,2,3 \dots \quad (20)$$

$\delta$  ist der Gangunterschied,  $\lambda$  die Wellenlänge der emittierten monochromatischen Röntgenstrahlung,  $d_n$  der Netzebenenabstand,  $n$  ein ganzzahliges Vielfaches und  $\theta$  der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen.

Die Gleichung setzt voraus, dass nur dann konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen auftreten kann, wenn der Gangunterschied  $\delta = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$  einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $n \cdot \lambda$  entspricht (Abbildung 14).

Die Messung eines Diffraktogramms geschieht über die Detektion der Intensität der reflektierten monochromatischen Röntgenstrahlung. Die Ergebnisse werden in einem Diffraktogramm in Abhängigkeit von dem doppelten Einfallswinkel  $2\theta$  aufgezeichnet.

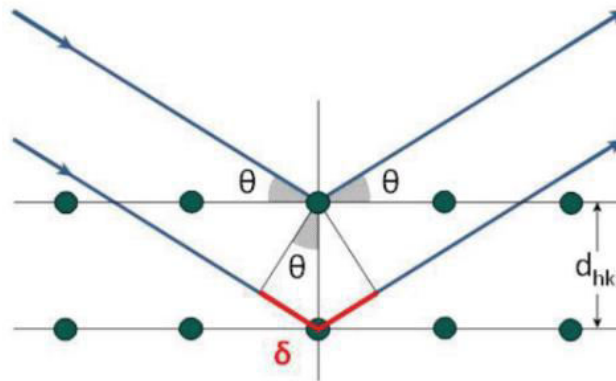


Abbildung 14: Bragg'sches Gesetz [7].

Der Netzebenenabstand kann aus der Gitterkonstanten und den Miller-Indizes (h,k,l) bestimmt werden. Zur Verdeutlichung ist der Zusammenhang des Netzebenenabstandes in Abhängigkeit von der Gitterkonstante und der Miller-Indizes für den Fall einer kubischen Struktur in der Gleichung 21 dargestellt.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (21)$$

Wobei  $d_{hkl}$  für den Netzebenenabstand steht und  $a$  die Gitterkonstante ist. Wenn die Miller-Indizes und die Gitterkonstante bekannt sind, können die Interferenzhochpunkte der Struktur zugeordnet werden und somit kann die Phase des Festkörpers ermittelt werden. Außerdem lassen sich durch den Zusammenhang, der von Paul Scherrer im 20. Jahrhundert aufgestellt worden ist, die Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Breite der Interferenzmaxima beschreiben. Hinzukommend kann über die Verschiebung der Interferenzmaxima auf die einheitliche Gitterverspannung und über die Breite der Maxima auf die nicht einheitliche Gitterverspannung geschlossen werden [7].

## 2.5.2. Rasterelektronenmikroskop

Ein Rasterelektronenmikroskop ermöglicht es, die Beschaffenheit von Oberflächen abzubilden. Dazu wird ein Elektronenstrahl, der über ein Spulenlinsensystem fokussiert und gebündelt wird, unter Vakuum auf eine Probe gelenkt. Der Elektronenstrahl erzeugt in der Probe Primärelektronen PE, Sekundärelektronen SE, Auger-Elektronen, Röntgenstrahlung und Photonen, wie in der Abbildung 15 dargestellt ist.

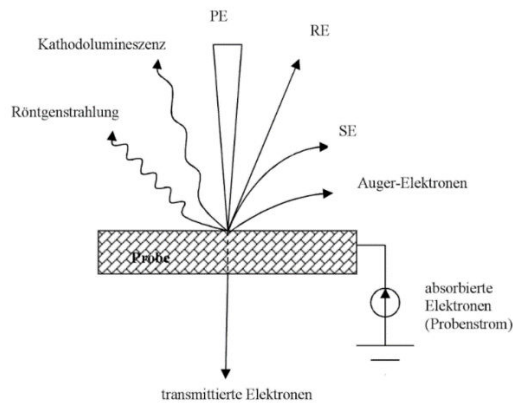


Abbildung 15: REM Emissionsprodukte der Wechselwirkung mit der Probe [58].

Für die Untersuchungen der Topografie werden Sekundärelektronen verwendet. Diese Elektronen treten im Vergleich zu rückgestreuten Elektronen aufgrund von unelastischer Streuungen mit anderen Elektronen der Probenatome aus Oberflächenbereichen des Materials aus. Deswegen haben die Sekundärelektronen eine kleinere kinetische Energie im Vergleich zu den rückgestreuten Elektronen. Über einen speziellen Detektor können diese Elektronen erfasst werden und sie ermöglichen eine bessere Auflösung als zum Beispiel rückgestreute Elektronen [58]. Über das Modell des Dissipationsvolumens (Wechselwirkungsvolumen der Elektronen) lassen sich die Helligkeitsunterschiede erklären. An den Kanten ist die Austrittsoberfläche der Elektronen wegen des entstandenen Wechselwirkungsvolumens, aus dem die Sekundärelektronen austreten, größer, wie in der Abbildung 16 dargestellt ist. Dadurch erscheinen die Kanten und spitze Strukturen heller [13].

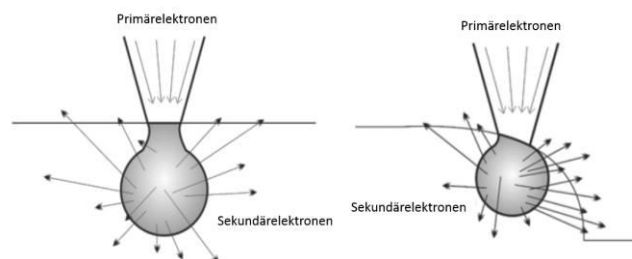


Abbildung 16: Kanteneffekte REM [13]



### 2.5.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Energiedispersive Röntgenstrahlspektroskopie (EDX - Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ist ein Prozess zur Analyse von elementarer Zusammensetzung vom Material. Durch den Beschuss einer Probe mit Elektronen werden die kernnahen Elektronen der Atome herausgeschlagen, weswegen eine Elektronenlücke entsteht. Die Lücke wird von einem anderen Elektron aus der äußeren Schale besetzt. Bei dem Übergang von dem höheren auf das tiefere Energieniveau emittiert das Elektron eine charakteristische Strahlung. Die charakteristische Energie dieser Strahlung ist die Differenz der beiden Energieniveaus. Es wird die charakteristische Strahlung durch einen Detektor erfasst, die Elementen zugeordnet werden kann, weil die effektive Kernladung den energetische Beitrag der Niveaus verändert und somit die Differenz der Energieniveaus bei allen Elementen unterschiedlich ausfällt [59].

## 3. Experimenteller Teil

Im Folgenden wird die Vorbereitung und die Durchführung der Beschichtung erläutert. Der erste Abschnitt handelt von der Vorbereitung des Pulvers und des Substrates. Es wird gezeigt, welche Pulver für die Koverdampfung vermischt worden sind. Im nächsten Abschnitt wird der Aufbau und die Handhabung des Heißwandreaktors erläutert. Außerdem wird auf die Prozessparameter eingegangen, die an dem Heißwandreaktor eingestellt worden sind.

### 3.1. Verwendete Materialien

Die Übersicht in er Abbildung 17 stellt die verwendeten Materialien dar, die für die Durchführung der Schichtsynthesen verwendet worden sind.

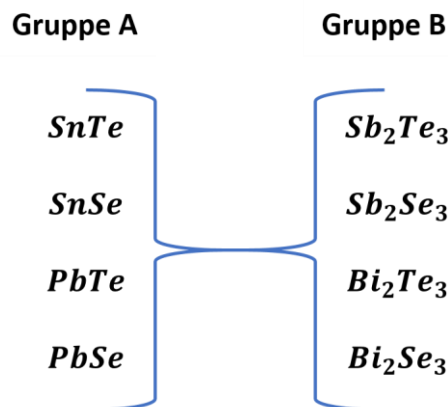


Abbildung 17: Übersicht der Verwendeten Pulver.

Die Gruppe-4-Monochalkogenide (Gruppe A) wurden jeweils mit jedem Material aus der Gruppe B vermischt. Jede Kombination wurde mindestens zweimal mit festgelegten Verhältnissen von 5:8 und 8:5 synthetisiert. Die Masse der Mischungen betrug insgesamt 130 mg.

Die 0,7 cm breiten Si-Substratstreifen für die Abscheidung wurden aus den Silizium-Wafern der Kristallorientierung {100} geschnitten. Anschließend wurden die Streifen bei der Länge von 10 cm abgebrochen, um einen definierten Bereich für die Abscheidung zu gewährleisten. Diese Substrate wurden zum Schluss mit Aceton gereinigt.

## 3.2. Der Heißwandreaktor

Der in dieser Arbeit verwendete Heißwandreaktor bestand aus einer Vakuumpumpe, aus einer Inertgaszufuhreinheit und aus einem Ofen. Die Abbildung 17 zeigt den schematischen Aufbau des Heißwandreaktors.

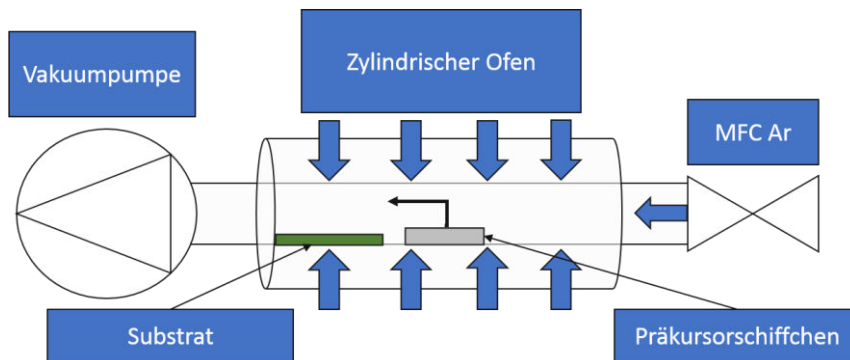


Abbildung 18: Schematischer Aufbau des Heißwandreaktors.

Wie in der Abbildung 18 dargestellt ist, liegt zwischen der Pumpe und dem Massenflussregler (MFC) der Ofen. In dem Ofen befindet sich ein Quarzrohr, in dem die Synthese der Schichten stattgefunden hat. Dieses Rohr hat eine Länge von 50 cm und einen inneren Durchmesser von 2,5 cm. Der Prozess der Beschichtung in dem Heißwandreaktor kann in das Vorheizen, den Syntheseteil und in das Abkühlen gegliedert werden. Bevor der Reaktor in Betrieb genommen werden wurde, musste das gemischte Pulver auf ein kleines Keramikschieffchen mit einer Länge von 8 cm und einer Breite und Höhe von etwa 1 cm gebracht werden. Das Keramikschieffchen mit dem Pulver und einem Magnetschieber wurden von einer Seite in das Quarzrohr so reingeschoben, dass sie während des Vorheizens außerhalb der Heizzone des Ofens lagen. Das Substrat wurde von der anderen Seite eingeführt und so positioniert, dass es sich wie in der Abbildung 18 am Anfang des Ofens nach dem Einbau des Rohres befunden hat. Anschließend wurde ein Temperaturfühler an der Stelle, wo das Substrat im Ofen endet außen an dem Rohr befestigt. Nachdem das Rohr mit der Vakuumpumpe und dem Massenflussregler verbunden worden ist, wurde die Apparatur auf einen Druck von 20 mbar gebracht. Danach wurde der Argonfluss auf einen Wert von 10 sccm eingestellt. Zum Schluss erfolgte das Erhitzen von dem Rohr in der Synthesesezone durch den zylindrischen Ofen auf 600 °C. Sobald die Temperatur erreicht worden ist, wurde das Schiffchen mit dem Pulver mit dem Magnetschieber über einen Magneten in die Mitte der Heizzone des Ofens eingeführt. Die Synthesezeit betrug 15 min. Nach der Synthese wurde der Ofen ausgeschaltet und für 30

min stehen gelassen, damit die Apparatur abkühlen konnte. Die Prozessparameter sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Prozessparameter.

Prozessparameter	Wert
Eingestellter Druck	20 mbar
Eingestellte Temperatur	600°C
Dauer des Aufheizens	75 min
Dauer der Synthese	15 min
Dauer des Abkühlens	30 min

Das Temperaturprofil von dem Ofen ist in der Abbildung 19 gezeigt. Mit dem Temperaturprofil ist man in der Lage, die Temperatur der Substratlänge zuzuordnen und damit festzustellen, bei welcher Temperatur sich bestimmte Strukturen ausgebildet haben. In dem Graphen von der Abbildung 19 befindet sich bei 0 cm der Ofenanfang und bei etwa 10 bis 12 cm das Schiffchen während der Synthese im Ofen.

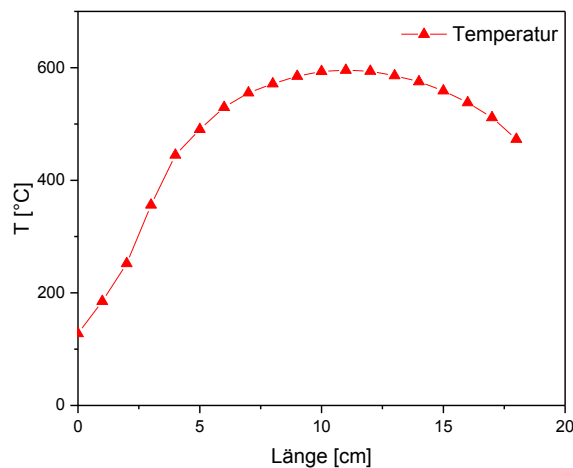


Abbildung 19: Temperaturprofil des Ofens.

Insgesamt umfasst das Temperaturprofil des Substrates im Ofen einen Temperaturbereich von etwa 130 - 593 °C. In der Abbildung 20 ist eine grobe Zuordnung der Temperaturen den Substratblöcken, die jeweils 1 cm lang sind, dargestellt. Dabei stehen Zahlen für die Länge in cm von dem Anfang des Substrates bis zum Ende des Substrates im Ofen.

### 3. Experimenteller Teil

---


1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
									
Bis 186 °C	Bis 252 °C	Bis 354 °C	Bis 446 °C	Bis 491 °C	Bis 532 °C	Bis 556 °C	Bis 572 °C	Bis 584 °C	Bis 593 °C

Abbildung 20: Die Zuordnung der Temperaturbereiche auf dem Substrat.

Nach der Synthese wurde das übriggebliebene Pulver abgewogen, um festzustellen wie viel Pulver verdampft wurde. Die beschichteten Substratblöcke wurden mit den Zahlen wie in der Abbildung 20 beschriftet. Anschließend erfolgte die Analyse der Substratblöcke.

## 4. Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse diskutiert. An Hand von jeweils einem Beispiel werden einzelne Schichten, die durch die Koverdampfung entstanden sind, beschrieben und erklärt. In dem Abschnitt der ternären Systeme werden die Substitution der  $A_2B_3$ -Gruppenatome mit Metallatomen und die Ausbildung von Mischkristalliten sowie Probleme bei der Herstellung von Mischstrukturen und ihre Lösungen besprochen. In dem letzten Abschnitt werden die Substitutionen der ternären Phasen und die hergestellten Mischstrukturen aus mehr als drei Atomen besprochen. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist im Anhang für alle Proben in den Tabellen 10 und 11 aufgelistet.

### 4.1 Ternäre Systeme

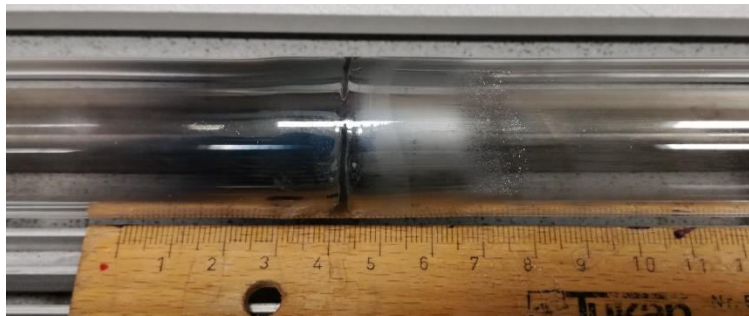


Abbildung 21: Belag an dem Quarzrohr.

Die synthetisierten Mischungen der Pulver sowie die abgewogenen Massen und verdampften Massen sind tabellarisch im Anhang in den Tabellen 6 und 7 aufgeführt. Am Beispiel von der Verdampfung von  $Sb_2Te_3$  in dem Heißwandreaktor (Probe: KB003) wurden 130 mg eingewogen. Nach der Synthese wies das Schiffchen nur noch 104 mg auf. Insgesamt sind 26 mg verdampft. Für die mittlere Verdampfungsrate ergeben sich mit der Synthesezeit von 15 min 1,73 mg/min. Diese Rate ist bei konstantem Prozessdruck und konstanter Prozesstemperatur abhängig von dem Materialsystem und dem Mengenverhältnis. Das liegt daran, dass die Stoffe unterschiedliche Verdampfungstemperaturen aufweisen [60]. Die verdampfte Masse hat sich während der Synthese auch an dem Quarzrohr abgesetzt. Die Abbildung 21 zeigt die Ablagerungen des Materials an dem Rohr. Dadurch entstehen Verluste vom Material. In der Abbildung 22 ist das beschichtete Substrat von KB003 dargestellt.

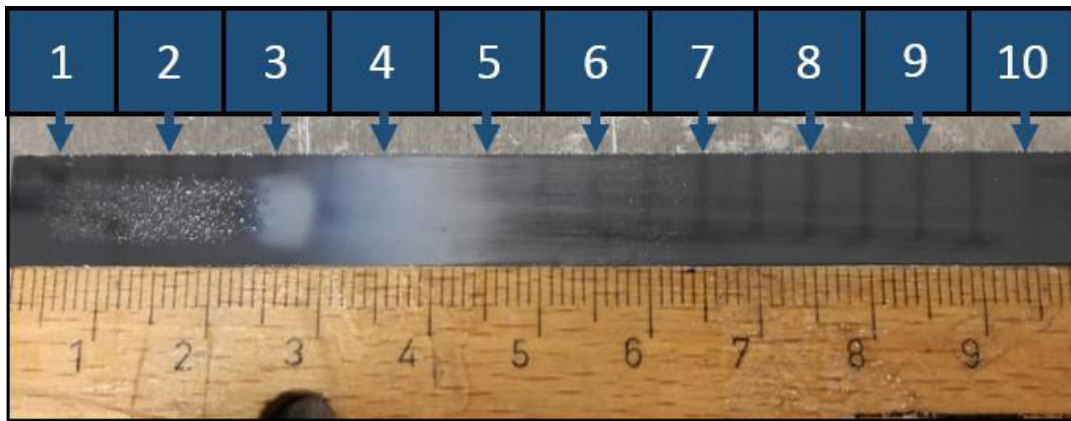


Abbildung 22: Beschichtetes Substrat (KB003).

Es ist zu erkennen, dass die Profile der abgeschiedenen Masse am Rohr und auf dem Substrat ähnlich ausgefallen sind. Movchan und Demchishin haben für die Aufdampfanlage ein 3-Zonen-Modell entwickelt. Dieses Modell beschreibt die Beschaffenheit der Schichtstruktur in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur  $T_s$  und der Substrattemperatur  $T_m$ . In der Zone 1 ( $T_s/T_m < 0,3$ ) nach Movchan und Demchishin bilden sich poröse Schichten aus spitz zulaufenden Kristalliten, die aufgrund von geringer Oberflächenmobilität der Teilchen zustande kommen. Die zweite Zone ( $0,3 < T_s/T_m < 0,45$ ) nach dem 3-Zonen-Modell zeichnet sich durch weniger poröse Schichten und kolumnare Strukturen, die polykristallin sind, aus. In der Zone 3 ( $0,45 < T_s/T_m$ ) ist aufgrund der hohen Temperatur die Beweglichkeit der Oberflächenatome sehr hoch. Außerdem führt hohe Temperatur zur Volumendiffusion und daher zum rekristallisierten Gefüge und einer Kornstruktur. Die Oberflächendiffusion beschreibt die Bewegung der Teilchen auf der Oberfläche der Schichten, während sich bei der Volumendiffusion die Teilchen innerhalb der Gitterstruktur anordnen [61]. Im Fall von der Antimontelluridschicht mit einer Schmelztemperatur von 620 °C (Tabelle 8) und mit den Substrattemperaturen aus der Abbildung 20, liegt in Blöcken von 3 bis 6 die Zone 3 vor. Dementsprechend bilden sich nach dem 3-Zonen-Model kristalline Strukturen in den genannten Blöcken aus. Wie im Weiteren nachgewiesen wird, bestehen die Strukturen in den ersten beiden Blöcken aus elementarem Tellur. Da Movchan und Demchishin ihre Zonen für Materialien in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur des Materials beschrieben haben, gelten für unterschiedliche Materialien unterschiedliche Zonenverteilungen. Da die Schmelztemperatur von Tellur bei etwa 320 °C liegt, liegt in den ersten beiden Blöcken die Zone 3 für elementares Tellur vor. REM-Bilder der einzelnen Blöcke des Substrates sind in der Abbildung 23 dargestellt. In den ersten beiden Blöcken haben sich längliche Tellur-

Kristallite mit unterschiedlicher Größe ausgebildet, wobei im ersten Block die Strukturen etwas kleiner als im zweiten Block ausgefallen sind. Das liegt daran, dass die Geschwindigkeit und damit das Wachstum der Teilchen stark von der Temperatur abhängig ist. Daher bilden sich bei höheren kinetischen Energien der Teilchen größere Kristallite aus. In dem Block 3 sind sehr kleine Strukturen in der Größenordnung von Nanometern entstanden. Im 4. Block sind Plättchen zu erkennen, die zum Teil Ansätze einer hexagonalen Struktur, die für kristallines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  typisch ist [13], aufweisen. Im 5. Block haben sich Hexagons ausgebildet, die eine Kantenlänge von etwa  $15\ \mu\text{m}$  aufweisen. In der heißeren Zone im Block 6 sind die Strukturen etwa  $50\ \mu\text{m}$  breit geworden [61].

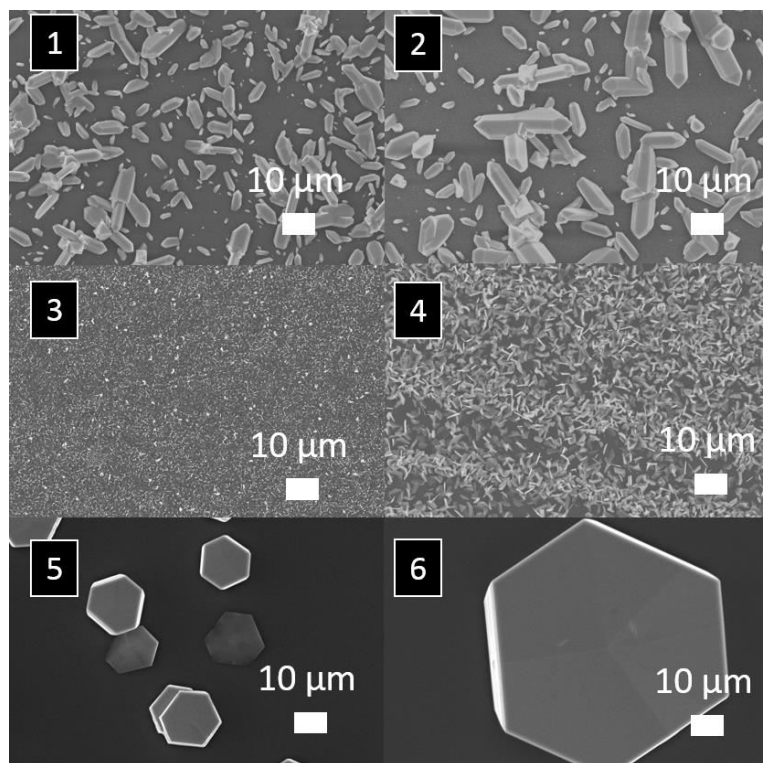


Abbildung 23: REM Bilder der beschichteten Blöcke (KB003).

Die EDX-Ergebnisse zeigen, dass in den ersten beiden Blöcken sich elementare Bestandteile von dem verwendeten Material ausgebildet haben. Die Mapping-Bilder der EDX-Messungen sind in der Abbildung 24 dargestellt.



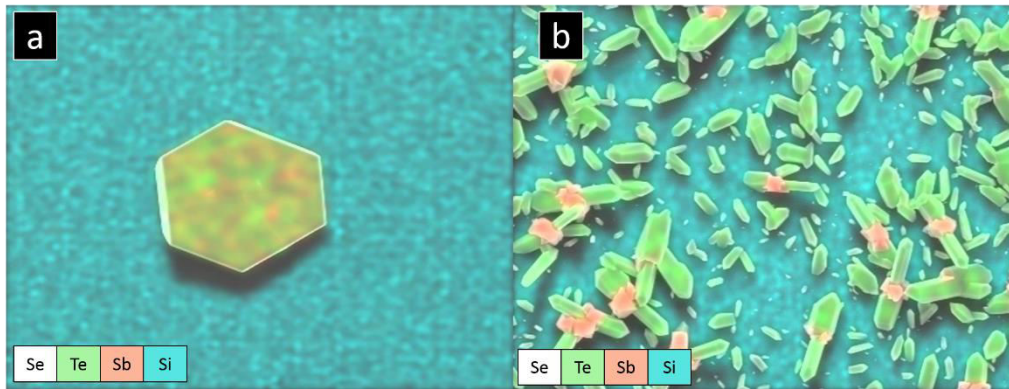


Abbildung 24: EDX-Mapping KB003 mit (a) Block 5 und (b) Block 1.

In der Arbeit von *Piacente, Scardala et al.* wurde dieselbe Spaltung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in einzelne Bestandteile beobachtet. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion mehrere Stufen der Zersetzung aufweist. Aus einem Mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  werden zuerst 2 Mol  $\text{SbTe}$  und 0,5 Mol  $\text{Te}$  gebildet. Dafür wurde eine Reaktionsenthalpie von etwa 504 kJ/mol ausgerechnet. Im nächsten Schritt reagiert  $\text{SbTe}$  zu 0,25 Mol  $\text{Sb}_4$  und 0,5 Mol  $\text{Te}_2$ . Die Dissoziation von  $\text{SbTe}$  fand ab einer Reaktionsenthalpie von 273,6 kJ/mol statt [62]. Die Synthesen von anderen Pulvermischungen haben eine vergleichbare Zersetzung im Bereich der tieferen Temperaturen gezeigt. Im zweiten Bild (Abbildung 24 a) ist eine kristalline Struktur dargestellt, die eine hexagonale Form aufweist und eine atomare Zusammensetzung aufweist, die stöchiometrisch zu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  passt.

Tabelle 4: Anteile der Elemente nach EDX-Messung.

<b>KB003</b> <b>130 mg von <math>\text{Sb}_2\text{Te}_3</math></b>	<b>Anteil</b> <b>in Atm.%</b>	<b>Abweichung</b> <b>in Gew.%</b>
<b>Sb</b>	39,9	1,2
<b>Te</b>	60,1	1,8

Um festzustellen, dass es sich wirklich um die Tetradymitstruktur handelt, wurden XRD-Messungen nur von den Blöcken, die bei höheren Temperaturen liegen, durchgeführt, da die ersten Blöcke nur elementare Bestandteile aufweisen und somit nicht zu den Metallchalkogeniden gehören.

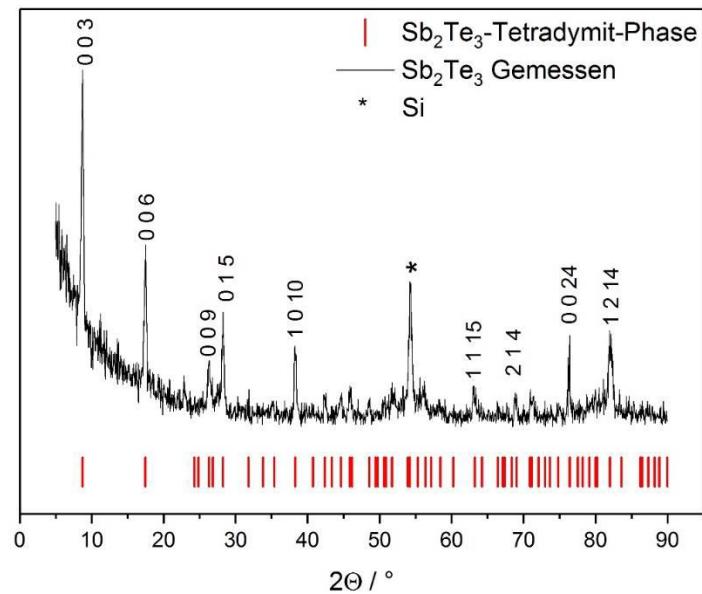


Abbildung 25: GIXRD-Auswertung, Bestimmung der Phase Block 5 (KB003).

Das Diffraktogramm in Abbildung 25 zeigt, dass sich die Tetradymitphase gebildet hat. Das kann man an den drei charakteristischen Peaks, die bei etwa 8°, 16° und bei 26° liegen, erkennen. Außerdem sind scharfe Peaks zu erkennen. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Strukturen kristallin sind [63].

Im nächsten Schritt ist es festzustellen, ob mit dem Zumischen von SnTe sich neue Strukturen ausbilden werden oder ob Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> mit Sn Atomen dotiert wird. Dafür wurden die Pulver wie bereits beschrieben in einem Mengenverhältnis 8:5 und 5:8 verwendet.

Bei der Auswertung der REM-Bilder ist aufgefallen, dass bei SnTe-reicher Probe sich ungewöhnliche Strukturen gebildet haben. In der Abbildung 26 sind diese Strukturen dargestellt.

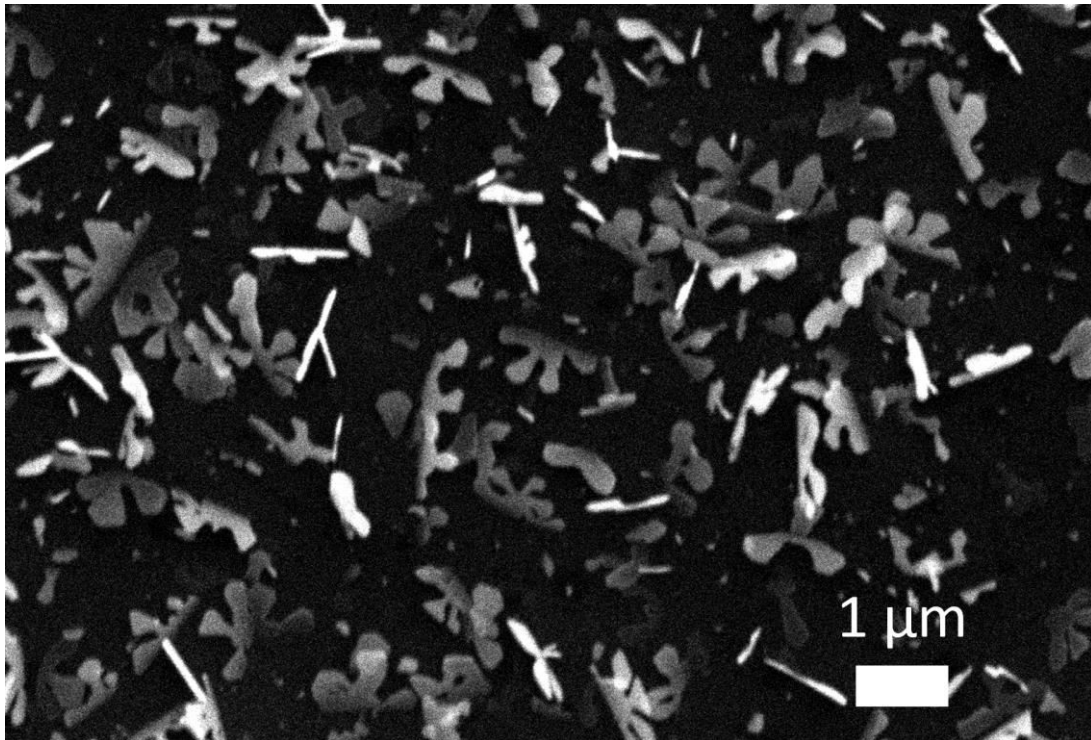
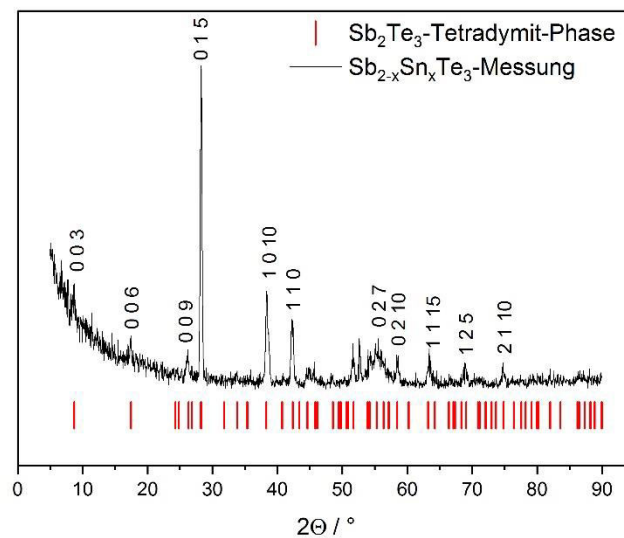


Abbildung 26: SnTe-reiche Probe (KB001)

Es ist zu erkennen, dass sehr dünne Plättchen entstanden sind. Diese Strukturen sind in den Blöcken 1 bis 4 entstanden und werden mit der zunehmenden Temperatur größer. Die Zusammensetzungen dieser Strukturen weisen einen hohen Anteil von Sn von 13,3 Atm.% und einen verringerten Anteil von Sb, der bei 34,2 Atm.% liegt, und 52,5 Atm.% von Te auf.

Abbildung 27: Diffraktogramm von zinnreichen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Strukturen.

Im Bereich der höheren Temperaturen in den Blöcken 5 und 6 sind hexagonale Strukturen entstanden. Diese Strukturen haben laut EDX-Messung eine elementare Zusammensetzung von 59,6 % von Te, 32,8 % Sb und 7,7 % von Sn. Die Analyse der Phase hat ergeben, dass die Tetradymit-Phase trotz eines hohen Anteils von Sn erhalten geblieben ist. Das Diffraktogramm des Blocks 5 ist in der Abbildung 27 dargestellt.

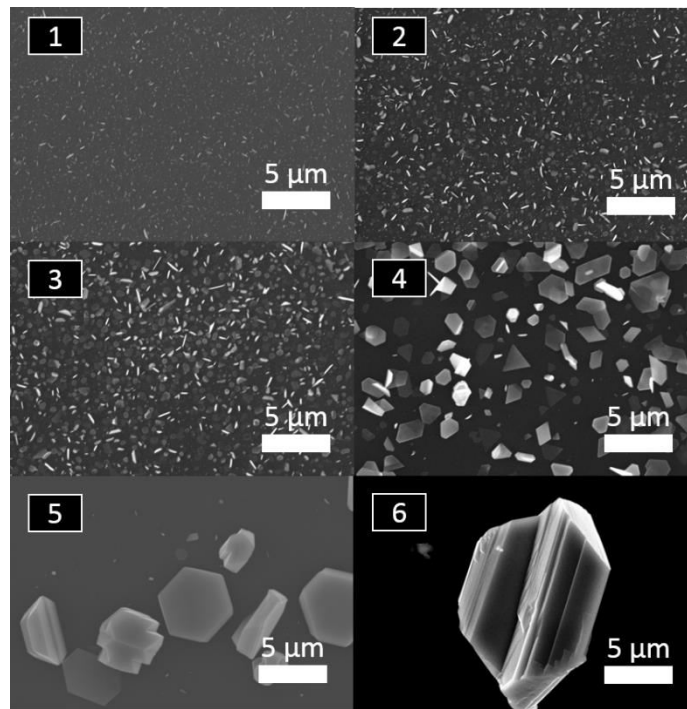


Abbildung 28: Zinnarme Probe von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (KB002).

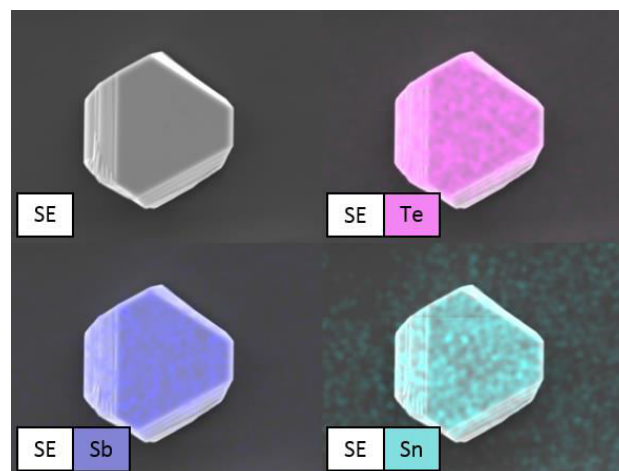


Abbildung 29: KB002 EDX-Mapping

Bei der zinnarmen Probe (KB002) konnten unterschiedliche Strukturen beobachtet werden. Außerdem hat das Diffraktogramm von den Strukturen gezeigt, dass sie eine Tetradymitstruktur aufweisen und demnach erfolgreich mit Zinn-Atomen versetzt worden sind. In der Abbildung 30 ist das Diffraktogramm von der zinnarmen Probe dargestellt. In der Abbildung 29 ist das EDX-Mapping von den zinnarmen Strukturen dargestellt. Man sieht auf den EDX-Bildern, dass Sn gleichmäßig auf der hexagonalen Struktur verteilt ist.

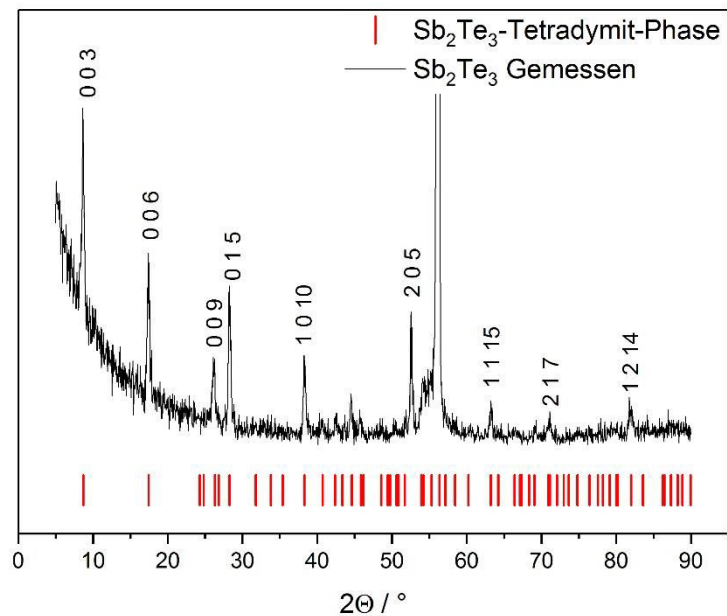


Abbildung 30: KB002 Diffraktogramm Block 4

Ein Vergleich aller Abscheidungen mit Zinntellurid und Antimontellurid sowie reinem Antimontellurid wurden gegenübergestellt. Dabei wurde der Fokus auf die Blöcke 4-6 gelegt. Aus der Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde ersichtlich, dass in Abhängigkeit von der Menge der Präkursoren sich definierte Zusammensetzungen einstellen lassen. Je mehr SnTe verwendet wird, desto größer ist der Anteil an Zinnatomen in der Tetradymitstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Bereits in der Arbeit von *Kulbachinskii et al.* konnte gezeigt werden, dass Antimonplätze von anderen Atomen besetzt werden können, und dass sich der Anteil an Telluratomen nicht ändert [14]. In dieser Arbeit wurde erfolgreich nachgewiesen, dass auch bei größeren Mengen vom Substituenten die Struktur nach einer Synthese im Heißwandreaktor erhalten bleibt, und dass die die Substitution über die Menge des Präkursors eingestellt werden kann, siehe Tabelle 5.

Tabelle 5: EDX-Ergebnisse von KB001, KB002 und KB003 von Block 6

Material und Probenname	Atomare Zusammensetzung	Abweichung
	Atm. %	Gew. %
KB001 SnTe-reich		
Te	57,1 Atm. %	1,6 %
Sb	30,3 Atm. %	0,9 %
Sn	12,6 Atm. %	0,4 %
KB002 SnTe-arm		
Te	61,3 Atm. %	1,6 %
Sb	32,4 Atm. %	0,9 %
Sn	6,3 Atm. %	0,2 %
KB003 reines Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		
Te	59,9 Atm. %	1,8 %
Sb	40,1 Atm. %	1,3 %

Über den Vergleich der XRD-Daten lässt sich eine Aussage über die Kristallinität und die Fehlstellenkonzentration treffen, daher wurden die XRD-Daten in einem Diffraktogramm gegenübergestellt. Aus den Diffraktogrammen (Abbildung 31) ist ersichtlich, dass die zinnreiche Probe schwächere Reflexe, die für die Tetradymit-Struktur charakteristisch sind, aufweist. Die Ursache ist die Textur der Schicht, die mit Polfiguren bedeckt ist. Diese Polfiguren haben unterschiedliche Kristallorientierungen, weswegen die Reflexe unterschiedliche Intensitäten aufweisen [64].

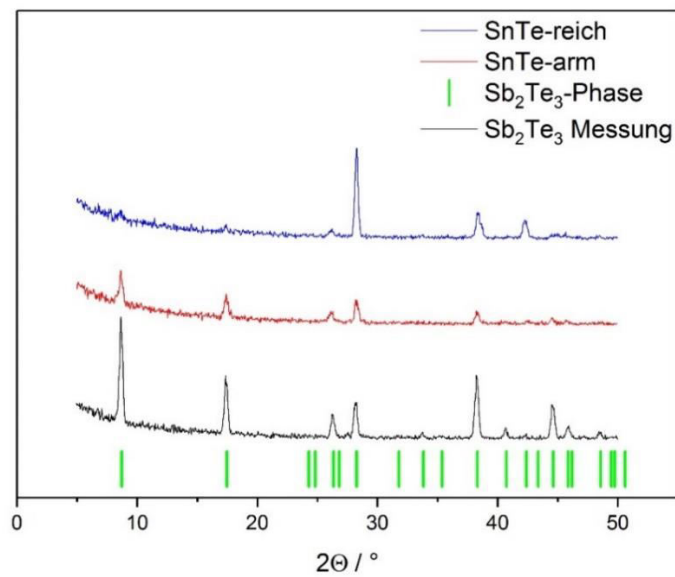


Abbildung 31: Vergleich der XRD-Daten der  $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ -Systeme.

Im Weiteren war es in dieser Arbeit außerdem möglich, ternäre Mischstrukturen zu synthetisieren. Diese sind zum Beispiel bei der Verdampfung von  $\text{PbTe}$  mit  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entstanden. Es wurde zunächst  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ohne Zumischungen abgeschieden, um einen Vergleich zu hergestellten Mischstrukturen ziehen zu können. Wie bei  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ist es bei der Synthese zur Dissoziation von Tellur gekommen, die in den ersten beiden Blöcken bei Temperaturen bis 250 °C kondensiert sind.

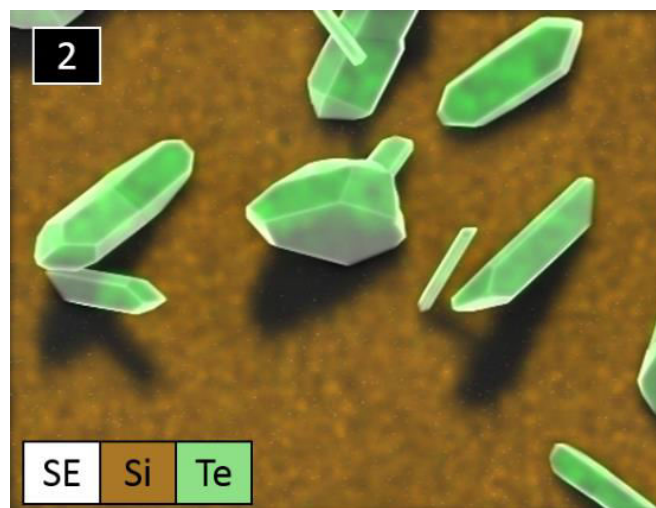


Abbildung 32: EDX-Mapping  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Block 2, reines Tellur (KB006)

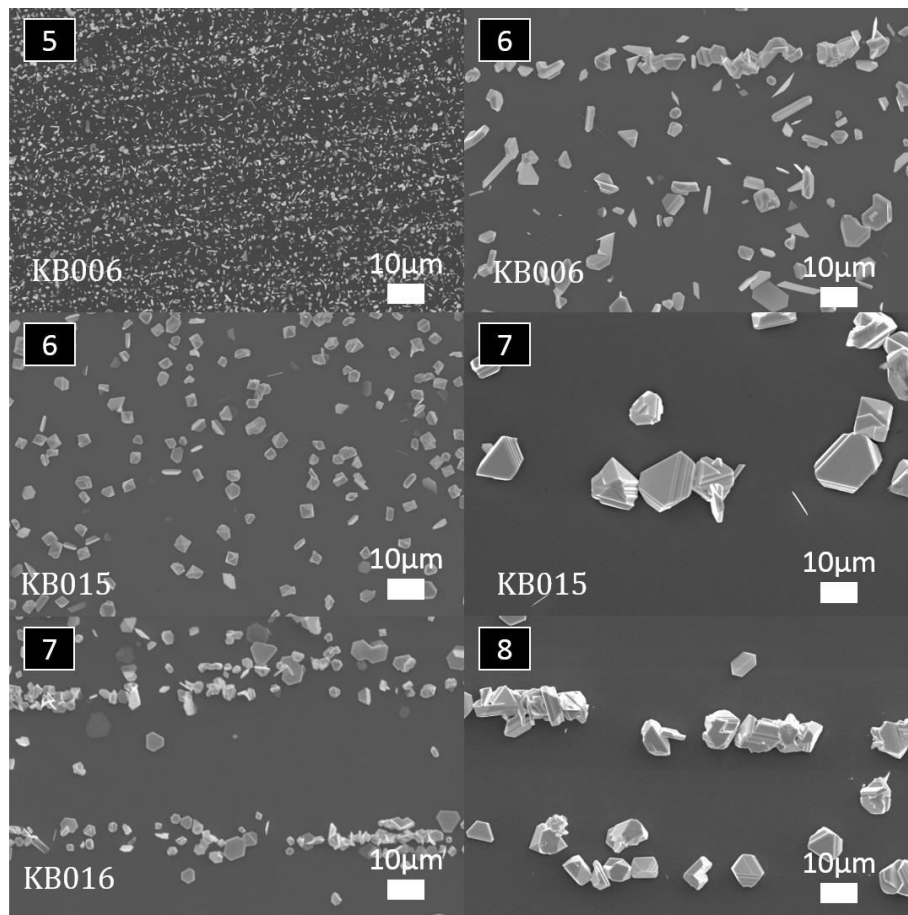


Abbildung 33: Vergleich der Topografie von reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (KB006), PbTe armer Pulvermischung (KB015) und von PbTe reicher Probe (KB016)

In der Abbildung 33 sind die REM-Bilder von dem reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und von den Mischungen mit PbTe dargestellt. Die beiden Proben KB015 und KB016, die eine Mischung aus PbTe und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  darstellen, zeigen optisch keine Unterschiede in der Struktur. Der einzige Unterschied liegt in der Temperatur, bei der sich die Strukturen ausgebildet haben. Dies kann daran liegen, dass die Substrate im Rohr manchmal von dem Argonfluss mitbewegt worden sind, wodurch eine Verschiebung der Blocktextur entstanden ist. Darüber hinaus kann es an den unterschiedlichen Dampfdrücken und Mischungsverhältnissen der Substanzen liegen. Bei  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  haben sich keine großen Strukturen ausgebildet, und es kann keine Ordnung der Strukturen beobachtet werden. Zum Beispiel sind bei den Mischstrukturen im Vergleich zum reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  hexagonale oder auch dreieckige Strukturteile mehrfach zu erkennen. Aus der Auswertung der XRD-Daten von KB015 und KB016 hat sich ergeben, dass sich die Rucklidgeite-Struktur gebildet hat. Diese Struktur ist ähnlich zu der Tetradymit-Struktur aufgebaut.



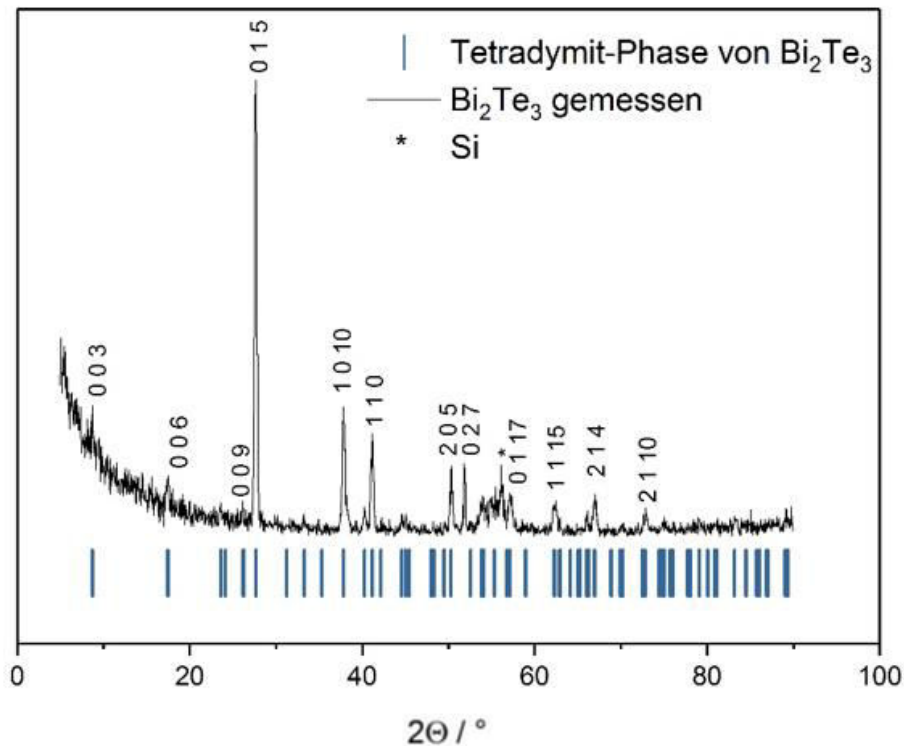
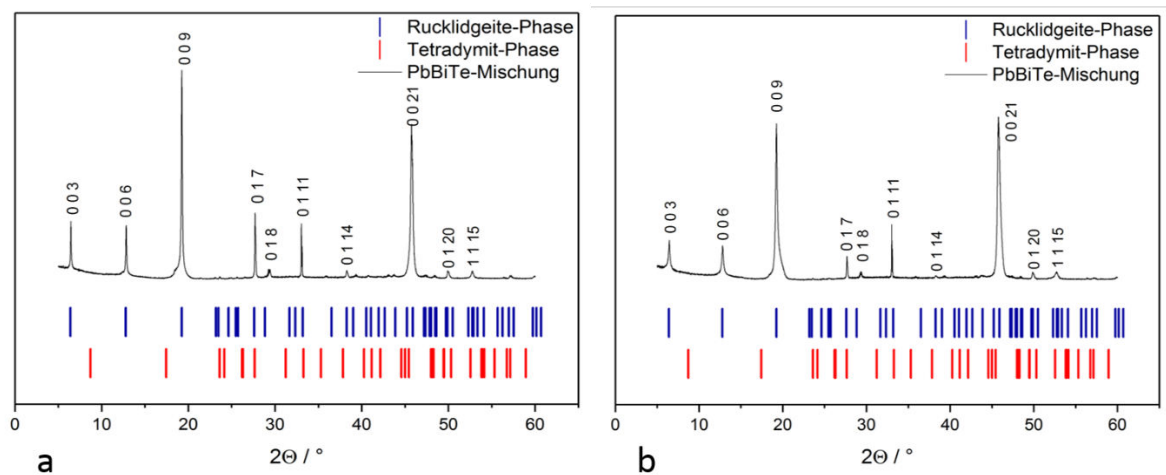
Abbildung 34: KB006, Diffraktogramm von dem reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Abbildung 35: XRD-Daten von a) KB015 PbTe-arme Probe und b) KB016 PbTe-reiche Probe.

Der Unterschied liegt in der Anzahl der Atomlagen in der Struktur. Die Tetradymite-Struktur weist eine QL-Serie von 555 auf, während bei der Rucklidgeite-Struktur eine Serie von 525252 ( $\text{Bi}_4\text{X}_3$ ) aufgebaut wird [65]. Ein Vergleich der beiden Strukturen ist in der Abbildung 36 dargestellt. Die EDX-Analyse der PbBiTe-Mischungen hat gezeigt, dass mit größerer

Menge von PbTe mehr Blei in die Rucklidgeite-Struktur eingebaut werden kann. Die Daten sind im Anhang in der Tabelle 9 gegeben.

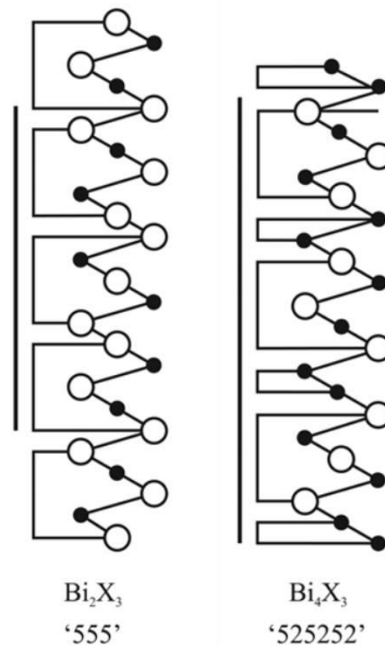


Abbildung 36: Skizze der Tetradymit- und der Rucklidgeite-Struktur [65].

Für  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit SnSe Proben (KB029-KB030) konnte zum Beispiel auf den Diffraktogrammen der Schichten nur die Phase von SnSe gefunden werden. In Abbildung 37 ist das Diffraktogramm von der Probe KB029 dargestellt. Die charakteristischen Peaks der SnSe-Phase liegen bei etwa  $33^\circ$  und bei  $54^\circ$ . EDX-Messungen zeigen, dass die gebildeten Strukturen sich aus etwa 57 Atm.% von Se, etwa 32 Atm.% von Sn und 11 Atm.% von Bi zusammensetzen (KB030). Es wird davon ausgegangen, dass die  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Phase amorph ist, und deswegen keine Reflexe in dem Diffraktogramm zeigt. Bei reinem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wurden nur 8 mg verdampft, was heißt, dass die Verdampfungstemperatur sehr hoch ist. Trotzdem konnten bei der reinen Probe von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Reflexe hoher Intensität der  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Phase beobachtet werden. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass SnSe Auswirkungen auf die Kristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  aufweist. Es könnte sein, dass die Temperatur im Reaktor nicht ausreicht um Volumendiffusion zu ermöglichen, wodurch die Kristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  durch Defekte nicht zustande kommt.

In der Arbeit von *Adouby et al.* wurden bereits SnBiSe-Mischsysteme über Erhitzen in Quarzrampullen hergestellt. In Ihrer Arbeit wurden die Mischstruktur  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  bei  $800^\circ\text{C}$  und bei einem Druck von  $10^{-5}$  Torr (etwa  $10^{-5}$  mbar) hergestellt [66].

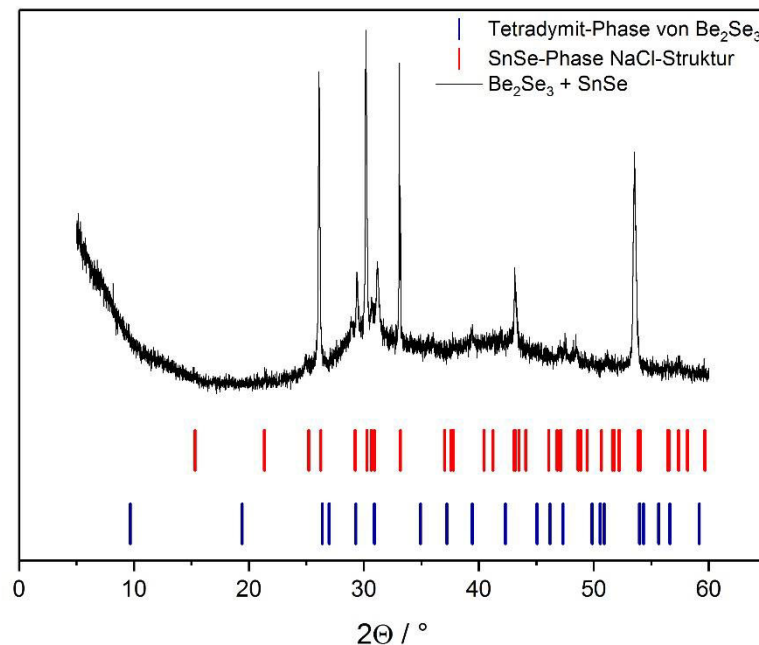


Abbildung 37: Diffraktogramm von KB029, repräsentativ für KB030.

## 4.2 Quaternäre Systeme

Bei der Koverdampfung von zum Beispiel von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit PbSe ist eine quaternäre  $\text{PbBi}_2(\text{Se},\text{Te})_4$  - Phase entstanden. Es wurde festgestellt, dass die Phase bei allen Kombinationen der Verbindungen hergestellt werden konnte. Sowohl bei der Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit PbSe als auch bei  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit PbTe ist unabhängig von dem Verhältnis der Pulver Proubaite-Phase beobachtet worden. Dies kann den XRD-Daten, die in den Abbildungen 38 und 39 dargestellt sind, entnommen werden. Proubaite-Struktur gehört zu Tetradymiten, die in der Untergruppe Joseite ( $\text{Bi}_4(\text{S},\text{Te})_3$ ) angeordnet ist [31]. Die Phase ist der Rucklidgeite-Struktur ähnlich [65]. Die REM-Bilder großer Strukturen der 4 Proben von KB019, KB020, KB034 und KB035 sind in der Abbildung 40 gezeigt. Man konnte bei allen Proben vergleichbare Strukturen beobachten.

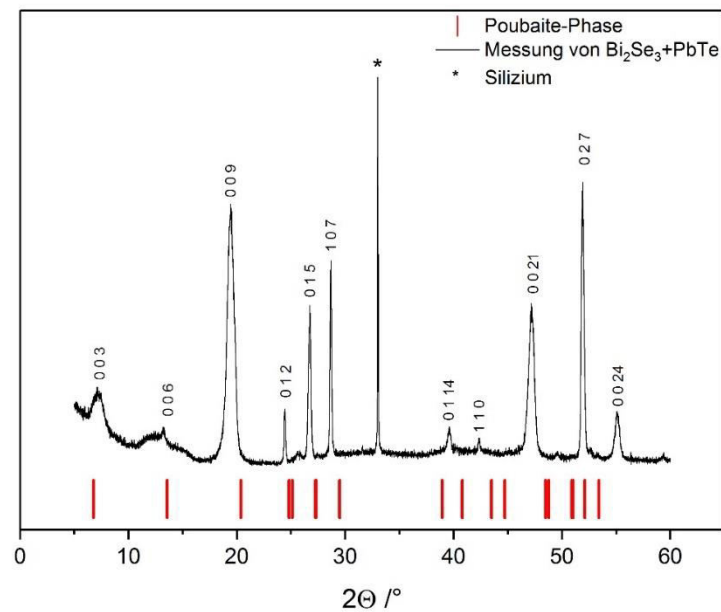


Abbildung 38: Diffraktogramm von KB019, repräsentativ für KB020.

Die Strukturen weisen sechseckige und manchmal dreieckige Strukturformen auf. Die perfekte Zusammensetzung für eine Poubaitte-Phase wurde von *Z. Johan et al.* auf  $\text{PbBi}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$  festgelegt [67]. EDX-Spektren haben bei Proben mit  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{PbTe}$  gezeigt, dass eine Poubaitte-Phase entstanden ist, die viel Selen und Bismut aufweist. Bei  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{PbSe}$  wurde mehr Te und doppelt so viel Pb wie bei  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{PbTe}$  nachgewiesen.

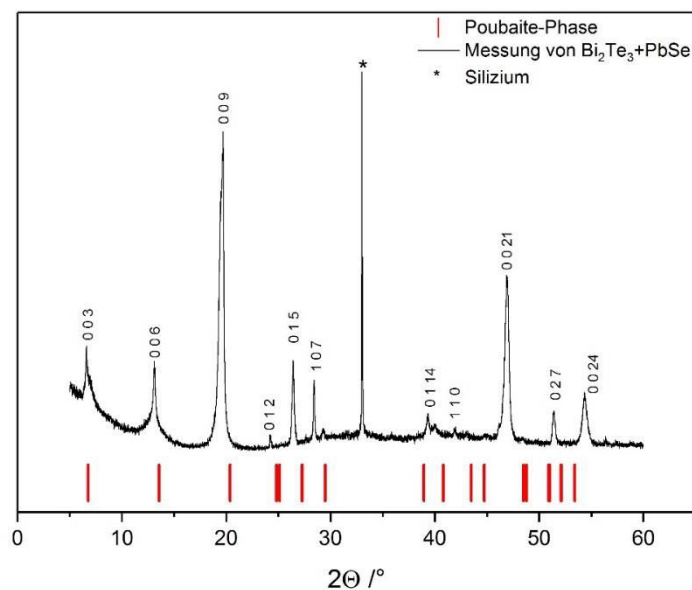


Abbildung 39: Diffraktogramm von KB034, repräsentativ für KB035.

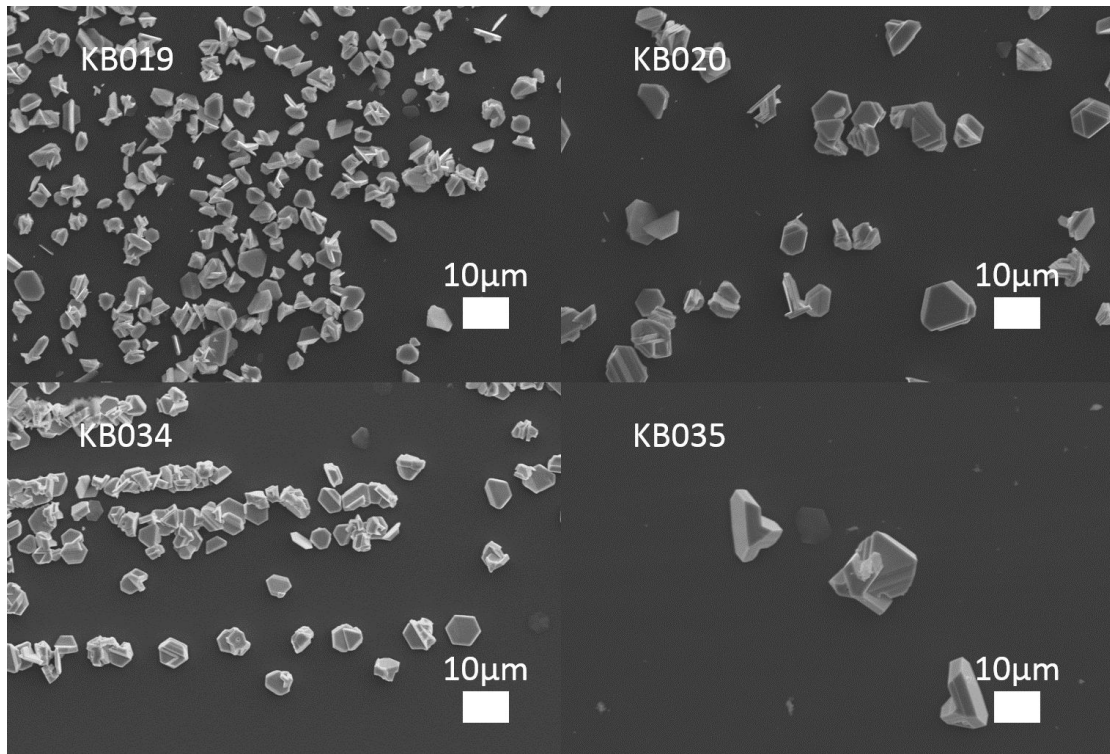


Abbildung 40: REM-Bilder von KB019, KB020 ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{PbTe}$ ), KB034 und KB035 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{PbSe}$ ).

Außerdem ist es möglich gewesen, die Atome der ternären Strukturen zu substituieren. Ein gutes Beispiel ist die Synthese von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit  $\text{SnSe}$ . Daraus wurde die  $\text{Sb}_2\text{TeSe}_2$ -Phase gebildet. Das dazugehörige Diffraktogramm ist in der Abbildung 41 dargestellt.

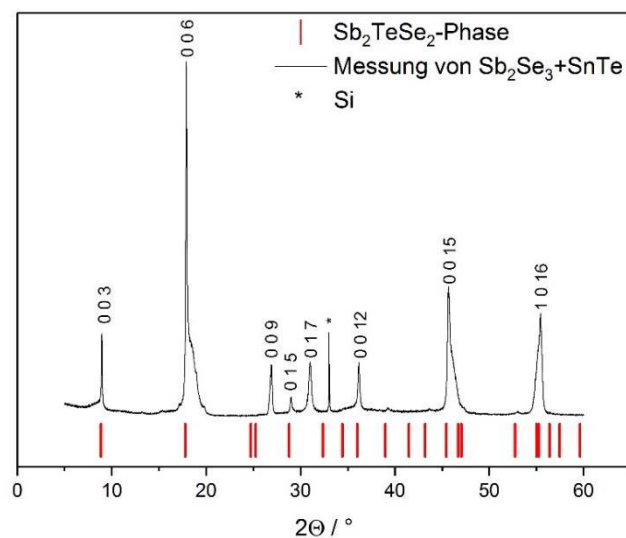


Abbildung 41: Diffraktogramm von KB022 ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3+\text{SnSe}$ ), repräsentativ für KB023.

Die EDX-Analyse hat ergeben, dass je nach Mengenverhältnis zwischen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{SnSe}$  sich der Anteil der Sn-Substituenten einstellen ließ. Bei  $\text{SnSe}$ -reichen Proben ergaben sich etwa 12 Atm.% und bei der Probe mit weniger  $\text{SnSe}$  hat man etwa 7 Atm.% an Sn in der  $\text{Sb}_2\text{TeSe}_2$ -Phase beobachtet. Die restlichen Strukturen und Ergebnisse wurden in der Tabelle zusammengefasst.

## 5. Ausblick

In dieser Arbeit wurden erfolgreich Substitutionen an binären und ternären Metallchalkogenidphasen durchgeführt und es wurden ternäre und quaternäre Mischphasen hergestellt. Mit den gewählten Prozessparametern konnten jedoch keine geschlossenen Schichten hergestellt werden. Mit dem HWE-Reaktor ist es indes möglich, bei längeren Synthesenzeiten mehr Material abzuscheiden und somit zu versuchen, eine geschlossene Schicht zu erzeugen. Dafür müsste die Abscheidedauer, die Prozess Temperatur und die Menge des Präkursors optimiert werden.

Außerdem wurden GeTe-Nanopartikel hergestellt. Sie wurden mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  verdampft, um festzustellen, ob Germaniumtellurid in die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichtstruktur eingebaut werden kann. Es ist dabei gelungen, eine Mischstruktur zu erzeugen, die laut EDX-Messungen für  $\text{Ge}_{x+y}\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}$  spricht und einen Germaniumgehalt von etwa 35 Atm.% bzw. 12 Atm.% Antimon enthält. Das REM-Bild der hergestellten Strukturen ist in der Abbildung 42 dargestellt. Außerdem bieten sich noch andere Materialien an, wie zum Beispiel zahlreiche Sulfide, aber auch explizit  $\text{As}_2\text{Te}_3$  und  $\text{As}_2\text{Se}_3$  an.

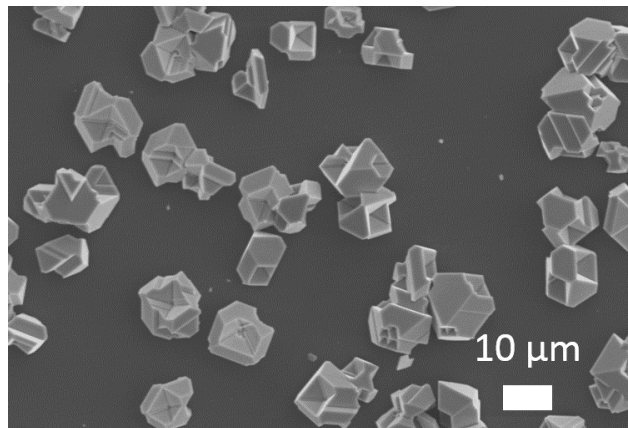


Abbildung 42: REM-Bilder von  $(\text{GeTe}+\text{Sb}_2\text{Te}_3)$  Strukturen

Nanopartikel eignen sich aufgrund ihrer hohen Oberfläche gut für die thermische Verdampfung. Somit könnten unterschiedliche durchgeführten Versuche ebenfalls mit nanopartikulären Pulvern wiederholt werden und die Ergebnisse mit den dieser Arbeit verglichen werden.

Um zu erfahren ob die Materialien gute Thermoelektrika sind, müssen die thermoelektrischen Eigenschaften ermittelt werden.

## 6. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während dieser Arbeit begleitet haben.

Insbesondere gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Möglichkeit die Bachelorarbeit an dem Lehrstuhl für anorganische Chemie durchzuführen und für die interessante Aufgabenstellung.

Herrn Prof. Dr. Roland Schmechel danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Als nächstes gebührt mein Dank Herrn Dr. Georg Bendt, der meine Bachelorarbeit betreut hat. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei M. Sc. Kevin Kaiser für die fachliche und geistige Unterstützung bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei Dagmar Götz, Dr. Andreas Kuczkowski, Dr. Chelladurai Ganesamoorthy, Dr. Shiping Wang, Dr. Christoph Wölper, M. Sc. Kevin Dzialkowski, M. Sc. Christoph Helling, M. Sc. Kevin Huse, M. Sc. Tim Komossa, M. Sc. Manuel Loor, M. Sc. Dominik Naglav, M. Sc. Sascha Saddeler, M. Sc. Phillip Steiniger, M. Sc. Lars Tuscher, M. Sc. Jessica Wiederkehr, B. Sc. Christian Stienen, Dipl.-Ing. Burkhard Hansen, B. Sc. Alla Heckel, B. Sc. Alexander Gehlhaar für die warmherzige Aufnahme und die schöne Zeit.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern Eduard und Tatyana Bomm bedanken, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben.

Konstantin Bomm



## 7. Literaturverzeichnis

- [1] Y. Liang, W. Wang, B. Zeng, G. Zhang, J. Huang, J. Li, T. Li, Y. Song, X. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2011**, 509 (16), 5147 – 5151.
- [2] R. Hackstock, *Energiewende: Die Revolution hat schon begonnen*, k&s, Kremayr und Scheriau, [S.l.] Wien **2014**.
- [3] *Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie; [Tagungsband]*, Haus der Technik Fachbuch (Eds: D. Jänsch), expert-Verl., Renningen **2009**.
- [4] S. Peters, *Materialrevolution: Nachhaltige und multifunktionale Materialien für Design und Architektur*, De Gruyter, Basel **2013**.
- [5] M. Hilgers, *Alternative Antriebe und Ergänzungen zum konventionellen Antrieb, Nutzfahrzeugtechnik lernen*, Springer Vieweg, Wiesbaden **2016**.
- [6] R. Höh, *Reise Know-How Wohnmobil-Handbuch: Anschaffung, Ausstattung, Technik, Reisevorbereitung, Tipps für unterwegs*, 3. ed., Sachbuch, Reise Know-How Verlag Peter Rump, Bielefeld **2016**.
- [7] L. Pudewill, *Thermoelektrischer Transport und Struktureigenschaften von dünnen Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten bei der Prozessvariation in der Atomlagenabscheidung*, Anchor Academic Publishing, Hamburg **2017**.
- [8] *Metal chalcogenide nanostructures for renewable energy applications*, 1st ed. (Eds: A. Qurashi), Wiley-Scrivener, Hoboken **2015**.
- [9] C. Strunk, *Moderne Thermodynamik: Von einfachen Systemen zu Nanostrukturen*, De Gruyter Studium, De Gruyter, Berlin, München, Boston **2015**.
- [10] C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, 27 (1), 1 – 43.
- [11] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 65 (1), 1 – 31.
- [12] R. C.N.R, M. A., C. A. K., *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.
- [13] G. Bendt, *Hauptgruppen- und Übergangsmetallchalkogenide aus Lösung und Gasphase: Dissertation, Essen* **2017**.
- [14] V. A. Kulbachinskii, V. G. Kytin, A. A. Kudryashov, P. M. Tarasov, *J. Solid State Chem.* **2012**, 193, 47 – 52.
- [15] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G. Jeffrey Snyder, *Mater. Today* **2011**, 14 (11), 526 – 532.
- [16] G. Tan, F. Shi, J. W. Doak, H. Sun, L.-D. Zhao, P. Wang, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (1), 267 – 277.

- [17] G. Tan, W. G. Zeier, F. Shi, P. Wang, G. J. Snyder, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2015**, 27 (22), 7801 – 7811.
- [18] H.-W. Jeon, H.-P. Ha, D.-B. Hyun, J.-D. Shim, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52 (4), 579 – 585.
- [19] T. Oeder, *Energien - effiziente Energiegewinnung anhand der Thermovoltaik und Blockheizkraftwerken*, GRIN Verlag GmbH, München **2007**.
- [20] F. Hüning, *Sensoren und Sensorschnittstellen*, De Gruyter Studium, De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Boston **2016**.
- [21] J. Lienig, H. Brümmer, *Elektronische Gerätetechnik: Grundlagen für das Entwickeln elektronischer Baugruppen und Geräte*, Springer Berlin, Berlin **2014**.
- [22] C. Junior, *Analyse thermoelektrischer Module und Gesamtsysteme*, 1. ed., Eul, Lohmar **2010**.
- [23] *Thermoelectric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanomaterials* (Eds: O. Eibl), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2015**.
- [24] E. A. Maciá Barber, *Thermoelectric materials: Advances and applications*, Pan Stanford Publ, Singapore **2015**.
- [25] W. Kulisch, *Nanotechnologie für Einsteiger: Herstellung und Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanostrukturen*, Verdammt clever!, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2016**.
- [26] *Hierarchical nanostructures for energy devices*, RSC nanoscience & nanotechnology, Vol. 35 (Eds: S. H. Ko, C. P. Grigoropoulos), Royal Society of Chemistry, Cambridge **2015**.
- [27] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science (New York, N.Y.)* **2008**, 320 (5876), 634 – 638.
- [28] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2 (5), 466.
- [29] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, 413 (6856), 597 – 602.
- [30] *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter (Eds: H. Landolt, O. Madelung), Springer, Berlin **1998**.
- [31] P. Bayliss, *AM MINERAL* **1991** (Volume 76, pages 257-265).
- [32] *Topological insulators: Fundamentals and perspectives* (Eds: F. Ortmann, S. Roche, S. O. Valenzuela), Wiley-VCH, Weinheim **2015**.
- [33] L. Pudewill, *Thermoelektrischer Transport und Struktureigenschaften von dünnen Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten bei der Prozessvariation in der Atomlagenabscheidung*, Diplomica Verlag GmbH, Hamburg **2017**.
- [34] M. V. Kovalenko, B. Spokoyny, J.-S. Lee, M. Scheele, A. Weber, S. Perera, D. Landry, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (19), 6686 – 6695.
- [35] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden **2007**.

- [36] T. Gerthsen, *Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren* **2006**.
- [37] M. Xia, K. Ding, F. Rao, X. Li, L. Wu, Z. Song, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8548.
- [38] J. Ma, Y. Wang, Y. Wang, Q. Chen, J. Lian, W. Zheng, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (31), 13588 – 13592. DOI: 10.1021/jp902952k.
- [39] G.-Y. Chen, B. Dneg, G.-B. Cai, T.-K. Zhang, W.-F. Dong, W.-X. Zhang, A.-W. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (3), 672 – 679.
- [40] A. K. Singh, R. G. Hennig, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (4), 42103.
- [41] G. P. Agrawal, N. K. Dutta, *Semiconductor Lasers*, Springer US, Boston, MA **1993**.
- [42] K. Cheng, Y. Guo, N. Han, Y. Su, J. Zhang, J. Zhao, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (15), 3788 – 3795.
- [43] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2014**, *508* (7496), 373 – 377.
- [44] *Moderne Beschichtungsverfahren: [die Beiträge dieses Buches entstammen einer Fortbildungsveranstaltung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover und dessen Geschäftsbereich Fortis in Witten]* (Eds: F.-W. Bach), Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [45] M. Sebastian, *Grundlagenuntersuchungen zur Laser-Plasma-CVD-Synthese von Diamant und amorphen Kohlenstoffen*, Laser in der Materialbearbeitung, Utz, Wiss, München **2002**.
- [46] W. Baumann, B. Herberg-Liedtke, *Chemikalien in der Metallbearbeitung: Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1996**.
- [47] W. Weißbach, *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, 10th ed., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden **1992**.
- [48] S. B, *Vakuum in Forschung und Praxis* **2016**, *28* (2), 14 – 61.
- [49] C. Drucker, E. Grüneisen, P. Kohnstamm, F. Körber, K. Scheel, E. Schrödinger, F. Simon, J. D. Waals, F. Henning, *Thermische Eigenschaften der Stoffe*, Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg **1926**.
- [50] W. Beitz, K.-H. Küttner, *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*, Springer, Berlin, Heidelberg **1995**.
- [51] W. Kerstin, *Fallbuch Physiologie: 75 Fälle aktive bearbeiten*, Georg Thieme Verlag **2005**.
- [52] O. Milton, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, Academic Press **2002**.
- [53] P. Walker, W. H. Tarn, *CRC handbook of metal etchants*, CRC Press, Boca Raton **1991**.
- [54] *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3. ed. (Eds: M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer), Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg **2016**.
- [55] E. Fischer Rivera, *Gasphasenabscheidung von Kobaltoxid-Schichten und Bestimmung ihrer katalytischen Aktivität am Beispiel der Totaloxidation von Methan*, 1st ed., Cuvillier, Göttingen **2004**.

- [56] W. Demtröder, *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*, Oldenbourg, München **2013**.
- [57] Daniel, *Atome, Festkörper, Kerne, Teilchen*, Physik, Vol. 4, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1999**.
- [58] N. van Well, *Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung, Dissertation, Frankfurt am Main* **2014**.
- [59] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse: Mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop; ein Handbuch für die Praxis*, Books on Demand, Norderstedt **2005**.
- [60] N. Kh. Abrikosov, *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds*, Plenum Press, New York **1969**.
- [61] W. Olbrich, *Entwicklung und Optimierung von Prozeßkomponenten zur ionenunterstützten Abscheidung bei PVD-Verfahren*, IPA-IAO - Forschung und Praxis, Berichte aus dem Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart, Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO), Stuttgart, Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart u, Vol. 202, Springer, Berlin, Heidelberg **1994**.
- [62] V. Piacente, P. Scardala, D. Ferro, *J. ALLOY. COMPD.* **1992**, 178 (1-2), 101 – 115.
- [63] F. Köhler, *Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik*, Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, Vol. 176, Forschungszentrum, Jülich **2013**.
- [64] E. Macherauch, H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde: 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*, 12. ed., Lehrbuch, Springer Vieweg, Wiesbaden **2014**.
- [65] C. Nigel J., C. Cristiana L., W. Thomas, S. Christopher J., *Can. Mineral.: MINERALS OF THE SYSTEM Bi-Te-Se-S RELATED TO THE TETRADYMITE ARCHETYPE: REVIEW OF CLASSIFICATION AND COMPOSITIONAL VARIATION* **2007**.
- [66] C. Pérez Vicente, J. L. Tirado, K. Adouby, J. C. Jumas, A. A. Touré, G. Kra, *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (9), 2131 – 2135.
- [67] J. Zdenek, P. Paul, *Can. Mineral.* **1987** (Vol. 25, pp. 625-63).
- [68] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition*, 92nd ed., CRC Press, Hoboken **2011**.
- [69] J. D. Smith, *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*, Elsevier Science, Burlington **2013**.
- [70] Peacock, M A; Berry, L G, *Roentgenographic observations on ore minerals, University of Toronto Studies, Geological Series*, **1940**, 44, 47-69.
- [71] Semiletov, S.A., *The electron diffraction analysis of the structure of antimony telluride Kristallografiya*, **1956**, 1, 403-406.

- [72] Semiletov, S.A., *The electron diffraction analysis of the structure of antimony telluride Kristallografiya*, **1956**, 1, 403-406.
- [72] Bilenkii, B.F.; Mikolaichuk, A.G.; Freik, D.M., Struktur und optische Eigenschaften von epitaxialen Sn Te-, Sn Se- und Sn S -Schichten *Physica Status Solidi*, **1968**, 28, K5-K7.
- [73] Atabaeva, E. Y.; Mashkov, S. A.; Popova, S. V., The crystal structure of a new modification of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-II Locality: Guanajuato, Mexico, *Kristallografiya*, **1973**.
- [74] Tideswell, N. W.; Kruse, F. H.; McCullough, J. D., The crystal structure of antimony selenide, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Locality: synthetic, *Acta Crystallographica*, **1957**.
- [75] Chattopadhyay, T.K.; Pannetier, J.; von Schnering, H.G., Neutron diffraction study of the structural phase transition in Sn S and Sn Se. *J. Phys. Chem. Solids*, **1986**, 47, 879-885
- [76] Chattopadhyay, T.K.; Grosshans, W.; von Schnering, H.G.; Holzapfel, W.B., High pressure X-ray diffraction study on the structural phase transitions in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation, *Physica B and C (Netherland)* (79,1975-), **1986**, 139, 356-360
- [77] Andriamihaja, A; Ibanez, A; Jumas, J C; Olivier-Fourcade, J; Philippot, E, Evolution structurale de la solution solide Sb<sub>2</sub> Te(3-x) Se(x) (0 < X < 2) dans le systeme Sb<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> - Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> *Revue de Chimie Minerale*, **1985**, 22, 357-368.
- [78] Zhukova, T. B.; Zaslavskii, A. I., X-ray structure determination of PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> Locality: synthetic *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **1970**, 11, 462-468
- [79] Agaev K A, Semiletov S A, *Kristallografiya* 13, Electron diffraction study of the structure of PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, (**1968**) 258-260.

# 8. Anhang

Tabelle 6: Teil 1 Synthetisierte Mischungen mit der Angabe der eingewogenen und verdampften Pulvermengen.

Probenamen	Materialsystem	Eingewogene Massen	Verdampfte Massen
KB001	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X SnTe	50mg X 80mg	15 mg
KB002	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X SnTe	80mg X 50mg	24 mg
KB003	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	130mg	26 mg
KB004	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ X SnTe	80mg X 50mg	36 mg
KB005	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ X SnTe	50mg X 80mg	21 mg
KB006	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	130mg	28 mg
KB007	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ X SnTe	80mg X 50mg	37 mg
KB008	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ X SnTe	50mg X 80mg	14 mg
KB009	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	130mg	50 mg
KB010	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ X SnTe	50mg X 80mg	14 mg
KB011	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ X SnTe	80mg X 50mg	14 mg
KB012	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	130mg	44 mg
KB013	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X PbTe	50mg X 80mg	32 mg
KB014	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X PbTe	80mg X 50mg	40 mg
KB015	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ X PbTe	80mg X 50mg	19 mg
KB016	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ X PbTe	50mg X 80mg	35 mg
KB017	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ X PbTe	50mg X 80mg	32 mg
KB018	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ X PbTe	80mg X 50mg	23 mg
KB019	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ X PbTe	50mg X 80mg	28 mg
KB020	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ X PbTe	80mg X 50mg	10 mg
KB021	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	130mg	8 mg
KB022	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X SnSe	80mg X 50mg	17 mg
KB023	Gescheitert	Gescheitert	X
KB024	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X SnSe	50mg X 80mg	26 mg

Tabelle 7: Synthetisierte Mischungen mit der Angabe der eingewogenen und verdampften Pulvermengen Teil 2.

Probenamen	Material	Eingewogene Massen	Verdampfte Massen
KB025	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ X SnSe	80mg X 50mg	19 mg
KB026	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ X SnSe	50mg X 80mg	26 mg
KB027	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ X SnSe	50mg X 80mg	13 mg
KB028	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ X SnSe	80mg X 50mg	12 mg
KB029	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ X SnSe	80mg X 50mg	11 mg
KB030	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ X SnSe	50mg X 80mg	12 mg
KB031	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X PbSe	50mg X 80mg	18 mg
KB032	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X PbSe	80mg X 50mg	20 mg
KB033	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ X PbSe	50mg X 80mg	24 mg
KB034	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ X PbSe	80mg X 50mg	20 mg
KB035	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ X PbSe	50mg X 80mg	25 mg
KB036	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ X PbSe	80mg X 50mg	22 mg
KB037	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ X PbSe	50mg X 80mg	18 mg
KB038	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ X PbSe	50mg X 80mg	11 mg
KB039	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ X PbSe	80mg X 50mg	13 mg

Tabelle 8: : Schmelztemperaturen [68, 69].

Material	Schmelztemperatur
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	620 °C
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	585 °C
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	612 °C
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	706 °C
SnTe	780 °C
SnSe	861 °C
PbTe	880 °C
PbSe	1040 °C

Tabelle 9: EDX-Daten von reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und den  $\text{PbBiTe}$ -Mischungen.

KB006 reines $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	Atomarer Anteil	Abweichung
Te	60,12 Atm.%	1,05 %
Bi	39,88 Atm.%	0,81 %
KB015 $\text{PbTe}$ -arm		
Te	57,51 Atm.%	1,12 %
Bi	27,15 Atm.%	1,08 %
Pb	15,34 Atm.%	0,65 %
KB016 $\text{PbTe}$ -reich		
Te	56,32 Atm.%	1,02 %
Bi	28,86 Atm.%	1,05 %
Pb	14,82 Atm.%	0,57 %

Tabelle 10: Ergebnisse der Phasenanalyse und EDX-Analyse Teil 1.

Probe	Mischung	Phasen
KB001	5 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ + 8 SnTe	Tetradymit mit Zinn versetzt
KB002	8 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ + 5 SnTe	Tetradymit mit Zinn versetzt
KB004	8 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + 5 SnTe	Tetradymit mit Zinn versetzt
KB005	5 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + 8 SnTe	Tetradymit mit Zinn versetzt
KB007	8 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ + 5 SnTe	Nicht identifiziert
KB008	5 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ + 8 SnTe	Nicht identifiziert
KB010	5 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ + 8 SnTe	Tetradymit mit Zinn versetzt
KB011	8 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ + 5 SnTe	Tetradymit mit Zinn versetzt
KB013	5 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ + 8 PbTe	Nicht identifiziert
KB014	8 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ + 5 PbTe	Nicht identifiziert



Tabelle 11: Ergebnisse der Phasenanalyse und EDX-Analyse Teil 1 Ergebnisse der Phasenanalyse und EDX-Analyse Teil 2.

Probe	Mischung	Phasen
KB015	8 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 5 PbTe	Rucklidgeite-Phase
KB016	5 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 8 PbTe	Rucklidgeite-Phase
KB017	5 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 8 PbTe	Nicht identifiziert
KB018	8 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 5 PbTe	Nicht identifiziert
KB019	5 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 8 PbTe	Poubaite-Phase
KB020	8 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 5 PbTe	Poubaite-Phase
KB022	8 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 5 SnSe	Sb <sub>2</sub> TeSe <sub>2</sub> -Phase mit Zinn versetzt
KB023	5 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 8 SnSe	Sb <sub>2</sub> TeSe <sub>2</sub> -Phase mit Zinn versetzt
KB024	5 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 8 SnTe	Sb <sub>2</sub> TeSe <sub>2</sub> -Phase mit Zinn versetzt
KB025	8 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 5 SnSe	Nicht identifiziert
KB026	5 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 8 SnSe	Nicht identifiziert
KB027	5 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 8 SnSe	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -Phase mit Zinn versetzt
KB028	8 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 5 SnSe	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -Phase mit Zinn versetzt
KB029	8 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 5 SnSe	SnSe-Phase
KB030	5 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 8 SnSe	SnSe-Phase
KB031	5 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 8 PbSe	Nicht identifiziert
KB032	8 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 5 PbSe	Sb <sub>2</sub> TeSe <sub>2</sub> -Phase, wenig Blei in der Phase
KB033	5 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 8 PbSe	Sb <sub>2</sub> TeSe <sub>2</sub> -Phase, wenig Blei in der Phase
KB034	8 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 5 PbSe	Poubaite-Phase
KB035	5 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 8 PbSe	Poubaite-Phase
KB036	8 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 5 PbSe	Sb <sub>2</sub> TeSe <sub>2</sub> -Phase, wenig Blei in der Phase
KB037	5 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 8 PbSe	Keine neue Struktur
KB038	5 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 8 PbSe	Nicht identifiziert
KB039	8 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 5 PbSe	Paraganajuatite mit Blei versetzt
KB047	8 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> + 5 GeTe	Ausblick

Tabelle 12: Pulverinformationen

Material	CAS	Hersteller	Reinheit
SnSe	1315-06-6	abcr	99,999 %
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	12068-69-8	Aldrich	99,999 %
PbSe	12069-00-0	abcr	99,99 %
PbTe	1314-91-6	abcr	99,99 %
SnTe	12040-02-7	Aldrich	99,999%
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	1315-05-5	Aldrich	99,99 %
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	1304-82-1	Aldrich	99,99 %
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	1327-50-0	abcr	99,999 %

Tabelle 13: Phasenquellen

<i>Material</i>	Kristallstruktur	Bezeichnung	Literatur
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	$R\bar{3}m$	Tetradymit	<i>Semiletov</i>
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$R\bar{3}m$	Tetradymit	<i>Peacock et Beery</i>
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Pbnm	Pbnm	<i>Tideswell et al.</i>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$R\bar{3}m$	Tetradymit	<i>Atabaeva et al.</i>
SnTe	$Fm\bar{3}m$	NaCl-Struktur	<i>Bilenkij, B.F et al.</i>
SnSe	Pnma	Pnma	<i>Chattopadhyay et al.</i>
PbSe	$Fm\bar{3}m$	NaCl-Struktur	<i>Chattopadhyay et al.</i>
PbTe	$Fm\bar{3}m$	NaCl-Struktur	<i>Chattopadhyay et al.</i>
$\text{Sb}_2\text{TeSe}_2$	$R\bar{3}m : H$	$\text{Sb}_2\text{TeSe}_2$ -Phase	<i>Andriamihaja et al.</i>
$\text{PbBi}_4\text{Te}_7$	$R\bar{3}m : H$	Rucklidgeite	<i>Zhukova et al</i>
$\text{PbBi}_2(\text{Se,Te})_4$	$R\bar{3}m$	Poubaite	<i>Agaev et al.</i>