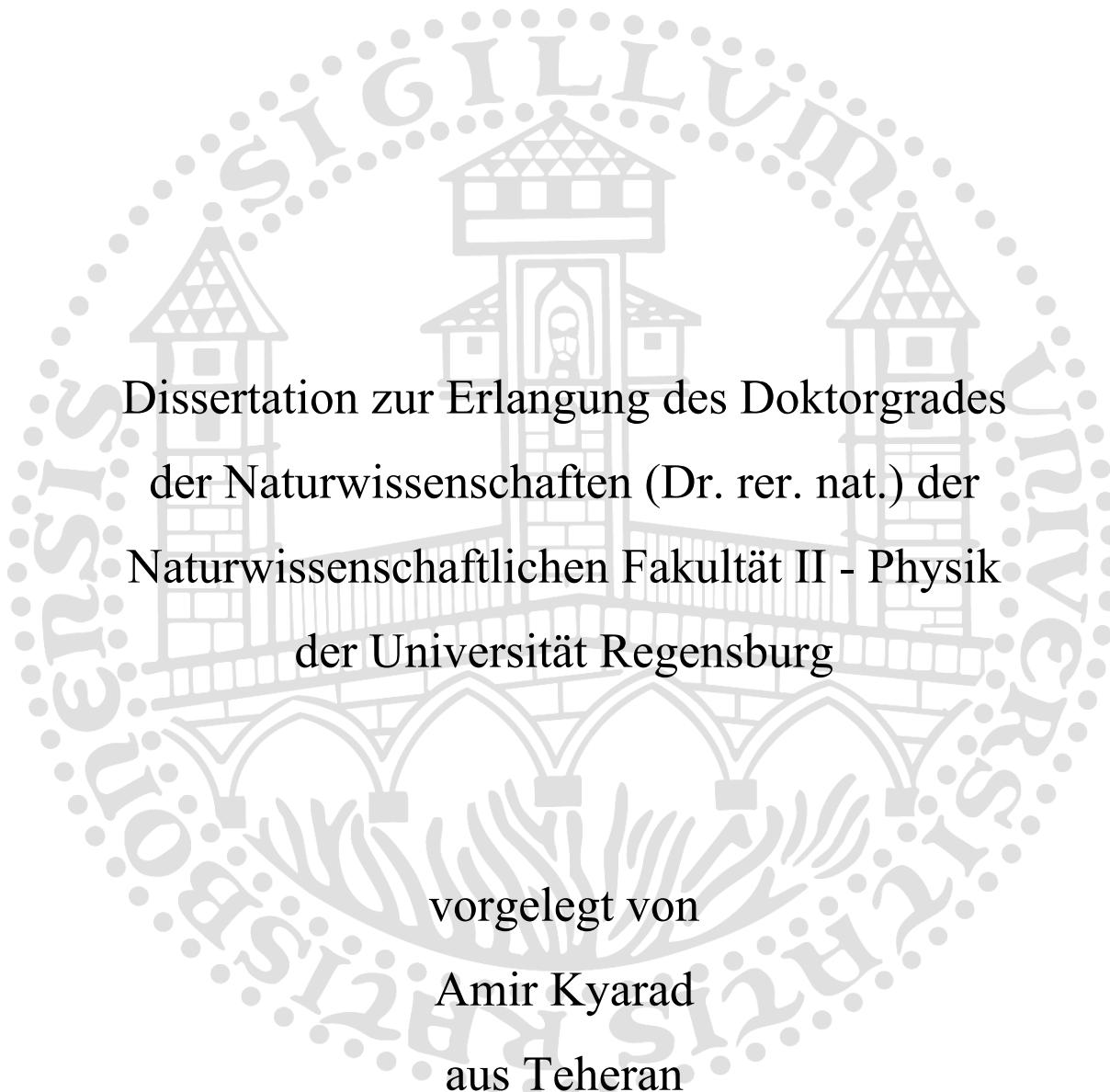


# **Thermoelektrische und Photovoltaische Effekte in Metall-Halbleiter Multilagen- strukturen**



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Amir Kyarad  
aus Teheran

2007

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Hans Lengfellner  
Promotionsgesuch eingereicht am: 09. Mai 2007  
Promotionskolloquium am: 26. Juli 2007

**Prüfungsausschuss:**

Vorsitzender: Prof. Dr. Vladimir Braun  
1. Gutachter: Prof. Dr. Hans Lengfellner  
2. Gutachter: Prof. Dr. Alfons Penzkofer  
Weiterer Prüfer: Prof. Dr. Christoph Strunk

**Diese Arbeit wurde unter Anleitung von  
Prof. Dr. H. Lengfellner angefertigt  
und von der Stiftung Industrieforschung, Köln  
(Forschungsvorhaben S 564) und von der  
Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.**

## Veröffentlichungen

1. K. Fischer, C. Stoiber, A. Kyarad, H. Lengfellner  
*Anisotropic Thermopower in Tilted Metallic Multilayer Structures*  
Appl. Phys. A **78**, 323 (2004)
2. A. Kyarad, H. Lengfellner  
*Anisotropic Thermopower in Al-Si-Multilayers*  
Proc. of the 2nd European Conference on Thermoelectrics of European Thermoelectric Society, Poland Kraków, 15-17 September 2004
3. A. Kyarad, H. Lengfellner  
*Al-Si multilayers – a synthetic material with large thermoelectric anisotropy*  
Appl. Phys. Lett., **85**, 5613 (2004)
4. A. Kyarad, H. Lengfellner  
*Angle dependent photovoltaic effect in Al-Si multilayers*  
Appl. Phys. Lett., **87**, 182113 (2005)
5. A. Kyarad, H. Lengfellner  
*Thermoelectric and photovoltaic effects in Al-Si multilayers*  
Proc. of the 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics of European Thermoelectric Society, Cardiff, UK, 10-11 April 2006
6. A. Kyarad, H. Lengfellner  
*Transverse Peltier Effect in tilted Pb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> multilayer structures*  
Appl. Phys. Lett., **89**, 192103 (2006)

## Konferenzbeiträge

1. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG),  
Regensburg Germany, März 2004, A. Kyarad,  
*Anisotropic Thermopower in Si-Al-Multilayers* (Poster)
2. 2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectrics of European Thermoelectric Society,  
Kraków Poland, September 15-17 (2004), A. Kyarad  
*Anisotropic Thermopower in Al-Si-Multilayers* (Vortrag)

3. Workshop anisotrope Thermokraft

Universität Regensburg, 25. Februar 2005, A. Kyarad

Al-Si Multilagenstrukturen, ein synthetisches Material mit hoher thermoelektrischer Anisotropie

4. 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics of European Thermoelectric Society,

Cardiff UK, 10-11 April 2006, A. Kyarad

*Thermoelectric and photovoltaic effects in Al-Si multilayers* (Vortrag)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>1 Thermoelektrizität</b>	<b>10</b>
<b>2 Anisotropie der Thermokraft</b>	<b>14</b>
2.1 Anisotrope Transporteigenschaften	16
2.1.1 <i>Transporteigenschaften senkrecht zu den Multilagenschichten</i>	16
2.1.2 <i>Transporteigenschaften parallel zu den Multilagenschichten</i>	19
2.2 Tensorielle Beschreibung der Transporteigenschaften	20
2.3 Transversal thermoelektrischer Response	22
2.4 Longitudinal thermoelektrischer Response	24
<b>3 Konstantan-Chromel Multilagenstrukturen</b>	<b>26</b>
3.1 Berechnung des transversal thermoelektrischen Response	26
3.2 Herstellungsprozess	27
3.3 Experimentelle Untersuchungen des thermoelektrischen Response	29
3.3.1 <i>Abhängigkeit des Response von der Strahlungsleistung</i>	30
3.3.2 <i>Abhängigkeit des Response vom Kippwinkel</i>	31
3.3.3 <i>Abhängigkeit des Response vom Dickenverhältnis</i>	32
<b>4 Aluminium-Silizium Multilagenstrukturen</b>	<b>35</b>
4.1 Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten von Silizium	35
4.2 Al-Si Phasendiagramm	37
4.3 Berechnung des transversal thermoelektrischen Response	38
4.4 Herstellung von Al-Si Multilagenstrukturen	39
4.5 Bestimmung der Anisotropie der Thermokraft	40
4.6 Herstellung verkippter Al-Si Multilagenstrukturen	43
4.7 Experimentelle Untersuchung des thermoelektrischen Response	43
4.7.1 <i>Response als Funktion der Laserleistung</i>	44
4.7.2 <i>Response als Funktion des Kippwinkels</i>	45
4.7.3 <i>Responsezeit als Funktion der Probendicke</i>	45
4.7.4 <i>Longitudinal thermoelektrischer Response</i>	47
4.8 Detektoreigenschaften von verkippten Multilagenstrukturen	50

<b>5 Winkelabhängiger photovoltaischer Effekt in Al-Si Multilagen</b>	<b>53</b>
5.1 Winkelabhängigkeit des photovoltaischen Effekts	53
5.2 Probenscan	55
5.3 Signalerzeugende Mechanismen	56
<b>6 Transversaler Peltier Effekt</b>	<b>64</b>
6.1 Peltier Effekt	64
6.2 Peltier Effekt in anisotropen Materialien	65
6.3 Herstellungsprozess	70
6.4 Bestimmung der Anisotropie der Thermokraft	70
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>75</b>
<b>8 Anhang</b>	<b>77</b>
8.1 Seebeck-Koeffizient	77
8.2 Messung von Temperaturunterschieden mit Thermoelementen	84
8.3 Tabellen	85
<i>Tabelle 2: Transporteigenschaften der verwendeten Metalle</i>	85
<i>Tabelle 3: Verwendete Laser</i>	86
<i>Tabelle 4: Verwendete Geräte</i>	86
<b>9 Literaturverzeichnis</b>	<b>87</b>

# Einleitung

Thermoelektrizität wurde zum ersten Mal vor mehr als einem Jahrhundert beobachtet. Im Jahre 1823 entdeckte der deutsche Physiker Thomas Johannes Seebeck ein magnetisches Feld an einem Metallring aus zwei verschiedenen Metallen, sobald die Kontaktstellen der Metalle auf unterschiedliche Temperaturen gebracht wurden. Dies resultiert aus einem Thermostrom der im Metallring aufgrund des Temperaturunterschiedes zwischen den Kontaktstellen fließt. Heutzutage wird der Seebeck-Effekt in thermoelektrischen Generatoren zur Energieerzeugung und in Thermoelementen zur Temperaturmessung ausgenutzt. Ein Jahrzehnt nach der Entdeckung des Seebeck-Effekts (1834) entdeckte der Schweizer Uhrmacher Jean Peltier dass Elektronen, die durch eine Kontaktstelle zwischen zwei verschiedenen Metallen fließen, an der Kontaktstelle je nach Stromrichtung entweder Wärme emittieren oder absorbieren können. Der Peltier-Effekt wird ausgenutzt um Kühler ohne bewegliche Teile herzustellen.

Vor einigen Jahren wurde an verkippt aufgewachsenen Dünnschichten des Hochtemperatursupraleitermaterials  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) ein „transversaler Seebeck-Effekt“ beobachtet: Die Erwärmung der Schichtoberfläche bei Bestrahlung durch einen Laserpuls erzeugt elektrische Spannungssignale, die an den Schichträndern abgegriffen werden können. Die Spannungen werden durch die natürliche Anisotropie der Thermokraft in diesem Material hervorgerufen. Derartige YBCO-Schichten haben sich mittlerweile als schnelle Detektoren für Laserstrahlung etabliert. Sie haben neben vielen vorteilhaften Eigenschaften aber auch nachteilige Charakteristika, wie Empfindlichkeit gegenüber chemischen Einflüssen und zu hohen Laserintensitäten. Deshalb bestand die Zielsetzung zunächst in der Suche nach geeigneten langzeitstabilen Materialien mit hoher thermoelektrischer Anisotropie. Künstlich hergestellte Multilagenstrukturen stellten sich als geeignete Kandidaten heraus.

Im 1. Kapitel wird der Seebeck-Effekt theoretisch behandelt. Eine kurze Herleitung des Seebeck-Koeffizienten mithilfe des Drude Modells wird gegeben. Eine ausführliche Herleitung des Seebeck-Koeffizienten steht im Anhang (Anhang 8.1).

Kapitel 2 beschäftigt sich mit Transporteigenschaften wie Thermokraft, thermische und elektrische Leitfähigkeit einer Multilagenstruktur. Anschließend wird der transversal thermoelektrische Response einer verkippten Multilagenstruktur berechnet.

Die Herstellung von metallischen Multilagenstrukturen (Kapitel 3) erfolgt durch Zusammensintern dünner Metallfolien zu einem Multilagenstapel A-B-A.... Verkippte Multila-

genstrukturen werden durch Frä- und Sägeverfahren aus den Multilagenblöcken herauspräpariert. Untersucht wird dann insbesondere der thermoelektrische Response der verkippten Proben, bei Bestrahlung mit verschiedenen Strahlungsquellen und in Abhängigkeit des Kippwinkels. Als Metallpaare wurden Konstantan und Chromel verwendet.

Im 4. Kapitel wird beschrieben wie durch Anlegieren Metall-Halbleiter-Multilagenschichten mit sehr hoher thermoelektrischer Anisotropie hergestellt werden. Rechnungen hatten gezeigt, dass in derartigen Strukturen eine wesentlich größere Anisotropie als in metallischen Multilagen zu erzielen sein sollte. In Versuchen mit der Materialkombination Aluminium und Silizium wurden diese Erwartungen bestätigt. Si bildet mit Al ein „Eutektikum“. Durch Anlegieren wird aus Al (A) und Si (B) eine Multilagenschicht A-B-A... hergestellt, mit sehr gutem elektrischem und thermischem Kontakt zwischen den Einzelschichten. An einem derartigen Multilagenblock wurde die sehr große thermoelektrische Anisotropie von ca. 1,5 mV/K beobachtet, der derzeit höchste bekannte Wert eines Materials.

Bei Untersuchungen zum Response verkippter Al-Si-Schichten zeigte sich nun ein weiterer neuartiger Effekt (Kapitel 5). Bei Responseuntersuchungen wird eine thermoelektrisch anisotrope Probe durch Laserstrahlung an ihrer Oberfläche erwärmt und das transversale thermoelektrische Spannungssignal gemessen. Um Reflexionsverluste zu vermeiden wurde die Probenoberfläche mit einer schwarzen Farbschicht versehen. Bei ungeschwärzten Proben wurden zusätzlich elektrische Spannungssignale beobachtet. Diese photovoltaischen Spannungen waren abhängig vom Einfallswinkel der Strahlung bzgl. der Probe, außerdem ergab sich ein photovoltaisches Signal vom sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit dem transversalen Peltier-Effekt. Eine verkippte Multilagenstruktur wird, ähnlich wie in Kapitel 3 bzw. Kapitel 4 beschrieben, aus Blei (Pb) und Bismut-Tellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) hergestellt. Eine Kontaktierung an den Seiten einer solchen Probe macht es möglich einen Strom durch diese Probe zu schicken. Die Folge ist ein Wärmetransport transversal zum elektrischen Strom von der Probenoberseite in Richtung der Probenunterseite. Bei einer elektrischen Stromdichte von 4 A/mm<sup>2</sup> konnte ein Temperaturunterschied von 22 °C zwischen Probenober- und Unterseite gemessen werden.

# 1 Thermoelektrizität

Im Folgenden wird einleitend der Seebeck-Effekt diskutiert. Eine genauere Betrachtung zu den Effekten mit Hilfe der Boltzmann-Transporttheorie wird im Anhang (Anhang 8.1) gegeben.

Dazu betrachtet man zwei elektrisch leitende Materialien A und B, die in elektrischem Kontakt stehen und zunächst überall die Temperatur  $T_0$  haben. Erwärmst man die Kontaktstelle auf die Temperatur  $T_1$ , so entsteht eine Potentialdifferenz zwischen den Enden der Materialien, die man als Spannung  $\Delta U$  messen kann (siehe Abb. 1.1). Dies ist als Seebeck-Effekt bekannt [1].

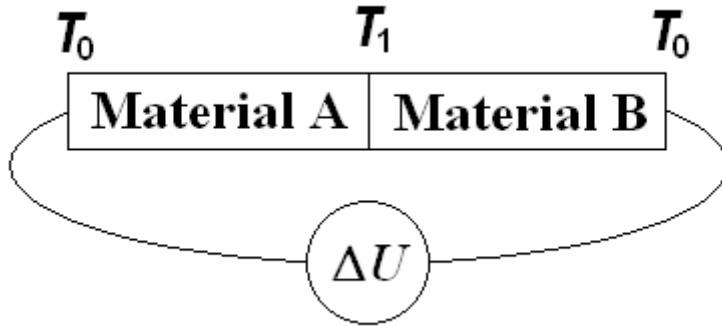


Abb. 1.1: Erwärmte Kontaktstelle zwischen zwei verschiedenen Materialien A und B mit  $T_1 > T_0$

Die Thermospannung  $\Delta U$  ist proportional zu  $\Delta T = T_1 - T_0$ . Die Proportionalitätskonstante für die Materialien A und B wird als differenzialer Seebeck-Koeffizient bezeichnet und ist definiert durch [1]:

$$\Delta S_{BA} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{Gl. 1.1}$$

Betrachtet man das Material A bzw. B (siehe Abb. 1.1), dann ist der absolute Seebeck-Koeffizient  $S_{A,B}$  definiert durch [2]:

$$\mathbf{E}_{A,B} = S_{A,B} \cdot \nabla \mathbf{T} \quad \text{Gl. 1.2}$$

Dabei ist  $\nabla T$  der Temperaturgradient und  $E_{A,B}$  das thermoelektrische Feld über das Material A bzw. B, das vom Temperaturgradienten  $\nabla T$  hervorgerufen wird. Allgemein gilt in einem isotropen Material:

$$E = S \cdot \nabla T \quad \text{Gl. 1.3}$$

Die Vorzeichenkonvention des Seebeck-Koeffizienten ist folgendermaßen: Sammeln sich bei einem Temperaturgradienten die Elektronen, aufgrund ihrer kleineren thermischen Energie am kalten Ende des Materials, dann ist der Seebeck-Koeffizient negativ, da in diesem Fall das thermoelektrische Feld entgegen dem Temperaturgradienten gerichtet ist. Dies ist bei Metallen mit einem freien Elektronengas der Fall. Bei einigen Übergangsmetallen ist der Seebeck-Koeffizient jedoch positiv [3]. Das heißt die Elektronen sammeln sich bei einem Temperaturgradienten am warmen Ende des Materials.

Zur Abschätzung der Größenordnung [4] des Seebeck-Koeffizienten geht man zunächst vom Drude Modell aus. Das Modell besagt dass in einem Leiter die Elektronen ein freies Elektronengas bilden und die Elektronen im Mittel nach der Zeit  $\tau$  gestreut werden. Wird ein elektrisches Feld  $E$  angelegt dann wirkt eine Kraft  $F = -eE$  auf jedes Elektron. Diese Kraft  $F$  führt zur Beschleunigung der Elektronen mit  $\dot{v}$ . Die Streuung der Elektronen bewirkt, dass beim Anlegen eines elektrischen Feldes der elektrische Strom nicht unendlich anwächst, sondern einen stationären Zustand erreicht. Die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen in Richtung des elektrischen Feldes wird als Driftgeschwindigkeit  $v^D$  bezeichnet. Im stationären Zustand gilt für die Driftgeschwindigkeit

$$v^D = \frac{e\tau}{m} E \quad \text{Gl. 1.4}$$

was gleichzeitig auch der Geschwindigkeitsänderung  $\Delta v^{el}$  innerhalb der Stoßzeit  $\tau$  entspricht. Liegt an Stelle eines elektrischen Feldes ein Temperaturgradient  $\nabla T = (dT/dx, 0, 0)$  an, so gilt für die Geschwindigkeitsänderung über die mittlere freie Weglänge  $l = v\tau$ :

$$\begin{aligned}
|\Delta \mathbf{v}^{th}| &= \Delta v_x^{th} = \frac{1}{2} (v_x(x-l) - v_x(x+l)) = -l \frac{dv_x}{dx} = -v_x \tau \frac{dv_x}{dx} \\
&= -\tau \frac{d}{dx} \frac{v_x^2}{2} = -\frac{\tau}{2} \frac{dv_x^2}{dT} \frac{dT}{dx} = -\frac{\tau}{2} \frac{dv_x^2}{dT} |\nabla \mathbf{T}|
\end{aligned} \tag{Gl. 1.5}$$

Berücksichtigt man die Verallgemeinerung  $\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2$  in der Gl. 1.5, ergibt sich:

$$|\Delta \mathbf{v}^{th}| = -\frac{\tau}{6} \frac{d\mathbf{v}^2}{dT} |\nabla \mathbf{T}| \text{ bzw. } \Delta \mathbf{v}^{th} = -\frac{\tau}{6} \frac{d\mathbf{v}^2}{dT} \nabla \mathbf{T} \tag{Gl. 1.6}$$

Die Driftgeschwindigkeit beträgt:  $v_x^D = e \tau E_x / m$  bzw.  $\mathbf{v}^D = e \tau \mathbf{E} / m$ . Im stationären Zustand muss gelten:  $\mathbf{v}^D + \Delta \mathbf{v}^{th} = 0$  (siehe Gl. 1.4 und Gl. 1.6). Daraus folgt für das elektrische Feld:

$$\mathbf{E} = -\frac{m}{6e} \frac{d\mathbf{v}^2}{dT} \nabla \mathbf{T} = S \cdot \nabla \mathbf{T}$$

mit dem Seebeck-Koeffizienten

$$S = -\frac{m}{6e} \frac{d\mathbf{v}^2}{dT} = -\frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \right) = -\frac{1}{3e} \frac{d\varepsilon}{dT} \tag{Gl. 1.7}$$

Dabei ist  $\varepsilon$  die kinetische Energie der Elektronen. Nach der klassischen statistischen Mechanik gilt  $\varepsilon = 3kT/2$ , was für Gl. 1.7 bedeutet:

$$S = -\frac{1}{3e} \frac{d\varepsilon}{dT} = -\frac{1}{2} \frac{k}{e} = -43 \mu V / K \tag{Gl. 1.8}$$

Diese mit Hilfe des Drude-Modells abgeleitete Abschätzung für den Seebeck-Koeffizienten ist um etwa einen Faktor 100 zu groß, da in einem Metall aufgrund der Fermi-Verteilung nur die Elektronen an der Fermi-Kante zur Leitung beitragen.

Berücksichtigt man, dass nur etwa ein Bruchteil  $T/T_F$  (wobei  $T_F = E_F/kT$  die Fermi-Temperatur ist) aller Elektronen zur Leitfähigkeit beiträgt, so erhält man

$$S = -\frac{1}{2} \frac{k}{e} \frac{T}{T_F}$$

für den Seebeck-Koeffizienten. Letzter Ausdruck ergibt für Metalle die richtige Größenordnung für  $S$ ,  $S \approx \mu\text{V/K}$ .

## 2 Anisotropie der Thermokraft

In einem thermoelektrisch anisotropen Material verläuft das thermoelektrische Feld im Allgemeinen nicht parallel zum Wärmestrom. Bestrahlung einer Dünnschicht kann daher zu transversalen thermoelektrischen Spannungen führen: Wärme, die an der Oberfläche durch Absorption von Licht erzeugt wird, fließt senkrecht zur Schichtoberfläche ins Schichtsubstrat. Durch die Anisotropie kann eine Komponente des thermoelektrischen Feldes parallel zur Schichtoberfläche erzeugt werden. Ein derartiger transversaler Seebeck-Effekt wurde zum ersten Mal an „verkippt“ aufgewachsenen Dünnschichten des Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) beobachtet [5][6][7][8].

YBCO wächst auf off-c-axis geschnittenen  $\text{SrTiO}_3$  Substratkristallen unter Beibehaltung der Orientierung des Substratkristalls auf. Entsprechend weisen die Schichten einen Kippwinkel  $\alpha$  auf, um den die c-Achse der Schicht gegenüber ihrer Oberflächennormalen geneigt ist („um  $\alpha$  verkippte Schicht“). Erwärmung einer derartigen YBCO-Schicht etwa durch einen Laserpuls erzeugt auf diese Weise thermoelektrische Spannungen, die seitlich an der Schicht abgegriffen werden können, wie in Abb. 2.1 dargestellt. Das transversal thermoelektrische Feld erzeugt also Signalspannungen an den Schichträndern, wobei in Bestrahlungsexperimenten mit Einzelpulsen eines Excimerlasers Spannungen über 200 V beobachtet wurden [6].

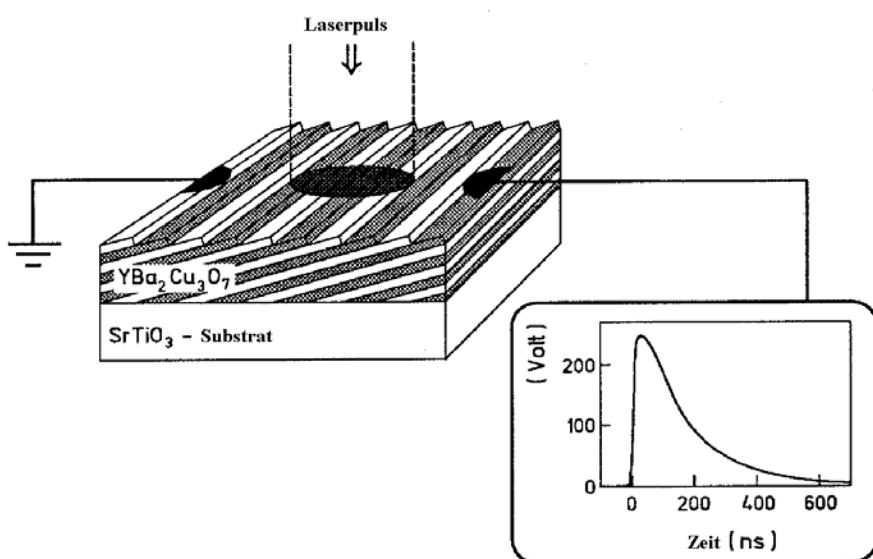


Abb. 2.1: Strahlungsdetektion mit verkippter YBCO-Schicht,  
der lagenartige Aufbau von YBCO erreicht typischerweise ca. 1000 Å

Mit Hilfe von Wärmetransportmodellen und einer tensoriellen Darstellung der Thermokraft können die Spannungssignale sowohl in ihrer Höhe als auch in ihrem zeitlichen Verlauf berechnet werden [9][10]. Dieser transversale Seebeck-Effekt wurde in der Folgezeit auch an anderen Hochtemperatursupraleitermaterialien [11] beobachtet. Verkippte YBCO-Schichten haben sich mittlerweile als sehr geeignete Detektoren für Laserstrahlung etabliert [12]. Vorteilhafte Eigenschaften dieser patentierten Detektoren [13] sind: Empfindlichkeit weitgehend unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts [8], Zeitauflösung bis in den psec-Bereich [14], flächenhafte Detektion, keine Stromversorgung notwendig („self powered“), relativ einfache Herstellung. Nachteilige Eigenschaften dieser Dünnschichtdetektoren sind: Empfindlichkeit gegenüber chemischen Einflüssen (Alterung, Zersetzung durch Feuchtigkeitsaufnahme, Veränderung der Sauerstoffbeladung) und gegenüber zu hohen Strahlungsintensitäten. Ein einziger intensiver Laserpuls kann die Schicht völlig zerstören. Da die Schichtorientierung bei Schichtdicken  $> 2000 \text{ \AA}$  verloren geht, lassen sich auch keine dickeren Schichten – mit mehr Reserve gegen Laserablation – herstellen.

Die Anisotropie vieler physikalischer Eigenschaften bei den Hochtemperatursupraleitermaterialien (z.B. YBCO) wird dem lagenartigen Aufbau dieser Strukturen zugeschrieben. In Richtung der c-Achse wechseln sich „gutleitende“ Kupfer-Sauerstoff-Ebenen mit weniger leitfähigen Zwischenlagen ab (vgl. Abb. 2.1). Insofern war es nahe liegend, die thermoelektrische Anisotropie dieser Materialien durch künstliche Multilagenstrukturen A-B-A-..., wobei A bzw. B leitfähige Materialien mit ansonsten verschiedenen Eigenschaften  $S_{A,B}$ ,  $\lambda_{A,B}$ ,  $\sigma_{A,B}$  sind, nachzuahmen. Hierbei ist  $S_{A,B}$  der absolute Seebeck-Koeffizient,  $\lambda_{A,B}$  die Wärmeleitfähigkeit und  $\sigma_{A,B}$  die elektrische Leitfähigkeit vom Material der Einzelschichten A bzw. B (siehe Abb. 2.2).

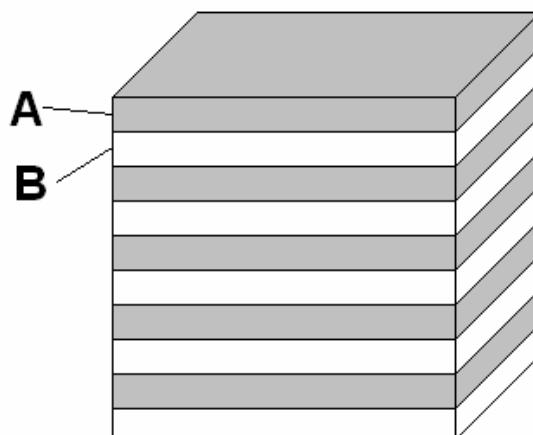


Abb. 2.2: Multilagenstapel aus Materialien A und B

## 2.1 Anisotrope Transporteigenschaften

In diesem Kapitel werden die richtungsabhängigen physikalischen Eigenschaften wie elektrische und thermische Leitfähigkeit und Thermokraft eines Multilagenstapels (siehe Abb. 2.2) bestehend aus den Materialien A und B berechnet. Im Folgenden werden die physikalischen Eigenschaften senkrecht zu den Multilagenschichten mit  $\perp$  und die physikalischen Eigenschaften parallel zu den Multilagenschichten mit  $\parallel$  indiziert. Da sich die verschiedenen Schichten periodisch wiederholen genügt es 2 Schichten (A und B) zu betrachten (siehe Abb. 2.3). Die Transporteigenschaften in paralleler  $\parallel$  und senkrechter  $\perp$  Richtung können mittels der Kirchhoffschen Gesetze bestimmt werden.

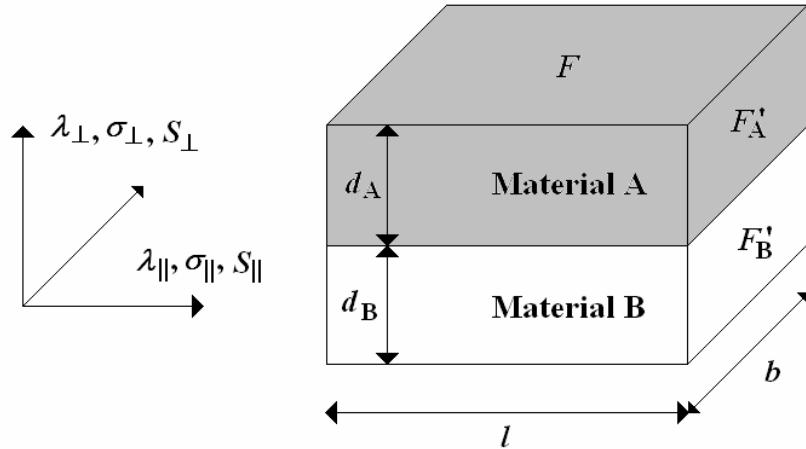


Abb. 2.3: Multilagenstruktur aus den Lagen A und B

### 2.1.1 Transporteigenschaften senkrecht zu den Multilagenschichten

Zur Berechnung von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit  $\sigma_{\perp}$  und  $\lambda_{\perp}$  betrachtet man die Materialien A und B als Reihenschaltung (siehe Abb. 2.3). Der Wärmewiderstand  $R^{th}$  eines Körpers ist gegeben durch

$$R^{th} = \frac{1}{\lambda} \frac{\text{Länge}}{\text{Querschnitt}} \quad \text{Gl. 2.1}$$

Demnach gilt für die thermische Leitfähigkeit in senkrechter Richtung:

$$\lambda_{\perp} = \frac{1}{R_{\perp}^{th}} \cdot \frac{d_A + d_B}{F} \quad \text{Gl. 2.2}$$

wobei  $F$  der Querschnitt und  $R_{\perp}^{th}$  der thermische Widerstand in senkrechter Richtung ist. Für  $R_{\perp}^{th}$  gilt:

$$R_{\perp}^{th} = R_A^{th} + R_B^{th} = \frac{1}{F} \cdot \left( \frac{d_A}{\lambda_A} + \frac{d_B}{\lambda_B} \right) \quad \text{Gl. 2.3}$$

Setzt man die Gl. 2.3 in die Gl. 2.2 ein dann ergibt sich

$$\lambda_{\perp} = \frac{\lambda_A \lambda_B (d_A + d_B)}{d_B (\lambda_A + \lambda_B)} = \frac{\lambda_A \lambda_B (1 + p)}{p \lambda_A + \lambda_B},$$

wobei  $p = d_B / d_A$  das Dickenverhältnis der beiden Materialien A und B beschreibt. Analog erhält man für den elektrischen Widerstand in senkrechter Richtung

$$R_{\perp}^{el} = R_A^{el} + R_B^{el} = \frac{1}{F} \cdot \left( \frac{d_A}{\sigma_A} + \frac{d_B}{\sigma_B} \right).$$

Daraus folgt für die elektrische Leitfähigkeit in senkrechter Richtung

$$\sigma_{\perp} = \frac{\sigma_A \sigma_B (1 + p)}{p \sigma_A + \sigma_B}.$$

Für die Berechnung der Thermokraft  $S_{\perp}$  betrachtet man eine Temperaturdifferenz  $\Delta T = \Delta T_A + \Delta T_B$  in senkrechter Richtung. Im stationären Zustand stellt sich ein linearer Temperaturverlauf in jeder Schicht ein (siehe Abb. 2.4).

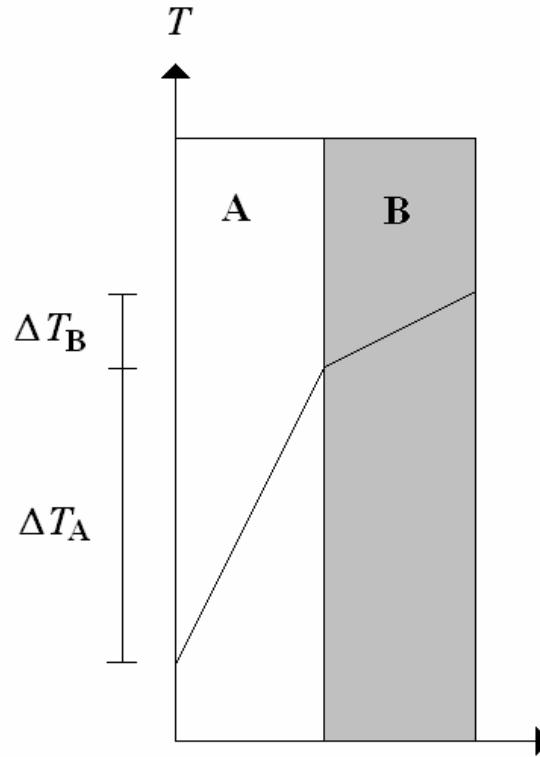


Abb. 2.4: Temperaturverlauf bei einem Temperaturgradienten senkrecht zu den Multilagenschichten

In diesem Zustand gilt

$$\Delta T_A = \frac{R_A^{th}}{R_A^{th} + R_B^{th}} \Delta T \text{ bzw. } \Delta T_B = \frac{R_B^{th}}{R_A^{th} + R_B^{th}} \Delta T .$$

Für die entstehende thermoelektrische Spannung ergibt sich:

$$U_{\perp} = U_{\perp A} + U_{\perp B} = S_A \cdot \Delta T_A + S_B \Delta T_B = \left( S_A \frac{R_A^{th}}{R_A^{th} + R_B^{th}} + S_B \frac{R_B^{th}}{R_A^{th} + R_B^{th}} \right) \Delta T .$$

Außerdem gilt  $U_{\perp} = S_{\perp} \cdot \Delta T$ , also muss

$$S_{\perp} = S_A \frac{R_A^{th}}{R_A^{th} + R_B^{th}} + S_B \frac{R_B^{th}}{R_A^{th} + R_B^{th}} = \frac{S_A \lambda_B + p S_B \lambda_A}{p \lambda_A + \lambda_B} \quad \text{Gl. 2.4}$$

## 2.1.2 Transporteigenschaften parallel zu den Multilagenschichten

Zur Berechnung von  $\lambda_{\parallel}$  und  $\sigma_{\parallel}$  muss man die Materialschichten A und B als Parallelschaltung betrachten (siehe Abb. 2.3). Der thermische Widerstand der jeweiligen Schichten ergibt sich wieder aus Gl. 2.1:

$$R_{A,B}^{th} = \frac{1}{\lambda_{A,B}} \cdot \frac{l}{F'_{A,B}} \quad \text{Gl. 2.5}$$

wobei  $l$  die Länge und  $F'_{A,B}$  die Querschnittsflächen von Material A bzw. B darstellen. Da es sich um eine Parallelschaltung handelt ergibt sich für den reziproken Wärmewiderstand in paralleler Richtung

$$\frac{1}{R_{\parallel}^{th}} = \frac{1}{R_A^{th}} + \frac{1}{R_B^{th}} = \lambda_A \frac{F'_A}{l} + \lambda_B \frac{F'_B}{l} = \frac{b}{l} (\lambda_A d_A + \lambda_B d_B) \quad \text{Gl. 2.6}$$

Daraus folgt für die Wärmeleitfähigkeit parallel zu den Schichten:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{1}{R_{\parallel}^{th}} \cdot \frac{l}{F'_A + F'_B} = \frac{\lambda_A + p\lambda_B}{(1+p)}.$$

Analog ergibt sich für den reziproken elektrischen Widerstand

$$\frac{1}{R_{\parallel}^{el}} = \frac{1}{R_A^{el}} + \frac{1}{R_B^{el}} = \frac{b}{l} (\sigma_A d_A + \sigma_B d_B)$$

und damit die elektrische Leitfähigkeit in paralleler Richtung:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{\sigma_A + p\sigma_B}{1+p}.$$

Zur Bestimmung der Thermokraft  $S_{\parallel}$  legt man einen Temperaturgradienten parallel zu den Schichten A und B an. Für die Thermospannung entlang den Schichten A und B gilt nun

$U_{A,B} = S_{A,B} \cdot \Delta T$ . Mit Kirchhoffs Maschenregel erhält man für die gesamte Thermospannung in paralleler Richtung

$$U_{\parallel} = \frac{U_A R_B + U_B R_A}{R_A + R_B} = \frac{U_A \frac{l}{\sigma_B F_B} + U_B \frac{l}{\sigma_A F_A}}{\frac{l}{\sigma_A F_A} + \frac{l}{\sigma_B F_B}} = \frac{S_A \sigma_A + p S_B \sigma_B}{\sigma_A + p \sigma_B} \Delta T.$$

Da aber andererseits auch gilt  $U_{\parallel} = S_{\parallel} \cdot \Delta T$ , muss gelten:

$$S_{\parallel} = \frac{S_A \sigma_A + p S_B \sigma_B}{\sigma_A + p \sigma_B} \quad \text{Gl. 2.7}$$

## 2.2 Tensorielle Beschreibung der Transporteigenschaften

Physikalische Eigenschaften uniaxialer Systeme (trigonal, hexagonal, tetragonal) können durch symmetrische Tensoren 2. Stufe ( $3 \times 3$ -Matrizen) beschrieben werden [15]. Bei tetragonalen Strukturen (siehe Abb. 2.2) vereinfachen sich diese Matrizen, wenn man die Koordinatenachsen parallel zu den Kristallachsen wählt, zu einer Matrix in Hauptachsenform (Diagonalform) [15]:

$$\lambda' = \begin{pmatrix} \lambda_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\perp} \end{pmatrix}, \quad \sigma' = \begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\perp} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}' = \begin{pmatrix} S_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & S_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & S_{\perp} \end{pmatrix}$$

wobei  $\lambda'$  der Wärmeleitfähigkeitstensor,  $\sigma'$  der elektrische Leitfähigkeitstensor und  $S'$  der Seebeck-Tensor ist. Verkippt man eine Multilagenstruktur um einen Winkel  $\alpha$  um die y-Achse (siehe Abb. 2.5), dann müssen die Tensoren  $\lambda'$ ,  $\sigma'$  und  $\mathbf{S}'$  transformiert werden. Dies geschieht mittels einer unitären Transformationsmatrix [16]

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & -\sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

Gl. 2.8

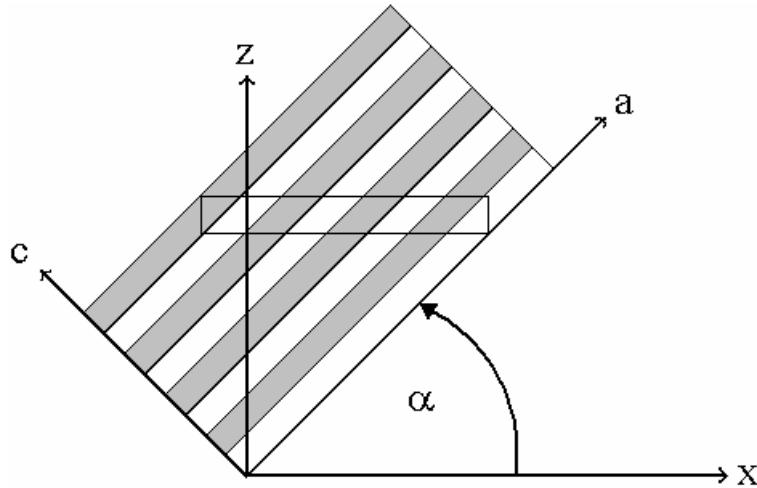


Abb. 2.5: Verkippte Multilagenstruktur im Koordinatensystem

Transformiert man die Tensoren  $\lambda'$ ,  $\sigma'$  und  $\mathbf{S}'$  mittels der unitären Transformationsmatrix (siehe Gl. 2.8) erhält man

$$\lambda = \mathbf{U} \cdot \lambda' \cdot \mathbf{U}^{-1} = \begin{pmatrix} \lambda_{\parallel} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & \lambda_{\parallel} & 0 \\ \frac{1}{2}(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) & 0 & \lambda_{\parallel} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha \end{pmatrix}$$

$$\sigma = \mathbf{U} \cdot \sigma' \cdot \mathbf{U}^{-1} = \begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} \cos^2 \alpha + \sigma_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & \sigma_{\parallel} & 0 \\ \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) & 0 & \sigma_{\parallel} \cos^2 \alpha + \sigma_{\perp} \sin^2 \alpha \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{S}' \cdot \mathbf{U}^{-1} = \begin{pmatrix} S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & S_{\parallel} & 0 \\ \frac{1}{2}(S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) & 0 & S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha \end{pmatrix}$$

Gl. 2.9

## 2.3 Transversal thermoelektrischer Response

Ein Temperaturgradient in  $z$ -Richtung  $\nabla T = (0,0,\nabla_z T)$  einer verkippten Multilagenstruktur (siehe Abb. 2.6) erzeugt ein thermoelektrisches Feld  $\mathbf{E} = \mathbf{S} \cdot \nabla T$  (siehe Gl. 1.3):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & S_{\parallel} & 0 \\ \frac{1}{2}(S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) & 0 & S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \nabla_z T \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \cdot \nabla_z T \\ 0 \\ (S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha) \cdot \nabla_z T \end{pmatrix} \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.10}$$

An der Gl. 2.10 sieht man, dass das erzeugte thermoelektrische Feld  $\mathbf{E}$  im Allgemeinen nicht parallel zum Temperaturgradienten  $\nabla T$  ist. Das elektrische Feld besitzt eine Komponente parallel zum Temperaturgradienten ( $E_z$ ) und eine Komponente senkrecht dazu ( $E_x$ ).

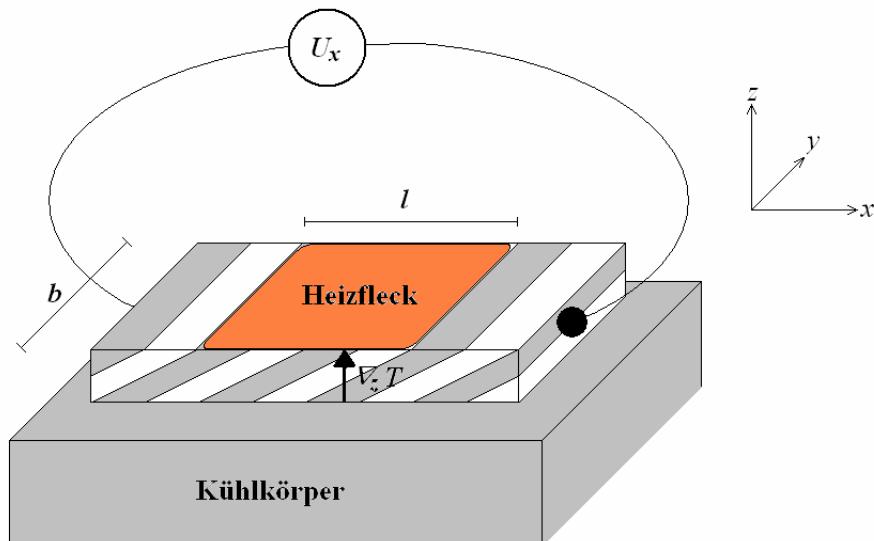


Abb. 2.6: Wärmeleitung durch eine Probe mit Temperaturgradient

Ein Heizfleck mit der Fläche  $A = b \cdot l$ , wobei  $l$  die Länge und  $b$  die Breite des Heizflecks ist, erzeugt auf der Oberfläche einer verkippten Multilagenstruktur (siehe Abb. 2.6) einen Temperaturgradient  $\nabla T$ . Wird die Probenoberfläche großflächig bestrahlt, dann kann man davon ausgehen dass sich die Wärme nur eindimensional, senkrecht zur Probenoberfläche ( $z$ -Richtung) ausbreitet. Ein Heizfleck kann z. B. durch Bestrahlung der Probenoberfläche

durch Laserlicht erzeugt werden. Die Probe ist auf eine Wärmesenke (Kühlkörper) montiert. Bei konstanter Laserleistung  $P$  stellt sich ein konstanter Temperaturgradient  $\nabla T$  ein und es herrscht ein stationärer Zustand.

Im stationären Zustand gilt für die Wärmestromdichte aufgrund des Temperaturgradienten:  $\mathbf{j}^Q = \lambda \nabla T$ . Für den Wärmestrom in  $z$ -Richtung gilt:  $j_z^Q = \lambda_{zz} \nabla_z T$ , wobei  $\lambda_{zz} = (\lambda_{||} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha)$  die thermische Leitfähigkeit in  $z$ -Richtung ist (siehe Gl. 2.9). Die Heizleistung die erforderlich ist um den Wärmestrom in der Probe aufrecht zu erhalten ergibt sich aus  $P = j_z^Q \cdot A = A \cdot \lambda_{zz} \cdot \nabla_z T$ . Daraus folgt:

$$\nabla_z T = \frac{P}{A \cdot \lambda_{zz}} \quad \text{Gl. 2.11}$$

Der Temperaturgradient  $\nabla_z T$  erzeugt ein thermoelektrisches Feld  $\mathbf{E}$ . Für die Spannung in  $x$ -Richtung die aufgrund dieses Feldes erzeugt wird gilt:

$$U_x = E_x \cdot l = \frac{l}{2} (S_{||} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \cdot \nabla_z T \quad \text{Gl. 2.12}$$

Der transversal thermoelektrische Response ergibt sich durch das Einsetzen von Gl. 2.11 in die Gl. 2.12 [17]:

$$U_x = \frac{P \cdot l}{2A} \cdot \frac{(S_{||} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha)}{(\lambda_{||} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha)} = \frac{P}{2b} \cdot \frac{\Delta S \cdot \sin(2\alpha)}{\lambda_{zz}} \quad \text{Gl. 2.13}$$

wobei  $b$  die Breite des Heizflecks beschreibt.  $U_x$  ist also proportional zur Heizleistung  $P$  und proportional zur Anisotropie der Thermokraft  $\Delta S = S_{||} - S_{\perp}$ , und umgekehrt proportional zur Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{zz}$  der Probe in  $z$ -Richtung. Bei unterschiedlichen Materialien A und B wird  $U_x$  für einen bestimmten Kippwinkel  $\alpha$  und ein bestimmtes Dickenverhältnis  $p = d_B / d_A$  maximal. Dieses Maximum wird im den nächsten Kapiteln für verschiedene Materialpaare ermittelt.

## 2.4 Longitudinal thermoelektrischer Response

Zusätzlich zu der transversal thermoelektrischen Spannung tritt ein longitudinal thermoelektrischer Response auf. Wird bei der Bestrahlung einer verkippten Multilagenstruktur ein Probenende stärker bestrahlt als das andere, dann entsteht ein Temperaturunterschied  $\Delta T = T_2 - T_1$  zwischen den Kontakten. Der dadurch entstandene Temperaturgradient in  $x$ -Richtung  $\nabla T = (\nabla_x T, 0, 0)$  führt zu einer thermoelektrischen Spannung den man an den Proben-Enden messen kann (siehe Abb. 2.7).

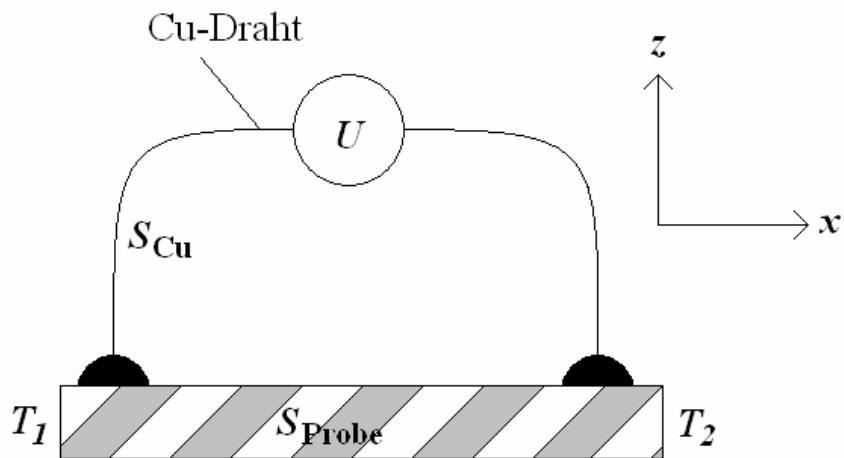


Abb. 2.7: Darstellung einer Probe mit unterschiedlichen Kontakttemperaturen  $T_1$  und  $T_2$

Das aufgrund des Temperaturgradienten entstandene thermoelektrische Feld beträgt  $\mathbf{E} = \mathbf{S} \cdot \nabla \mathbf{T}$  (siehe Gl. 2.10), wobei  $\mathbf{S}$  der Seebeck-Tensor ist (siehe Gl. 2.10). Für das thermoelektrische Feld  $\mathbf{E}$  gilt

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2} (S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & S_{\parallel} & 0 \\ \frac{1}{2} (S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) & 0 & S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \nabla_x T \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha) \cdot \nabla_x T \\ 0 \\ \frac{1}{2} (S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \cdot \nabla_x T \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Demnach gilt für das die  $x$ -Komponente des elektrischen Feldes

$$E_x = (S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha) \cdot \nabla_x T$$

Für die longitudinal thermoelektrische Spannung in derselben Richtung gilt

$$U_x = (S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha) \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 2.14}$$

In diesem Kapitel wurden der transversal thermoelektrische Effekt und der longitudinal thermoelektrische Effekt diskutiert. Diese Rechenmodelle können nun auf verkippte Multilagenstrukturen aus verschiedenen Materialpaaren angewandt werden. In den nächsten Kapiteln wird die Herstellung von verkippten metallischen Multilagenstrukturen und verkippten Metall-Halbleiter Multilagenstrukturen und die anschließende Bestrahlung mit Laserlicht beschrieben. Der gemessene Response wird anschließend mit den Rechenmodellen aus diesem Kapitel verglichen.

### 3 Konstantan-Chromel Multilagenstrukturen

Unlängst wurde ein transversaler Seebeck-Effekt in künstlich hergestellten metallischen Multilagenstrukturen nachgewiesen [17]. Die verkippten Multilagenstrukturen wurden aus den beiden Metallen Kupfer und Konstantan hergestellt und mit Laserstrahlung auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht [18]. In diesem Kapitel wird der thermoelektrische Response metallischer Multilagenstrukturen, bestehend aus den beiden Metallen Konstantan (Cu55Ni45) und Chromel (Ni90Cr10) beschrieben. Zuerst wird der thermoelektrische Response berechnet. Anschließend wird die Herstellung von verkippten metallischen Multilagenstrukturen aus Konstantan und Chromel beschrieben. Der transversal thermoelektrische Response wird an verkippten Multilagenstrukturen gemessen und anschließend werden die experimentellen Ergebnisse mit den berechneten Werten verglichen.

#### 3.1 Berechnung des transversal thermoelektrischen Response

Wählt man Konstantan als Material A und Chromel als Material B, dann stehen neben der absorbierten Laserleistung  $P_{abs}$  nur noch zwei Parameter zur Verfügung um den transversal thermoelektrischen Response  $U_x$  (siehe Gl. 2.13) zu optimieren; zum einen der Kippwinkel  $\alpha$  und zum anderen das Dickenverhältnis  $p = d_B / d_A$  der benutzten Metallfolien A und B. Setzt man die Transporteigenschaften für Konstantan und Chromel (siehe Anhang 8.3, Tabelle 1) in die Gl. 2.13 ein, dann hängt  $U_x$  nur von  $\alpha$ ,  $p$  und  $P_{abs}$  ab. In der Abb. 3.1 ist  $U_x(\alpha, p)$  bei  $P_{abs} = 1$  W dargestellt. Man sieht, dass maximaler Response bei einem Dickenverhältnis von  $p = 1$  und einem Kippwinkel von  $\alpha = 45^\circ$  erreicht wird. Da die Wärmeleitfähigkeiten der beiden Metalle Konstantan und Chromel ungefähr gleich sind, ist der Nenner in der Gl. 2.13 winkelunabhängig und die winkelabhängigkeit von  $U_x(\alpha, p)$  kommt nur vom  $\sin(2\alpha)$ -Term im Zähler von Gl. 2.13. Deswegen hat  $U_x(\alpha, p)$  ein Maximum bei einem Kippwinkel von  $\alpha = 45^\circ$ . Das Maximum von  $U_x(\alpha, p)$  beträgt ca. 17  $\mu\text{V}$  bei einer absorbierten Strahlungsleistung von  $P_{abs} = 1$  W. Für feste Winkel  $\alpha$  steigt  $U_x(\alpha, p)$  als Funktion von  $p$  zuerst steil an, und erreicht sein Maximum und fällt dann flach ab.

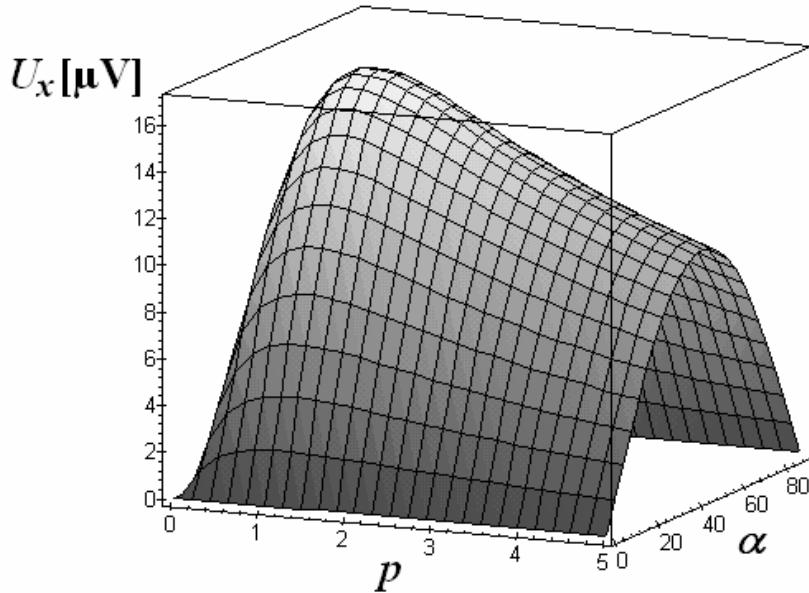


Abb. 3.1: Berechneter Response  $U_x$  einer Konstantan-Chromel Probe bei  $P_{abs} = 1$  W und Probenbreite  $b = 8$  mm, in Abhängigkeit von Kippwinkel  $\alpha$  und Dickenverhältnis  $p$  [19]

## 3.2 Herstellungsprozess

In diesem Abschnitt wird der Herstellungsprozess der verkippten Multilagenstrukturen beschrieben. Zur Herstellung der Multilagenstrukturen wurden Metallfolien aus Konstantan (A) und Chromel (B) mit einer Grundfläche von  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup> und Dicken  $d_A$  und  $d_B$  benutzt. Die Metallplättchen wurden mit Aceton gereinigt. Aus den Plättchenstapeln wurden mechanisch stabile Multilagenstapel A-B-A... (siehe Abb. 2.2) durch einen Sinterprozess erhalten. Der Sintervorgang führt dazu dass die einzelnen Metallplättchen einen großflächigen Kontakt bilden der gut die Wärme und den elektrischen Strom leiten kann. Der nötige Druck beim Sintern wurde durch eine Schraubpresse (siehe Abb. 3.2) aus Invar (Fe64Ni36) hervorgerufen. Der Folienstapel aus Konstantan- und Chromel-Metallfolien wird in der Presse zwischen zwei Stahlzylindern positioniert (siehe Abb. 3.2). Die Stahlzylinder dehnen sich bei Erwärmung stärker aus als die Invarhülle und erhöhen somit den Druck auf den Folienstapel. Zwischen die Stahlzylinder und den Folienstapel werden jeweils auf beiden Seiten Glimmerplättchen gelegt um das Zusammensintern des Folienstapels mit den Stahlzylindern zu verhindern.

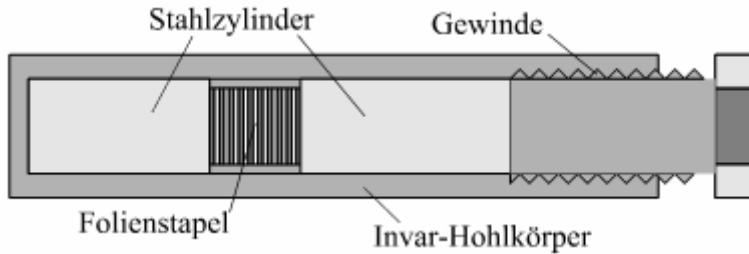


Abb. 3.2: Sinterpresse aus Invar mit Folienstapel [19]

Der Sintervorgang erfolgt in einem Rohrofen bei einer Temperatur  $T = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Diese Temperatur liegt knapp unter den Schmelztemperaturen von Konstantan und Chromel (siehe Abschnitt 8.3, Tabelle 2). Dazu hat sich eine Sinterdauer von 1 Stunde bewährt. Während des Sintervorgangs wird das Rohr des Rohrofens mit Argon gespült um ein Oxidieren der Metalle zu verhindern. Nach dem Sintervorgang kühlt die Sinterpresse innerhalb von mehreren Stunden mit dem Ofen ab.

Nach dem Sintervorgang wird aus der Multilagenstruktur eine verkippte Struktur präpariert. Dazu wird der Multilagenstapel von beiden Seiten unter dem gewünschten Winkel  $\alpha$  abgefräst, bis die gewünschte Probendicke  $d$  erreicht ist.

Für Responseuntersuchungen wird die verkippte Multilagenstruktur auf einen Kupferblock geklebt (siehe Abb. 3.3). Der Kupferblock dient als Wärmesenke und führt die auf der Probenoberfläche entstandene Wärme ab. Als Kleber wird ein 2-Komponenten-Wärmeleitkleber Electrolube Thermal Bonding System ( $\lambda = 1,1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) benutzt. Dabei muss beachtet werden dass die Probe keinen elektrischen Kontakt mit dem Kupferblock bildet, da sonst der Kupferblock den Response kurz schließen würde.

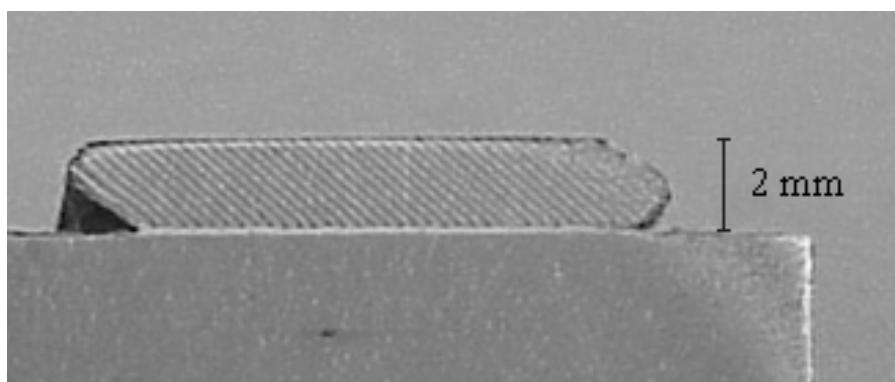


Abb. 3.3: Querschnitt durch eine aufgeklebte verkippte Konstantan-Chromel Probe [19]

Um den transversal thermoelektrischen Response abgreifen zu können wird die Probe an den Enden mit Kupferdraht und Silberleitlack kontaktiert (siehe Abb. 3.4). Die Kontaktie-

rung erfolgt seitlich an der Probe. Abschließend wird die Oberfläche der Schicht geschwärzt, damit maximale Strahlungsabsorption und maximaler Response erreicht wird.

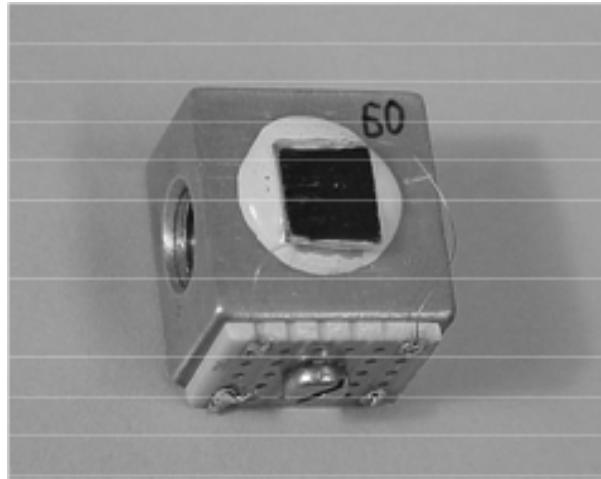


Abb. 3.4: kontaktierte Probe auf einem Kupferblock [19]

In Abschnitt 8.3, Tabelle 1 sind alle für den experimentellen Teil dieser Arbeit relevanten Konstantan-Chromel Proben aufgelistet.

### 3.3 Experimentelle Untersuchungen des thermoelektrischen Response

In diesem Abschnitt wird beschrieben, welchen Einfluss die Variation der verschiedenen Parameter auf den Response hat. Bei den varierten Parametern handelt es sich um Laserleistung, Probendicke, Dickenverhältnis der Metallfolien und Kippwinkel der verkippten Multilagenstruktur.

Bei den Bestrahlungsexperimenten wurden zwei unterschiedliche Laser verwendet (siehe Abschnitt 8.3, Tabelle 3): Ein cw-Diodenlaser (Toshiba-Laserdiode) und ein cw-Diodenlaserarray (DILAS-Diodenlaser). Die Laser wurden jeweils mit einem Frequenzgenerator (VOLTCRAFT 7202) angesteuert. Der Frequenzgenerator diente außerdem zur Triggerung eines Oszilloskops (Gould 1602). Der thermoelektrische Response der Probe wird verstärkt auf dem Oszilloskop dargestellt (Versuchsaufbau Abb. 3.5).

Bei den Bestrahlungsexperimenten muss darauf geachtet werden, dass die ganze Probenbreite  $b$  bestrahlt wird. Andernfalls führen Ausgleichsströme in der Probe zu einer Reduzierung der Signalspannungen.

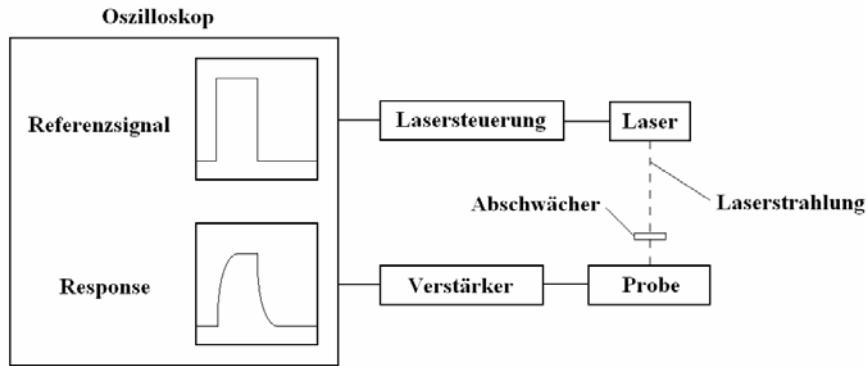


Abb. 3.5: Versuchsaufbau

### 3.3.1 Abhängigkeit des Response von der Strahlungsleistung

In diesem Abschnitt wird die Leistungsabhängigkeit des Response untersucht. Nach Gl. 2.13 ist eine lineare Abhängigkeit von der absorbierten Laserleistung zu erwarten. Um einen möglichst großen Leistungsbereich abzudecken wurden beide Laser verwendet (DILAS-Diodenlaserarray und Toshiba-Diodenlaser, siehe Abschnitt 8.3, Tabelle 3). Die Lichtintensität wurde mittels Laserdioden-Strom und Abschwächer variiert.

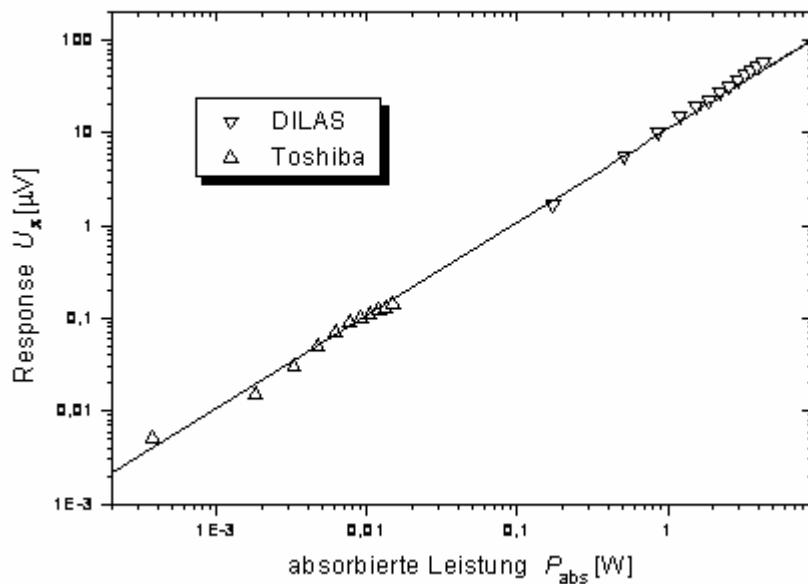


Abb. 3.6: Abhängigkeit des Response von der Laserleistung bei Proben aus Konstantan-Chromel mit einem Kippwinkel von  $45^\circ$  und einer Probendicke von 2 mm [19]

In der Abb. 3.6 ist der Response doppel-logarithmisch gegen die absorbierte Laserleistung  $P_{abs}$  aufgetragen. Dabei wurde eine Probe mit einem Kippwinkel von  $\alpha = 45^\circ$  und eine Probendicke von  $d = 2$  mm verwendet (Probe Nr. 9, Abschnitt 8.3, Tabelle 1). In dieser Darstellung (siehe Abb. 3.6) kann der Response durch eine Gerade beschrieben werden. Wie erwartet ergab sich eine lineare Abhängigkeit, die 4 Größenordnungen nachgewiesen werden konnte.

### 3.3.2 Abhängigkeit des Response vom Kippwinkel

Zur Bestimmung der Winkelabhängigkeit wurden 26 verschiedene Proben mit einem Dickenverhältnis  $p = 1$  und Probenbreite  $b = 8$  mm verwendet (Proben 1 – 22, Abschnitt 8.3, Tabelle 1), da bei diesem Dickenverhältnis maximaler Response zu erwarten ist (siehe Abb. 3.1). Die Proben wurden mit dem DILAS-Diodenlaserarray (siehe 8.3, Tabelle 3) bestrahlt.

In Abb. 3.7 ist der Response als Funktion der Laserleistung  $P_{abs}$  für 4 Proben mit verschiedenen Kippwinkeln  $\alpha$  dargestellt (Proben 2,3,4 und 9). Aus der Steigung der Geraden kann man die Empfindlichkeit der Proben ablesen. Die Empfindlichkeit ist definiert durch:  $E = U_x / P_{abs}$ . Die Probe mit  $\alpha = 45^\circ$  besitzt demnach die größte Empfindlichkeit.

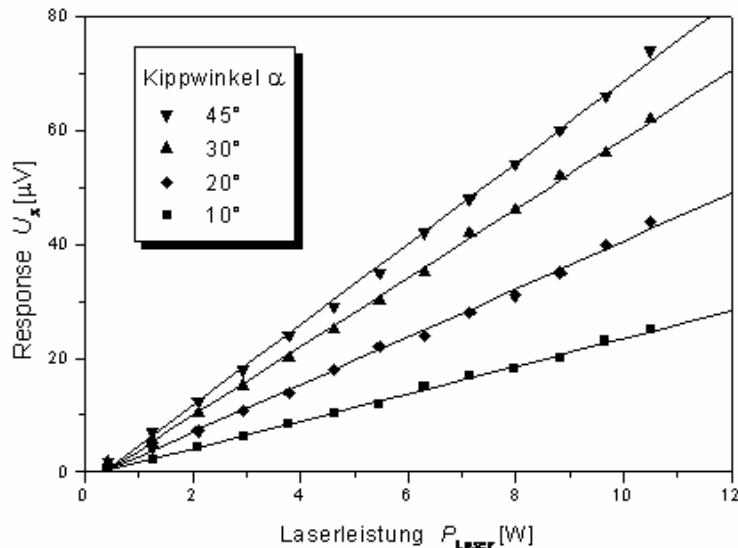


Abb. 3.7: Response in Abhängigkeit der Laserleistung bei verschiedenen Kippwinkeln  $\alpha$  bei einer absorbierten Laserleistung von  $P_{abs} = 0,4$  W [19]

In der Abb. 3.8 sind die Empfindlichkeiten von 22 Proben (Proben 1 – 22) als Funktion des Kippwinkels dargestellt. Die absorbierten Laserleistung beträgt  $P_{abs} = 0,4$  W. Die durchgezogene Linie entspricht dem aus Gl. 2.13 errechnetem Response. Die 4 gefüllten Symbole sind Empfindlichkeiten die aus der Abb. 3.7 berechnet wurden. Die hohlen Symbole sind Empfindlichkeiten der restlichen 18 Proben (Proben 5-22, siehe Abschnitt 8.3, Tabelle 1). Die Probe mit  $\alpha = 45^\circ$  besitzt die größte Empfindlichkeit. Die  $\sin(2\alpha)$ -Abhängigkeit des Response ist deutlich zu sehen.

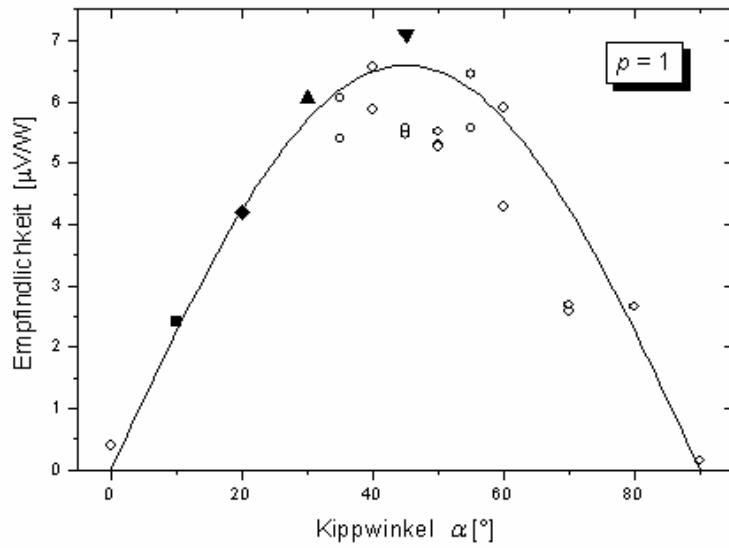


Abb. 3.8: Empfindlichkeit der Proben in Abhängigkeit des Kippwinkels  $\alpha$ . Die gefüllten Punkte sind aus Abb. 3.7 entnommen. Die hohlen Punkte sind Proben 5-22. Die durchgezogene Linie ist der berechnete Response. Die absorbierten Laserleistung beträgt  $P_{abs} = 0,4$  W [19]

### 3.3.3 Abhängigkeit des Response vom Dickenverhältnis

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Responses vom Dickenverhältnis  $p$  wurde ähnlich vorgegangen wie im Abschnitt 3.3.2. Es wurden Konstantan bzw. Chromel Metallfolien mit unterschiedlichen Dicken benutzt um Proben mit Kippwinkeln  $\alpha = 45^\circ$  und unterschiedlichem Dickenverhältnis  $p$  her zu stellen. Von diesen Proben wurde die Empfindlichkeiten in der Abb. 3.9 dargestellt. Auch hier betrug die absorbierte Laserleistung  $P_{abs} = 0,4$  W. Die durchgezogene Linie wurde mit Hilfe der Gl. 2.13 berechnet. Die Messungen zeigen dass entsprechend den Berechnungen, (siehe Gl. 2.13) maximaler Response bei einem Dickenver-

hältnis von  $p = 1$  erreicht wird. Die verwendeten Konstantan- und Chromel-Metallfolien sollten zur Erreichung eines maximalen Responses die gleiche Dicke besitzen.

Die Grenzfälle  $p \rightarrow 0$  und  $p \rightarrow \infty$  beschreiben den Übergang zu isotropen Materialien. Für den Fall  $p \rightarrow 0$  gilt

$$S_{\parallel} = \frac{S_A \sigma_A + p S_B \sigma_B}{\sigma_A + p \sigma_B} \rightarrow S_A \text{ und } S_{\perp} = \frac{S_A \lambda_B + p S_B \lambda_A}{p \lambda_A + \lambda_B} \rightarrow S_A$$

(siehe Gl. 2.4 und Gl. 2.7). Entsprechend folgt für den Fall  $p \rightarrow \infty$

$$S_{\parallel} = \frac{S_A \sigma_A + p S_B \sigma_B}{\sigma_A + p \sigma_B} \rightarrow S_B \text{ und } S_{\perp} = \frac{S_A \lambda_B + p S_B \lambda_A}{p \lambda_A + \lambda_B} \rightarrow S_B$$

In beiden Fällen ( $p \rightarrow 0$  und  $p \rightarrow \infty$ ) gilt für die Anisotropie der Thermokraft:  $\Delta S = S_{\perp} - S_{\parallel} \rightarrow 0$ .

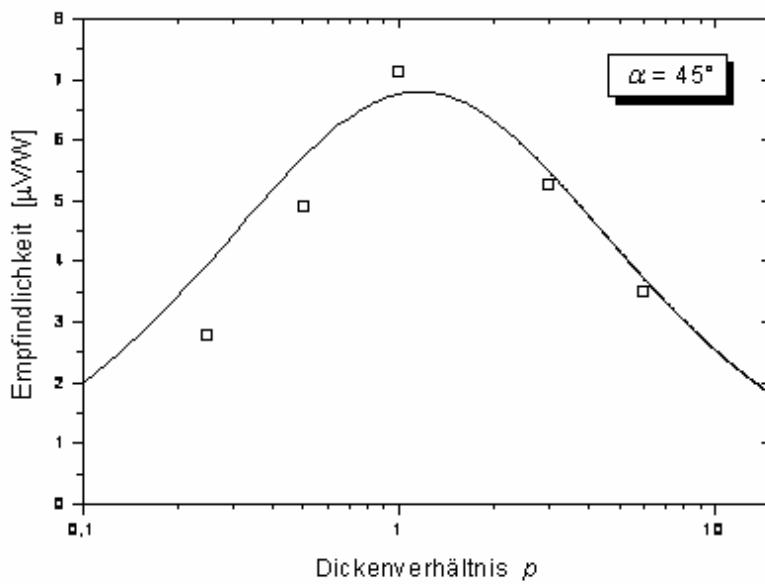


Abb. 3.9: Empfindlichkeit der Proben in Abhängigkeit des Dickenverhältnisses  $p$  bei einer absorbierten Laserleistung von  $P_{abs} = 0,4$  W. Die durchgezogene Linie ist der berechnete Response [19]

Die zeitliche Auflösung  $\tau$  solcher Detektoren hängt von der Abkühlzeit ab. Das Abkühlen erfolgt durch Wärmediffusion durch die verkippte Multilagenstruktur. Die Wärme

fließt senkrecht zur Probenoberfläche zur Wärmesenke (Kupferblock). Deshalb hängt  $\tau$  überwiegend von der Probendicke  $d$  ab. Für die Wärmediffusionszeit gilt [24]:

$$\tau \approx \frac{d^2}{D}$$

wobei  $D = \lambda/(c \cdot \rho)$  die Diffusionskonstante der Probe in Richtung der Wärmeausbreitung darstellt ( $z$ -Richtung). Dabei ist  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit,  $c$  die spezifische Wärmekapazität in der  $z$ -Richtung und  $\rho$  die Dichte der Struktur.

Für verkippte Konstantan-Chromel Multilagenstrukturen mit einer Probendicke von 1 mm wurde eine zeitliche Auflösung von  $\tau \approx 10$  ms bestimmt. Wurde die Probendicke auf 0,1 mm verkleinert, verringerte sich  $\tau$  wie erwartet auf 100  $\mu$ s. Dabei verringerte sich gleichzeitig der Response, da für eine Probe mit der Dicke  $d \leq d_A, d_B$  das Rechenmodell in Kapitel 2 nicht mehr angewendet werden kann. Dabei sind  $d_A$  und  $d_B$  die Dicken der Konstantan- bzw. Chromel-Schichten.

Künstlich hergestellte verkippte metallische Multilagenstrukturen aus Konstantan und Chromel, zeigen einen transversal thermoelektrischen Effekt, ähnlich dem der verkippten YBCO-Schichten. Verkippte Konstantan-Chromel Multilagenstrukturen können also als annähernd wellenlängenunabhängige und mechanisch stabile Laserdetektoren ohne externe Stromquelle benutzt werden. Aufgrund des Herstellungsprozesses konnten die verkippten Multilagenstrukturen nicht mit beliebig kleinen Probendicken hergestellt werden. Dies wiederum begrenzt die Reaktionsgeschwindigkeit der verkippten Konstantan-Chromel Multilagenstrukturen. Die Empfindlichkeit liegt aufgrund der kleinen Seebeck-Koeffizienten der Metalle nur im Bereich 10  $\mu$ V/W.

## 4 Aluminium-Silizium Multilagenstrukturen

Für Anwendungen, die auf anisotrope Thermokraft beruhen, ist eine möglichst große thermoelektrische Anisotropie  $\Delta S = S_{\parallel} - S_{\perp}$  des verwendeten Materials entscheidend. So ist beispielsweise der thermoelektrische Response einer Probe proportional zu  $\Delta S$  (vgl. Gl. 2.13). Wie aber lässt sich ein möglichst großes  $\Delta S$  erzielen? In Gl. 2.4 und Gl. 2.7 ist angegeben, wie  $S_{\parallel}$  und  $S_{\perp}$  aus den Transporteigenschaften der Einzelschichten eines Multilagenstapels A-B-A-... zu erhalten sind. Wählt man für A ein Metall und für B einen Halbleiter, so ist im Allgemeinen  $\sigma_A \gg \sigma_B$ , hingegen kann die thermische Leitfähigkeit für beide Materialien von gleicher Größenordnung sein. Die Thermokraft von Metallen ist, im Vergleich zu Halbleitern, nahezu 0, sodass ferner  $S_B \gg S_A$ . Etwas vereinfacht ergibt sich damit aus Gl. 2.4:  $S_{\perp} \approx S_B$  und  $S_{\parallel} \approx S_A$ . Damit wären für Metall-Halbleiter Multilagenstrukturen thermoelektrische Anisotropien in der Größenordnung  $\Delta S \approx 1 \text{ mV/K}$  zu erwarten!

Für erste Experimente wurde die Materialkombination Aluminium (A) und Silizium (B) ausgewählt. Mit Gl. 2.4 erhält man aus den Transporteigenschaften (vgl. Abschnitt 8.3, Tabelle 2) eine Anisotropie von bis zu  $\Delta S \approx 1,5 \text{ mV/K}$ , je nach Dickenverhältnis  $p$ .

### 4.1 Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten von Silizium

Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten vom Silizium wurde ein Versuchsaufbau nach Abb. 4.1 verwendet. Die Probe besteht aus einkristallinem Silizium mit den Abmessungen  $1 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  [20].

Ein Heizwiderstand erwärmt die Probe an einer Seite. Die Wärme fließt durch die Probe und wird durch eine Wärmesenke (Kupferblock) abgeführt. Der Temperaturunterschied  $\Delta T$  an der Probe wird mittels eines Thermoelements gemessen (siehe Abschnitt 8.3). Die Spannung  $\Delta U$  an der Probe wird mittels eines hochohmigen Multimeters gemessen.  $\Delta U$  als Funktion von  $\Delta T$  ist in der Abb. 4.2 dargestellt.

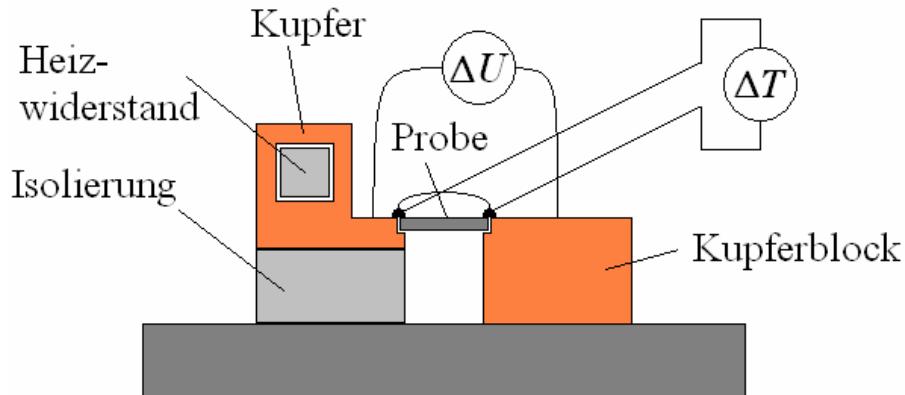


Abb. 4.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten

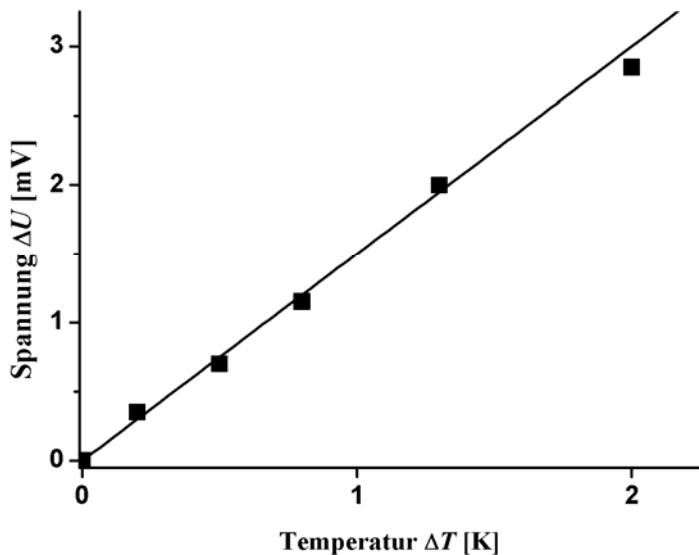


Abb. 4.2: Thermospannung  $\Delta U$  als Funktion von  $\Delta T$  an einem Si-Plättchen

Der Seebeck-Koeffizient ergibt sich aus der Steigung der Geraden (siehe Abb. 4.2):

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T},$$

unter folgenden Voraussetzungen: Der Seebeck-Koeffizient für Kupfer ist vernachlässigbar gegenüber dem Seebeck-Koeffizienten von Silizium, so dass  $\Delta U \approx \Delta T \cdot S_{Si}$ . Experimentell wurde für phosphordotiertes Silizium mit einer Dotierung von  $10^{16}/\text{cm}^3$  ein Seebeck-Koeffizient von  $1,5 \text{ mV/K}$  bestimmt, was mit publizierten Werten für arsensdotiertes Silizium übereinstimmt [21].

## 4.2 Al-Si Phasendiagramm

Ein weiterer Grund für die Auswahl der Materialkombination Al-Si ergibt sich aus dem Al-Si-Phasendiagramm. Das Al-Si Phasendiagramm ist in Abb. 4.3 dargestellt [21]. In diesem Diagramm sieht man, dass eine Legierung aus Aluminium und Silizium in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Temperatur je nach Temperatur verschiedene Zustände einnimmt: Eine flüssige Phase, die oberhalb der Liquidus-Linie zu finden ist, eine feste Phase, die unterhalb der Solidus-Linie zu finden ist und ein Mischzustand, der sowohl flüssige als auch feste Anteile aus Aluminium und Silizium besitzt und zwischen der Solidus- und der Liquidus-Linie zu finden ist.

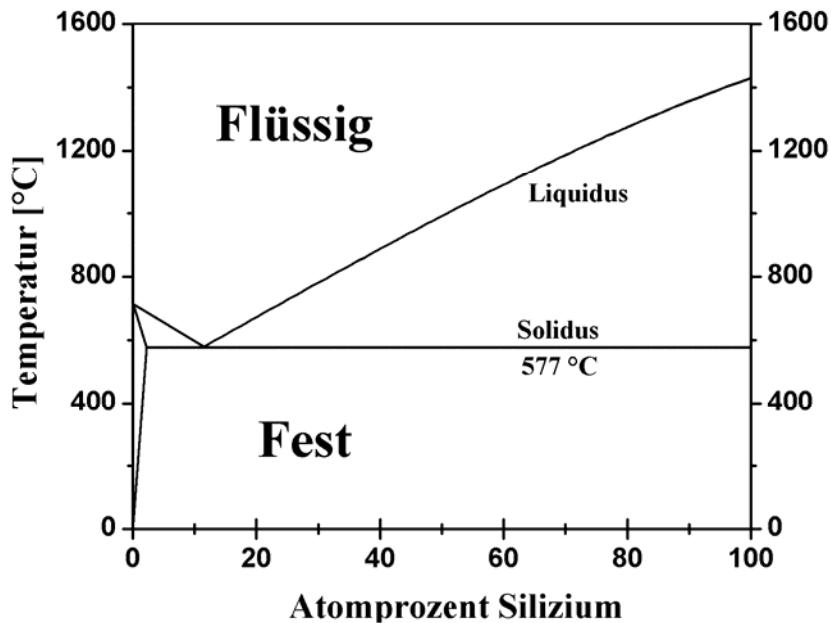


Abb. 4.3: Phasendiagramm von Aluminium und Silizium [21]

Der Punkt wo sich Liquidus- und Solidus-Linie berühren wird als eutektischer Punkt bezeichnet [23]. Dies geschieht im Al-Si-Phasendiagramm bei einer Konzentration von 12 % Silizium und 88 % Aluminium. Bei diesem Mischungsverhältnis gibt es einen direkten Übergang vom flüssigen in den festen Zustand. Es gibt keinen Übergangszustand der aus festen und flüssigen Al-Si-Anteilen besteht. Die Temperatur des eutektischen Punktes wird als eutektische Temperatur  $T_E$  bezeichnet. Für Al-Si beträgt diese Temperatur 577 °C. Das bedeutet, eine Al-Si Legierung mit 12 % Aluminium und 88 % Silizium schmilzt bereits bei 577 °C.

Bei der Herstellung von Al-Si Multilagenstrukturen darf die eutektische Temperatur ( $T_E = 577^\circ\text{C}$ ) nicht überschritten werden.

### 4.3 Berechnung des transversal thermoelektrischen Response

Der transversal thermoelektrische Response als Funktion des Kippwinkels  $\alpha$  und des Dickenverhältnisses  $p$  wird durch die Gl. 2.13 beschrieben:

$$U_x(\alpha, p) = \frac{P}{2b} \cdot \frac{\Delta S \cdot \sin(2\alpha)}{\lambda_{\parallel} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha}$$

wobei  $P$  die Heizleistung auf der Probenoberfläche und  $b$  die Probenbreite darstellt. In der Abb. 4.4a ist der Response  $U_x(\alpha, p)$  berechnet. In der Abb. 4.4b ist  $U_x(\alpha)$  bei  $p = 20$  dargestellt. Für beliebiges  $p$  ist ein Maximum bei einem Kippwinkel  $\alpha = 45^\circ$  erreicht. Dies wird ersichtlich, wenn man die Gl. 2.13 betrachtet. Da  $\lambda_{\parallel}$  und  $\lambda_{\perp}$  ungefähr gleich sind ist der Nenner in der Gl. 2.13  $\lambda_{zz} = \lambda_{\parallel} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha$  annährend winkelunabhängig. Die Winkelabhängigkeit kommt überwiegend von dem  $\sin(2\alpha)$ -Term im Zähler der Gl. 2.13, der ein Maximum bei  $\alpha = 45^\circ$  hat.

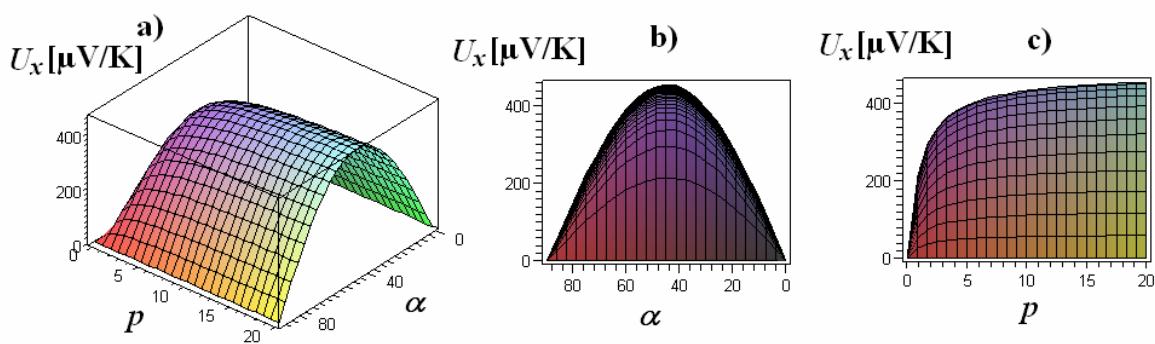


Abb. 4.4: Berechneter Response für eine Wärmeleistung  $P = 1 \text{ W}$  und eine Probenbreite von  $b = 8 \text{ mm}$  a) als Funktion von  $\alpha$  und  $p$  b) als Funktion von  $\alpha$ , bei  $p = 20$  c) als Funktion von  $p$ , bei  $\alpha = 45^\circ$

In der Abb. 4.4c ist  $U_x(p)$  für  $\alpha = 45^\circ$  dargestellt. Bei kleinen  $p$  sieht man einen steilen Anstieg bis ca.  $p = 3$  und anschließend ein flaches Ansteigen. Bei ca.  $p = 5000$  hat  $U_x(p)$  sein Maximum und fällt danach flach ab bis  $U_x(p)$  gegen Null geht. Die Änderung von

$U_x(p)$  ist ab einem Dickenverhältnis von  $p = 20$  klein und kann daher vernachlässigt werden. Für maximalen Response ist also ein Kippwinkel von  $\alpha = 45^\circ$  und ein Dickenverhältnis von  $p \approx 20$  ausreichend.

#### 4.4 Herstellung von Al-Si Multilagenstrukturen

Die Al-Si Multilagenstrukturen wurden durch den im Folgenden beschriebenen Prozess hergestellt. Zuerst wurden aus Aluminiumfolien der Dicke  $d_A$  Plättchen mit den Abmessungen  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  ausgeschnitten. Die mit Phosphor dotierten Silizium Plättchen [20] ( $n = 10^{16}/\text{cm}^3$ ) hatten ebenfalls eine Fläche von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  und eine Dicke von  $d_B = 300 \mu\text{m}$ . Je nach erwünschtem Dickenverhältnis  $p = d_B / d_A$  wurde die Dicke  $d_A$  der Al-Folien zwischen  $15 \mu\text{m}$  ( $p = 20$ ) und  $300 \mu\text{m}$  ( $p = 1$ ) variiert. Die Al- und Si-Plättchen wurden zu einem Multilagenstapel angeordnet. Dieser wurde in eine Sinterpresse aus Edelstahl zwischen Stahlzylindern eingesetzt (siehe Abb. 4.5). Mittels einer Einstellschraube wird auf Tellerfedern Druck ausgeübt.

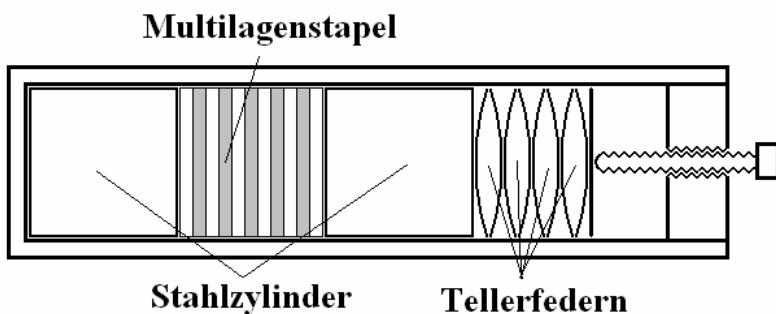


Abb. 4.5: Sinterpresse aus Edelstahl

Die Sinterpresse wird in ein Quarzrohr gelegt, das Quarzrohr befindet sich zusammen mit der Sinterpresse im Inneren eines Rohrofens (siehe Abb. 4.6). Die Einstellschraube der Sinterpresse kann während der Heizprozedur von außen betätigt werden (siehe Abb. 4.6). Das Quarzrohr ist nach außen abgedichtet und wird mit Argon gespült. Der Ofen wird auf ca.  $570^\circ\text{C}$  erwärmt. Da sich im Rohr eine Temperaturverteilung einstellt ist es notwendig die Temperatur mit einem Thermoelement direkt am Multilagenstapel zu messen.

Bei Erreichen von  $T_E$  wird ein axialer Druck von ca. 1 bar auf den Multilagenstapel eingestellt. Dieser axiale Druck ist notwendig um großflächiges Zusammenlegen der Plätt-

chen zu erzielen. Es wurden verschiedene Heizprozeduren erprobt. Die besten Resultate ergaben sich, wenn die Proben bei dem genannten axialen Druck für etwa 1 h einer Temperatur von ca. 570°C ausgesetzt waren.

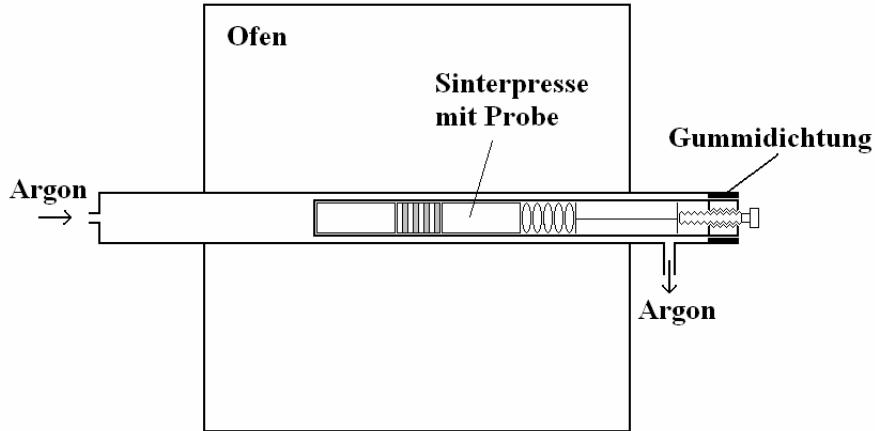


Abb. 4.6: Rohrofen mit Quarzrohr und Sinterpresse

#### 4.5 Bestimmung der Anisotropie der Thermokraft

Vor der Präparation verkippter Proben wurde die thermoelektrische Anisotropie der hergestellten Stapel A-B-A... bestimmt. Hierzu wurde  $S_{\parallel}$  und  $S_{\perp}$  für Multilagenstrukturen mit verschiedenen Dickenverhältnissen  $p$  gemessen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4.7 dargestellt. Die Messung erfolgt ähnlich wie die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten von Silizium (siehe Abb. 4.1).

Die Multilagenstruktur wurde an den Seiten mit Wärmeleitpaste bestrichen und zwischen einem Heizblock und einem Kupferblock eingespannt. Die Wärmeleitpaste an den Seiten der Struktur führt einerseits zu einem guten thermischen Kontakt. Andererseits verhindert sie einen elektrischen Kontakt zum Heiz- bzw. Kupferblock. Der Heizblock besteht aus Kupfer mit einem Heizwiderstand. Der Kupferblock dient als Wärmesenke.

Die vom Heizwiderstand produzierte Wärme fließt durch die Multilagenstruktur zum Kupferblock. Der Kupferblock wurde so groß gewählt, dass während der Heizphase seine Temperatur annährend konstant auf Zimmertemperatur  $T_0$  bleibt. Wird der Heizblock auf die Temperatur  $T_1$  erwärmt führt dies zu einem Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_1 - T_0$  entlang der Probe der mittels eines Thermoelements (siehe Anhang 8.2) an den Enden der Probenoberfläche gemessen werden kann. Zusätzlich ist die Probe an den Seiten mit Kupferdraht (0,2 mm)

kontaktiert um den Spannungsabfall  $U$  entlang der Probe zu messen der Aufgrund des Seebeck-Effekts und des Temperaturunterschieds  $\Delta T$  entsteht. Die Spannung wird mit einem Keithley-Multimeter gemessen.

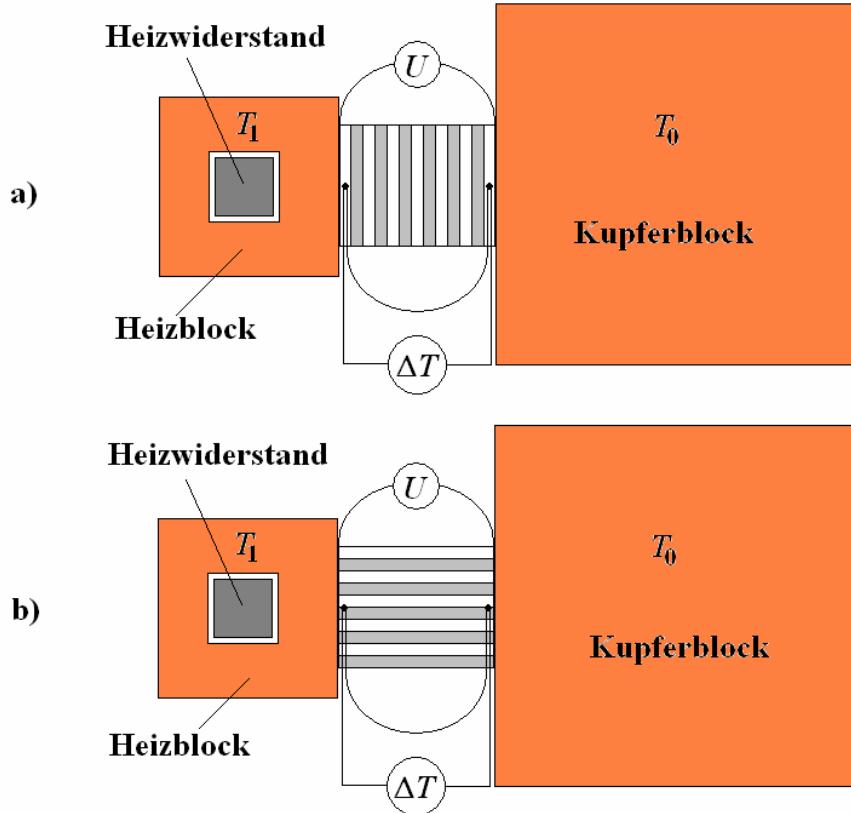


Abb. 4.7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der thermoelektrischen Anisotropie  $\Delta S = S_{\parallel} - S_{\perp}$ :  
a) Bestimmung von  $S_{\perp}$  b) Bestimmung von  $S_{\parallel}$

Für den Seebeck-Koeffizienten der Multilagenstruktur gilt (siehe Gl. 1.1):

$$|S_{\text{Probe}} - S_{\text{Cu}}| = \frac{U}{\Delta T} = \frac{U}{T_1 - T_0} \quad \text{Gl. 4.1}$$

wobei  $S_{\text{Cu}}$  der Seebeck-Koeffizient der Kupferdrähte ist. Wird die Probe in senkrechter Richtung eingespannt (siehe Abb. 4.7a) gilt nach Gl. 2.4

$$S_{\perp} = \frac{S_A \lambda_B + p S_B \lambda_A}{p \lambda_A + \lambda_B} \quad \text{Gl. 4.2}$$

wobei der Index A für Aluminium und der Index B für Silizium steht. Da die Wärmeleitfähigkeiten von Silizium und Aluminium in der gleichen Größenordnung sind, der Seebeck-Koeffizient von Silizium drei Größenordnungen größer ist als der Seebeck-Koeffizient von Aluminium, vereinfacht sich die Gl. 4.2 zu  $S_{\perp} \approx p \cdot S_B / (p+1) = p \cdot S_{Si} / (p+1)$ . Ab einem Dickenverhältnis von  $p = 10$  kann man die Näherung  $S_{\perp} \approx S_B = S_{Si}$  machen. Da in senkrechter Richtung  $S_{\perp}$  vom Seebeck-Koeffizienten des Siliziums  $S_{Si}$  dominiert wird ( $S_{Si} \gg S_{Cu}$ ) kann in senkrechter Richtung der Seebeck-Koeffizient der Kupferdrähte  $S_{Cu}$  vernachlässigt werden (siehe Anhang 8.3, Tabelle 2). In diesem Fall ergibt sich für Gl. 4.1:

$$S_{\perp} \approx S_{\text{Probe}} \approx \frac{U}{\Delta T} = \frac{U}{T_1 - T_0} \approx 1,5 \text{ mV/K}$$

In paralleler Richtung gilt nach Gl. 2.7 für den Seebeck-Koeffizienten

$$S_{\parallel} = \frac{S_A \sigma_A + p S_B \sigma_B}{\sigma_A + p \sigma_B} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Die elektrische Leitfähigkeit von Aluminium ist um fünf Größenordnungen größer als die Leitfähigkeit von Silizium. Daher vereinfacht sich die Gl. 4.3 zu  $S_{\parallel} \approx S_A = S_{Al}$ , was im Bereich einiger  $\mu\text{V/K}$  liegt. Für Al-Si Multilagenstrukturen gilt somit die Näherung:  $S_{\perp} \gg S_{\parallel}$  und man kann  $S_{\parallel}$  in dieser thermoelektrischen Anisotropie  $\Delta S$  vernachlässigen:  $\Delta S = S_{\perp} - S_{\parallel} \approx S_{\perp} \approx S_{Si}$ .

Die thermoelektrische Anisotropie  $\Delta S = S_{\perp} - S_{\parallel}$  als Funktion des Dickenverhältnisses  $p$  ist in der Abb. 4.8 dargestellt. Für  $p = 20$  ergab sich ein Wert von  $\Delta S = 1,4 \text{ mV/K}$ , der somit schon nahe an der Thermokraft von Si liegt ( $S_{Si} = 1,5 \text{ mV/K}$ ). Die durchgezogene Linie in der Abb. 4.8 ist der berechnete Wert für  $\Delta S = S_{\parallel} - S_{\perp}$  (siehe Gl. 2.4 und Gl. 2.7).

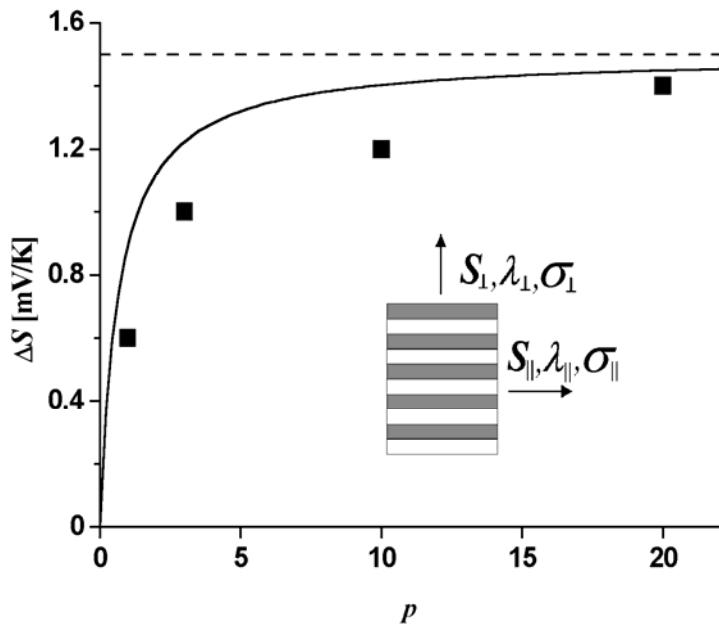


Abb. 4.8: Anisotropie der Thermokraft als Funktion des Dickenverhältnisses  $p$

#### 4.6 Herstellung verkippter Al-Si Multilagenstrukturen

Für Responseuntersuchungen wurden aus den Multilagenstrukturen verkippte Proben (siehe Abb. 2.5 und Abb. 2.6) mit Abmessungen von typischerweise  $12 \times 10 \text{ mm}^2$  (Länge  $\times$  Breite) präpariert. Dazu wurde eine Innenlochsäge mit Diamant-Sägeblatt ( $300 \mu\text{m}$ ) benutzt. Die Multilagenstapel wurden schräg unter dem gewünschten Winkel  $\alpha$  in die Innenlochsäge eingespannt und mit einem Auflagedruck von ca. 5 N bei einer Umdrehungszahl von ca. 500 U/min gesägt.

#### 4.7 Experimentelle Untersuchung des thermoelektrischen Response

Wie bei den Responseuntersuchungen an den Metalllagenstrukturen wurde auch hier darauf geachtet, dass die Probe in ihrer gesamten Breite bestrahlt bzw. überstrahlt wurde, um Kurzschlüsse über unbeleuchtete Probenbereiche zu vermeiden. Die Bestrahlungsleistung wurde mit einem kalibrierten Strahlungsleistungsmessgerät überprüft. Zur Kühlung wurden die Proben mit Wärmeleitpaste auf Kupferplatten befestigt. Zur Erzielung maximaler Lichtabsorption

wurden die Probenoberflächen mit schwarzem Lack übersprührt. Der Versuchsaufbau ist ähnlich dem in Abb. 3.5.

#### 4.7.1 Response als Funktion der Laserleistung

Nach Gl. 2.13 sollte sich ein linearer Verlauf des Response als Funktion der Laserleistung ergeben. Zur experimentellen Untersuchung wurden 3 Proben mit Kippwinkeln  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  und  $45^\circ$  herangezogen. Ansonsten waren die drei Proben identisch. Das Dickenverhältnis für alle drei Proben betrug  $p = 1$  und die Probendicken betragen  $d = 1$  mm. Als Laser wurde der DILAS-Diodenlaser im cw-Betrieb verwendet (siehe Anhang 8.3, Tabelle 4). Die Messungen sind in der Abb. 4.9 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Probe mit dem Kippwinkel  $\alpha = 45^\circ$  die größte Empfindlichkeit besitzt und alle Proben eine lineare Beziehung zwischen dem Response und  $P$  zeigen.

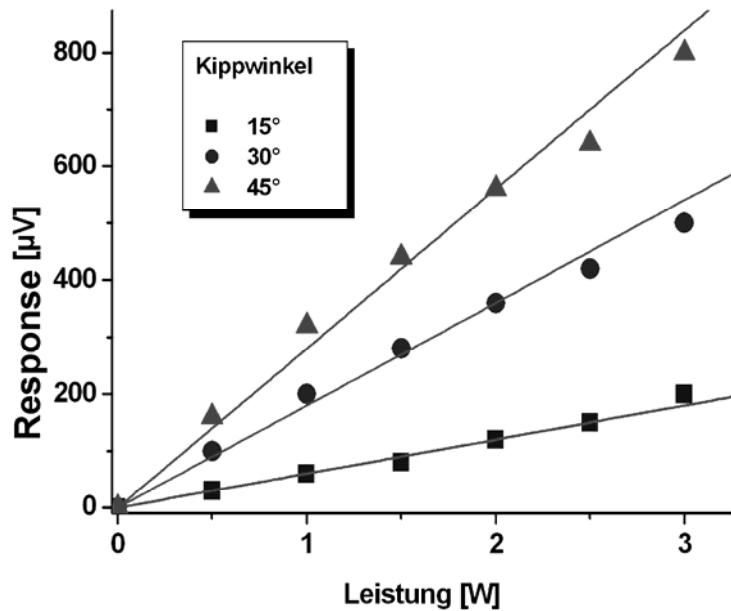


Abb. 4.9: Response als Funktion der Laserleistung für verschiedene Kippwinkel  $\alpha$

#### 4.7.2 Response als Funktion des Kippwinkels

In der Abb. 4.10 ist der thermoelektrische Response in Abhängigkeit vom Kippwinkel  $\alpha$  dargestellt, und zwar für Proben mit Dickenverhältnis  $p = 1$  (volle Quadrate), und  $p = 20$  (volle Kreise). Der Response wurde auf 1 W Bestrahlungsleistung normiert. Die durchgezogene Linie entspricht dem aus Gl. 2.13 errechnetem Response. Der Response zeigt, unabhängig von  $p$ , ein Maximum bei  $\alpha = 45^\circ$ . Das ist dadurch begründet, dass die thermische Leitfähigkeit  $\lambda_{zz}$  in Gl. 2.13 nahezu unabhängig von  $\alpha$  ist. Für  $p = 20$  und  $\alpha \approx 45^\circ$  ergibt sich eine Detektorempfindlichkeit von etwa 0,5 mV/W. Die Empfindlichkeit hängt von der Probengeometrie ab. Konzentriert man die Strahlungsleistung  $P$  auf Proben geringerer Breite  $b$ , so erhöht sich die Empfindlichkeit.

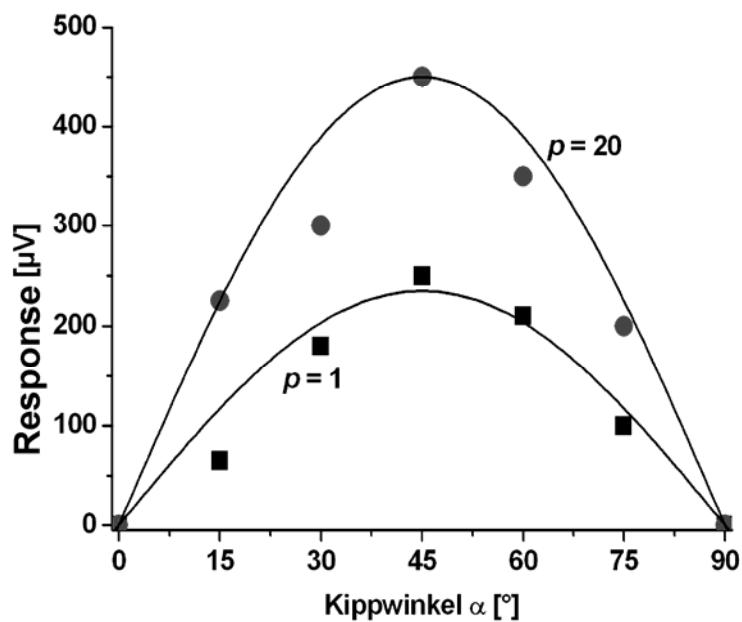


Abb. 4.10: Thermoelektrischer Response in Abhängigkeit vom Kippwinkel  $\alpha$ , für  $p = 1$ - und  $p = 20$ -Proben, bei 1 W Bestrahlungsleistung

#### 4.7.3 Responsezeit als Funktion der Probendicke

In diesem Abschnitt wird untersucht wie schnell der transversal thermoelektrische Response auf gepulste Strahlung reagiert. Dazu betrachtet man eine verkippte Multilagenschicht als einen Körper der durch zwei parallele Ebenen mit dem Abstand  $d$ , die senkrecht zur  $z$ -Achse stehen, begrenzt ist (siehe Abb. 2.6). Auf der Oberfläche ( $z = d$ ) wird der Körper

durch eine Wärmequelle, z. B. durch einen Laser erwärmt. Da Luft ein verhältnismäßig schlechter Wärmeleiter ist geht man davon aus, dass die Probe an der Oberfläche thermisch isoliert ist und die gesamte Wärme an der Probenunterseite ( $z = 0$ ) an das Substrat abgegeben wird. Man kann daher von einer eindimensionalen Wärmediffusion in die negative  $z$ -Richtung ausgehen. Die thermische Relaxationszeit  $\tau$  ist ein Maß dafür wie schnell sich ein Temperaturgradient abbaut. Muss die Wärme die Strecke  $d$  zurücklegen gilt:

$$\tau \sim d^2 / D \quad \text{Gl. 4.4}$$

wobei  $D$  die thermische Diffusionskonstante (Temperaturleitwert) in  $z$ -Richtung ist [24]. Es gilt:  $D = \lambda / (c \cdot \rho)$ , wobei  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit,  $c$  die spezifische Wärmekapazität in  $z$ -Richtung und  $\rho$  die Massendichte darstellt. Im Folgenden wird die experimentelle Responsezeit  $\tau$  als die Zeit definiert, in der der Response auf die Hälfte seines Maximums (Responsehöhe) abgefallen ist.

Zur Untersuchung der thermischen Relaxationszeit wurde ein TEA-CO<sub>2</sub>-Laser (siehe Anhang 8.3, Tabelle 3) benutzt. Es wurden insgesamt 5 Proben (mit Probendicken zwischen 0,2 und 3 mm) verwendet. Diese waren bis auf ihre unterschiedlichen Dicken identisch. Der Kippwinkel betrug  $\alpha = 45^\circ$  und das Dickenverhältnis betrug  $p = 1$ .

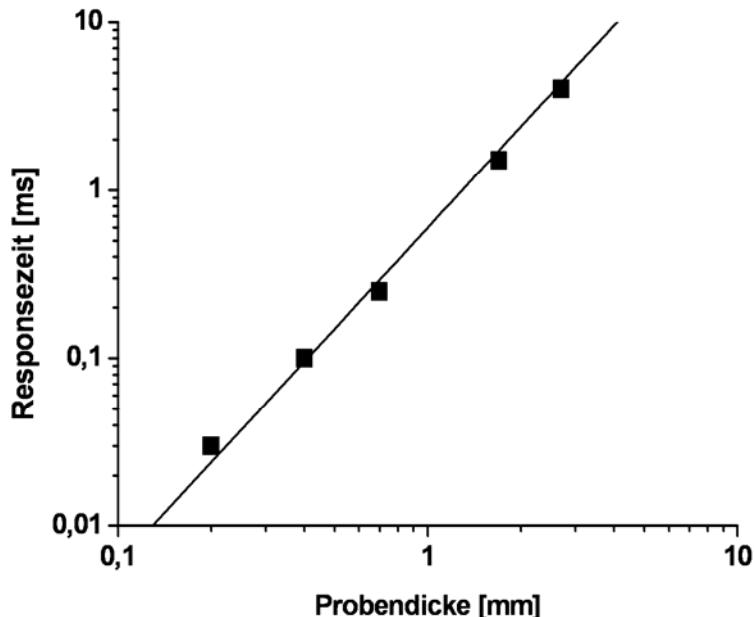


Abb. 4.11: Abfallzeiten des Response als Funktion der Probendicke  $d$  bei einem Kippwinkel von  $\alpha = 45^\circ$  und einem Dickenverhältnis von  $p = 1$

In der Abb. 4.11 ist die Responsezeit  $\tau$  als Funktion des Logarithmus der jeweiligen Probendicken  $d$  dargestellt. Die Proportionalität von  $\tau$  und  $d^2$  ist aus der Graphik gut ersichtlich. Diese Tatsache ( $\tau \sim d^2$ ) zeigt, dass die Zeitabhängigkeit des Signals durch die Dynamik der Wärmeausbreitung bzw. durch thermische Diffusion bestimmt ist [24].

#### 4.7.4 Longitudinal thermoelektrischer Response

Nach Abschnitt 2.4 existiert neben dem transversal thermoelektrischen Response auch ein longitudinal thermoelektrischer Response (siehe Gl. 2.14):

$$U = (S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha) \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 4.5}$$

wobei  $\Delta T$  der Temperaturunterschied zwischen den Kontakten an der Probe ist. Der Wärimestrom der durch Absorption der Laserstrahlung in der Probe erzeugt wird kann durch zwei Komponenten beschrieben werden: Eine Komponente in longitudinaler Richtung (parallel zur Probenoberfläche) und eine Komponente in transversaler Richtung (senkrecht zur Probenoberfläche). In longitudinaler Richtung diffundiert die Wärme entlang der Probenlänge  $l$  und in transversaler Richtung über die Probendicke  $d$ . Da die Wärme in longitudinaler Richtung einen größeren Weg zurücklegen muss als in transversaler Richtung, ist die Responsezeit des longitudinal thermoelektrischen Response entsprechend größer als die des transversal thermoelektrischen Response.

Für das Experiment wurde eine verkippte Multilagenschicht ( $\alpha = 45^\circ$ ,  $p = 1$ ,  $d = 1,7$  mm) benutzt. Der Versuchsaufbau ist identisch mit dem in Abb. 3.5. Die Probe wurde mit einem Rechteckpuls (Pulsdauer: 10 ms) des Diodenlaserarrays (siehe Anhang 8.3, Tabelle 3) an unterschiedlichen Orten auf ihrer Oberfläche bestrahlt. Die Probe wurde jeweils an drei verschiedenen Positionen bestrahlt: In der Nähe der beiden Kontakte (Position 1 und 3) und in der Mitte (Position 2) (siehe Abb. 4.12).

Die Bestrahlung der Probe an Position 1 zeigt einen schnellen Response mit einer Dauer von 10 ms, überlagert von einem langsamen Response mit einer Halbwertszeit von ca. 100 ms. Der langsame Response hat eine andere Polung als der schnelle Response. Bei der schnellen Komponente handelt es sich um einen transversal thermoelektrischen Response, die Abklingzeit wird durch  $\tau = d^2 / D$  (siehe Gl. 4.4) beschrieben, und durch die Probendicke  $d$  bestimmt. Die langsame Komponente kommt dadurch zustande, dass eine ungleichmäßige

Bestrahlung der Probe einen Temperaturunterschied zwischen den Kontakten hervorruft. Dieser Temperaturunterschied erzeugt den longitudinal thermoelektrischen Response (siehe Gl. 4.5). Hier wird die Abklingzeit von der Probenlänge bestimmt.

Die Bestrahlung in der Mitte der Probe (Position 2) zeigt nur einen schnellen Response mit einer Dauer von ca. 10 ms. Da der Laserstrahl in der Mitte der Probe auftrifft, werden beide Kontakte gleichmäßig erwärmt und es entsteht keine langsame Komponente.

Die Bestrahlung an Position 3 ergibt einen schnellen Anstieg und einen langsamen Abfall des Response. Hier überlagern sich schnelle und langsame Komponente.

Bei der Bestrahlung einer verkippten Multilagenstruktur kann es also zusätzlich zu einem longitudinal thermoelektrischen Response kommen der dem transversal thermoelektrischen Response überlagert ist. Dieser Effekt kann die Signalhöhe und die Reaktionszeit des transversal thermoelektrischen Responses verfälschen. Zum Vermeiden eines longitudinal thermoelektrischen Responses muss der Laserstrahl so aufgeweitet werden, dass die Probenoberfläche großflächig und symmetrisch zur Probenmitte bestrahlt wird, damit der Temperaturunterschied zwischen den Kontakten Null wird.

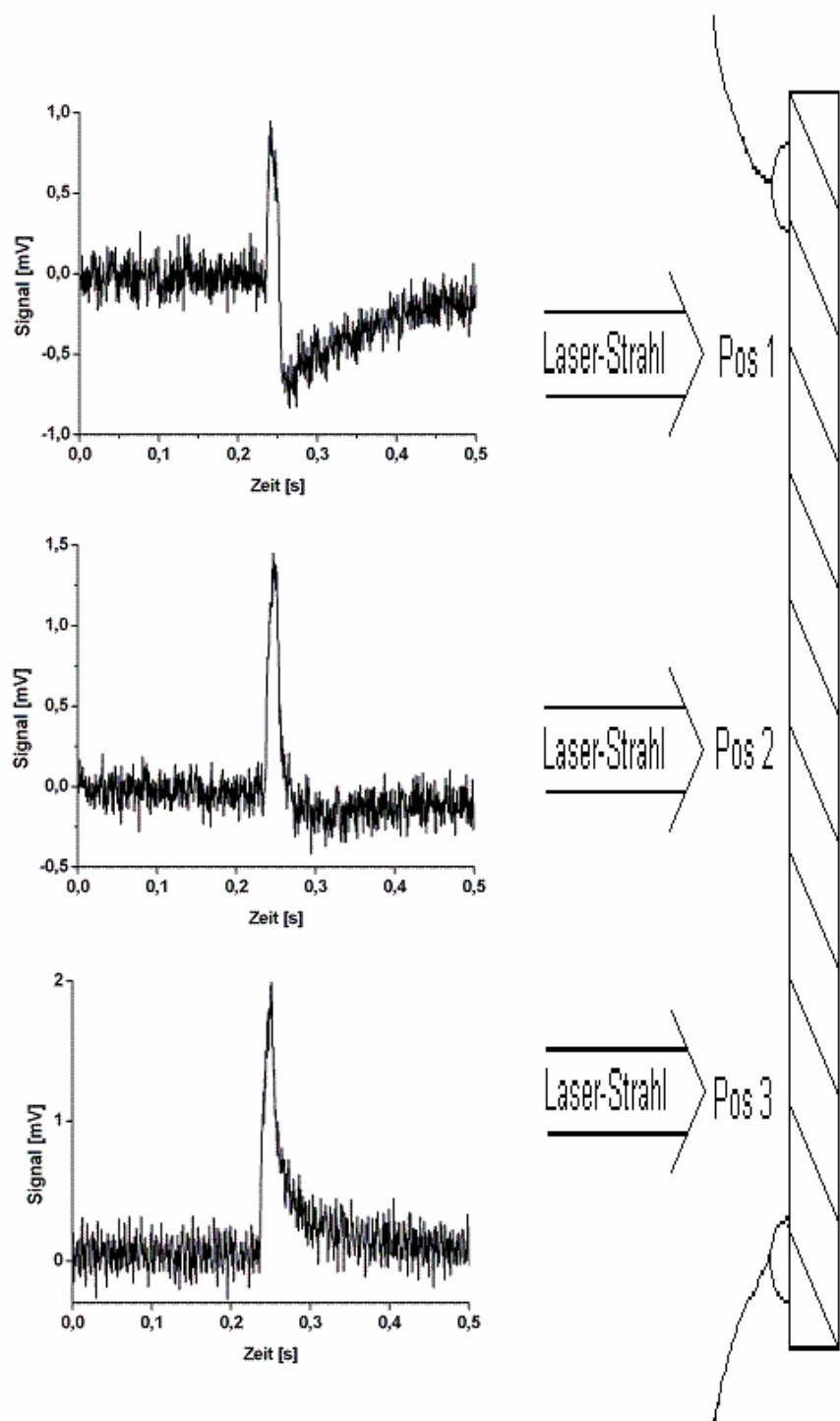


Abb. 4.12: Verkippte Multilagenstruktur, an drei verschiedenen Positionen bestrahlt (Rechts).  
Im linken Bild ist der Response für die jeweilige Bestrahlungsposition dargestellt.

## 4.8 Detektoreigenschaften von verkippten Multilagenstrukturen

In diesem Abschnitt werden die Detektoreigenschaften von verkippten Multilagenstrukturen untersucht. Eine wichtige Detektor-Kenngröße ist die Empfindlichkeit  $E = U_x / P$ , wobei  $U_x$  der transversal thermoelektrische Response und  $P$  die von der Probe absorbierte Strahlungsleistung ist. Die Empfindlichkeit  $E$  kann aus Gl. 2.13 ermittelt werden:

$$E = \frac{U_x}{P} = \frac{I}{2A} \cdot \frac{(S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha)}{(\lambda_{\parallel} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha)} = \frac{1}{2b} \cdot \frac{\Delta S \cdot \sin(2\alpha)}{\lambda_{zz}} \quad \text{Gl. 4.6}$$

Nach Gl. 4.6 ergibt sich eine maximale Empfindlichkeit bei einem Kippwinkel von  $\alpha = 45^\circ$  und ein Dickenverhältnis von  $p \geq 20$ . Aus Gl. 4.6 erhält man dann die Empfindlichkeit  $E = 450 \mu\text{V/W}$ , was gut mit den Messungen übereinstimmt (vgl. Abb. 4.10). Ein Vergleich der Empfindlichkeiten von Detektoren die auf anisotroper Thermokraft beruhen ist in Abb. 4.13 dargestellt.

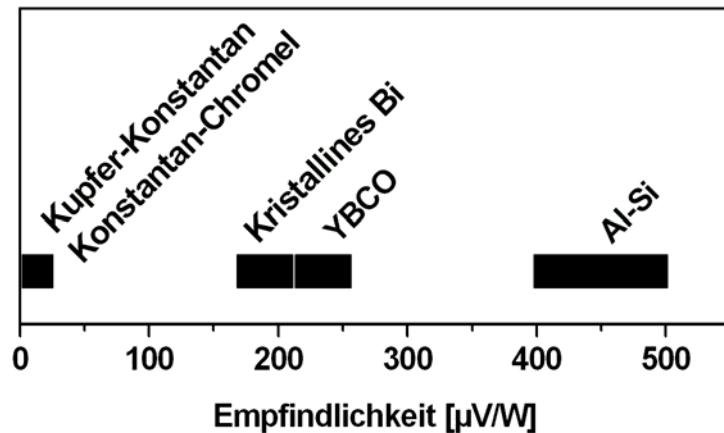


Abb. 4.13: Empfindlichkeit von Detektoren, die auf anisotroper Thermokraft beruhen

Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit  $\lambda_{zz}$  ist der Empfindlichkeitszuwachs für Al-Si-Detektoren kleiner als man aufgrund der Steigerung von  $\Delta S$  erwarten würde. Andererseits erlaubt größere thermische Leitfähigkeit des Detektormaterials rasche Wärmeabfuhr. Eine Abschätzung der Detektorzeitkonstanten  $\tau$  unter Berücksichtigung von diffusivem Wärmetransport ergibt Werte im Bereich  $\tau = 10 \mu\text{s}$  bei Probendicken von 0,1 mm. Schleift man die Proben jedoch dünn um rasche Wärmezufuhr in die Unterlage zu erzielen, so ist darauf zu achten, dass die Beziehung  $d_A, d_B \ll d$  zwischen der Dicke der Einzelschichten und der ge-

samten Probendicke  $d$  gilt. Die Anisotropie  $\Delta S = S_{\parallel} - S_{\perp}$  ist nur erzielbar solange die Probenabmessung groß im Vergleich zur Dicke der Einzelschichten ist. Ansonsten führt teilweiser Verlust an Anisotropie zu einem verringerten Response [17].

Der thermoelektrische Response zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Strahlungsleistung bzw. von der absorbierten Leistung  $P$  (siehe Abb. 4.9). Diese lineare Abhängigkeit wurde bei allen bisher untersuchten Detektorsystemen, die auf anisotrope Thermokraft beruhen, beobachtet [17] ebenso wie bei den beschriebenen Arbeiten an Al-Si Multilagen [25]. Hierbei wurde die Bestrahlungsleistung im Bereich  $P = 0,1 - 10$  W variiert. Infolge des schwarzen Oberflächen-coatings ergab sich eine gleichmäßige Absorption vom sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich und damit ein nahezu wellenlängenunabhängiger Response.

Zum Vergleich unterschiedlicher Detektoren können Detektorkenngrößen herangezogen werden. Die „noise equivalent power“  $NEP$  ist definiert durch [26]:

$$NEP = \frac{W_m}{\sqrt{\Delta f}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Dabei ist  $W_m$  die kleinste messbare Leistung und  $\Delta f$  die Bandbreite des Detektors.  $W_m$  ergibt sich aus [26]:

$$W_m = \frac{U_t}{E}$$

wobei  $U_t$  die mittlere Rauschspannung und  $E$  die Empfindlichkeit des Detektors darstellt (siehe Gl. 4.6). Für thermisches Rauschen ergibt sich:

$$U_t = \sqrt{4kTR\Delta f} \quad \text{Gl. 4.8}$$

Dabei ist  $R$  der Innenwiderstand des Detektors. Für verkippte Al-Si Multilagenstrukturen mit einem Kippwinkel von  $45^\circ$  beträgt der Innenwiderstand typischerweise  $10 \Omega$ . Aus der Gl. 4.7 und Gl. 4.8 ergibt sich für das  $NEP$ :

$$NEP = \frac{W_m}{\sqrt{\Delta f}} = \frac{U_t}{\sqrt{\Delta f} \cdot E} = \frac{\sqrt{4kTR}}{E}$$

Das NEP ist eine Größe, die kleiner wird, je besser der Detektor ist. Da dies ungewöhnlich ist für eine Größe die eine günstige Eigenschaft beschreibt, wurde eine weitere Größe definiert, die Detektivität  $D$ :

$$D = \frac{1}{NEP} = \frac{E}{\sqrt{4kTR}}.$$

Da bei den meisten Detektoren  $D$  proportional zur Wurzel aus der Detektorfläche  $A$  ist, ist es üblich auf die Einheitsfläche bezogene Detektivität  $D^*$  zu verwenden:

$$D^* = \sqrt{A} \cdot D = \sqrt{\frac{A}{4kTR}} \cdot E$$

Damit ergibt sich für verkippte Al-Si Multilagenstrukturen bei 1 cm<sup>2</sup> Detektorfläche eine normierte Detektivität von  $D^* = 10^6$  cm  $\sqrt{\text{Hz}} / \text{W}$ . Die YBCO- Atomlagenthermosäule besitzt im Vergleich  $D^* = 10^5$  cm  $\sqrt{\text{Hz}} / \text{W}$  [27].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch einen Legierungsprozess Al-Si Multilagenstrukturen mit guter thermischer und elektrischer Leitfähigkeit zwischen den Einzelschichten hergestellt wurden. Dieses künstlich hergestellte Material sollte nach Modellrechnungen eine große thermoelektrische Anisotropie besitzen. Die vorhergesagte thermoelektrische Anisotropie von 1,5 mV/K konnte experimentell bestätigt werden. Die Empfindlichkeit von verkippten Al-Si Multilagenstrukturen beträgt 400...500  $\mu\text{V/W}$ . Das sind zwei Größenordnungen mehr als bei verkippten metallischen Multilagenstrukturen. Die Probendicke von verkippten Al-Si Multilagenstrukturen ist aufgrund des Herstellungsprozesses und der benutzten Materialien nicht beliebig zu verkleinern. Deshalb ist die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls begrenzt. Die Reaktionszeit für verkippte Al-Si Multilagenstrukturen ist bei Probendicken von 0,1 mm bis 1 mm um eine Größenordnung kleiner als bei verkippten metallischen Multilagenstrukturen aus Kupfer und Konstantan. Aufgrund der relativ hohen Empfindlichkeit und der hohen Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund guter Wärmeleitung sollten sich verkippte Al-Si Multilagenstrukturen gut zum Bau von Laserdetektoren eignen.

## 5 Winkelabhängiger photovoltaischer Effekt in Al-Si Multilagen

Bei Untersuchungen des thermoelektrischen Response von Al-Si Multilagen wurden die Probenoberflächen durch Bestrahlung erwärmt. Entsprechend Gl. 2.13 führt diese Erwärmung bzw. der entsprechende Temperaturgradient  $\nabla_z T$  in der Probe zu einem thermoelektrischen Spannungssignal. Um maximale Strahlungsabsorption zu erzielen wurden die Probenoberflächen geschwärzt. Bei Bestrahlung von Proben ohne Absorberschicht an der Probenoberfläche wurde zusätzlich zum transversalen thermoelektrischen Effekt ein photovoltaisches Signal beobachtet. Dieses photovoltaische Signal wird im Folgenden beschrieben.

Al-Si Multilagenstrukturen wurden, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, aus n-dotiertem Silizium und Aluminium hergestellt. Um an diesen Strukturen einen photovoltaischen Effekt untersuchen zu können, war es wünschenswert, den transversalen thermoelektrischen Effekt möglichst klein zu halten: Entsprechend Gl. 2.13 ist der thermoelektrische Response proportional zu  $\sin(2\alpha)$  und verschwindet für  $\alpha = 90^\circ$ . Um transversal thermoelektrische Spannungen so klein wie möglich zu halten, wurden daher für Untersuchungen des photovoltaischen Effekts hauptsächlich Proben mit Kippwinkel  $\alpha = 90^\circ$  verwendet (siehe Abb. 5.1). Als Strahlungsquellen wurden Diodenlaser (689 nm und 808 nm), ein gütegeschalteter und frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (530 nm) und ein TEA-CO<sub>2</sub>-Laser verwendet.

### 5.1 Winkelabhängigkeit des photovoltaischen Effekts

Bei der Bestrahlung von Al-Si Multilagenstrukturen mit Kippwinkel  $\alpha = 90^\circ$  wurden photovoltaische Signale beobachtet. In diesem Abschnitt wird der photovoltaische Effekt in Abhängigkeit vom Lichteinfallswinkel untersucht. Der verwendete Versuchsaufbau ist ähnlich dem im Abschnitt 3.3, Abb. 3.5 dargestellten Aufbau. Eine Probe mit Kippwinkel  $\alpha = 90^\circ$  (siehe Abb. 5.1) wird so aufgestellt, dass das Laserlicht unter dem gewünschten Einfallswinkel  $\beta$  die gesamte Probenbreite  $b$  bestrahlt. Der Response wird von einem Oszilloskop (siehe Anhang 8.3, Tabelle 2) aufgenommen.

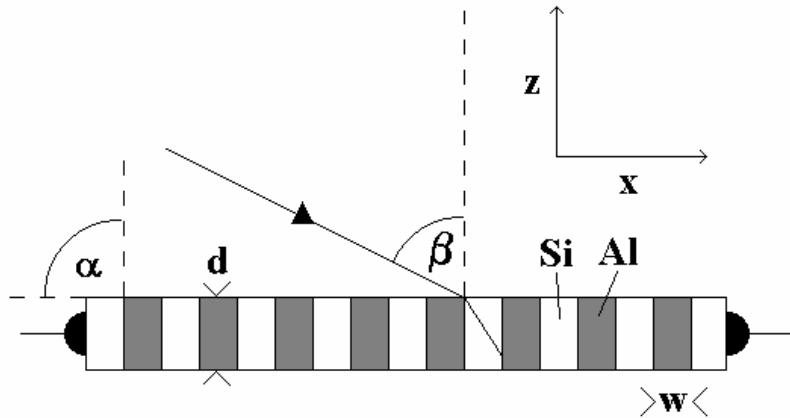


Abb. 5.1: Multilagenstruktur mit Kippwinkel  $\alpha = 90^\circ$ , Lichteinfall mit Einfallswinkel  $\beta$ , und Koordinaten

In Abb. 5.2 ist der Response in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\beta$  gezeigt, und zwar für eine Wellenlänge von 530 nm (Nd:YAG-Laser, Pulsenegie: 100  $\mu\text{J}$ ) bzw. 10  $\mu\text{m}$ -Strahlung (CO<sub>2</sub>-Laser, Pulsenegie  $\sim 100 \text{ mJ}$ ). Der Signalverlauf ist für beide Strahlungen ähnlich, wobei sich jeweils bei  $\beta = 0^\circ$  ein Nullsignal mit anschließender Polaritätsumkehr ergibt. Maximale Signalhöhen wurden bei  $\beta \approx \pm 40^\circ$  erhalten.

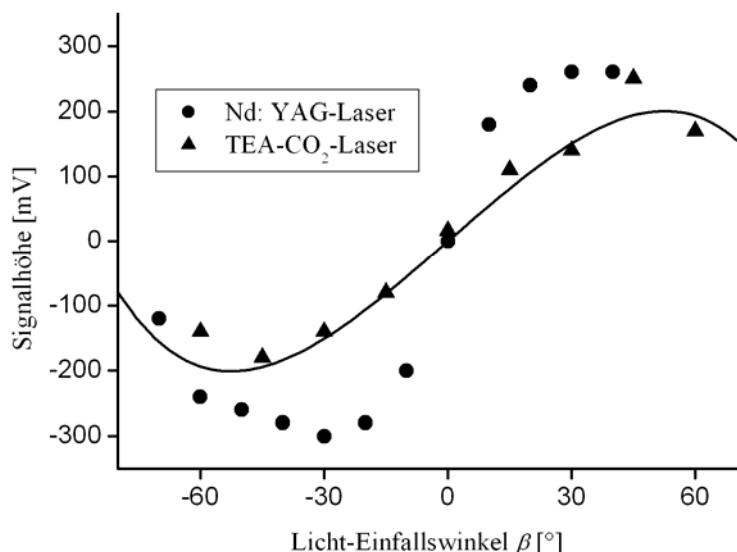


Abb. 5.2: Signalhöhe für gepulste Nd:YAG-Laserstrahlung (530 nm, ausgefüllte Punkte, Pulsenegie  $\sim 100 \mu\text{J}$ ) und 10  $\mu\text{m}$  TEA-CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung (Pulsenegie  $\sim 100 \text{ mJ}$ ) in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\beta$ . Die durchgezogene Linie ergibt sich aus einer Rechnung (Abschnitt 5.4).

## 5.2 Probenscan

Um den signalerzeugenden Bereich festzulegen wurde ein Probenscan durchgeführt. Hierzu wurde ein ungepulster Diodenlaser (Wellenlänge: 689 nm, Pulsenegie  $\sim 10 \mu\text{W}$ ) zu einem Liniensfokus gebündelt, Der Liniensfokus verlief parallel zu den Al- bzw. Si-Lagen (Abb. 5.3). Anschließend wurde die Probenoberfläche mit dieser optischen Anordnung in  $x$ -Richtung abgescannt. Ein Probenscan bei senkrechttem Lichteinfall, mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 689 \text{ nm}$  ist in Abb. 5.3 gezeigt. Sobald eine Al-Si (Si-Al) Grenzfläche erreicht wird, wird ein negatives (positives) Spannungssignal erzeugt. Der Abstand der Signale entspricht der Dicke der Al- und Si-Einzelschichten (vgl. Abb. 5.1). Das gemittelte Signal ergibt etwa Null, wie man es für  $\beta = 0^\circ$  auch aus Abb. 5.2 erwartet.

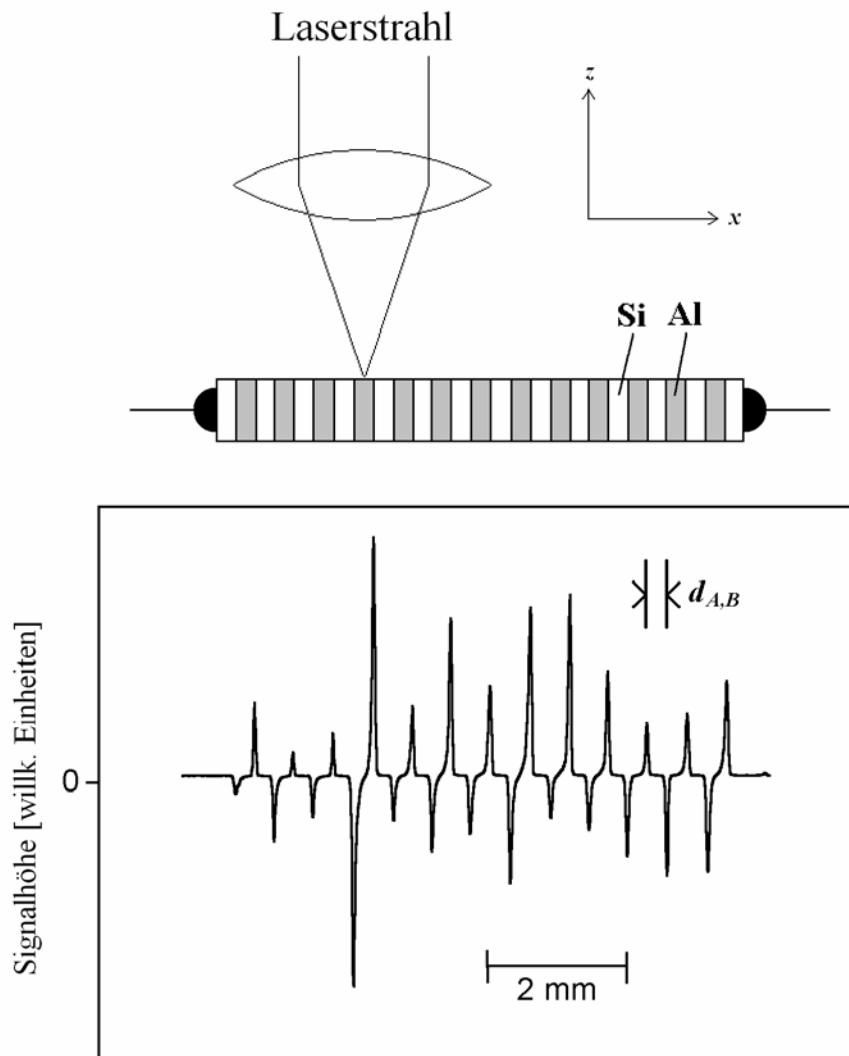


Abb. 5.3: Probenscan mit fokussiertem Licht, bei nahezu senkrechttem Lichteinfall ( $\beta \approx 0^\circ$ )

Diese Beobachtungen kann man erklären, wenn man annimmt, dass sich alternierend photoaktive Schichten an den Al-Si bzw. Si-Al Grenzflächen befinden. Dadurch werden bei einem Probenscan mit dem Linienfokus und bei senkrechtem Lichteinfall abwechselnd positive und negative photovoltaische Spannungssignale erzeugt. Bei  $\beta \neq 0^\circ$  (oder auch bei Proben mit  $\alpha \neq 90^\circ$ !) entstehen photovoltaische Spannungen festgelegter Polarität, weil jeweils ein Grenzflächentyp durch Abschattung inaktiv ist.

### 5.3 Signalerzeugende Mechanismen

Bei der Signalerzeugung selbst sind wahrscheinlich mehrere Mechanismen beteiligt. Bei Photonenenergien  $h\nu < E_{gap}$ , wobei  $E_{gap} = 1,12$  eV für Silizium, zeigt sich bei Bestrahlungsexperimenten mit gepulster CO<sub>2</sub>-Laser Strahlung eine schnelle und eine langsame Signalkomponente (siehe Abb. 5.4).

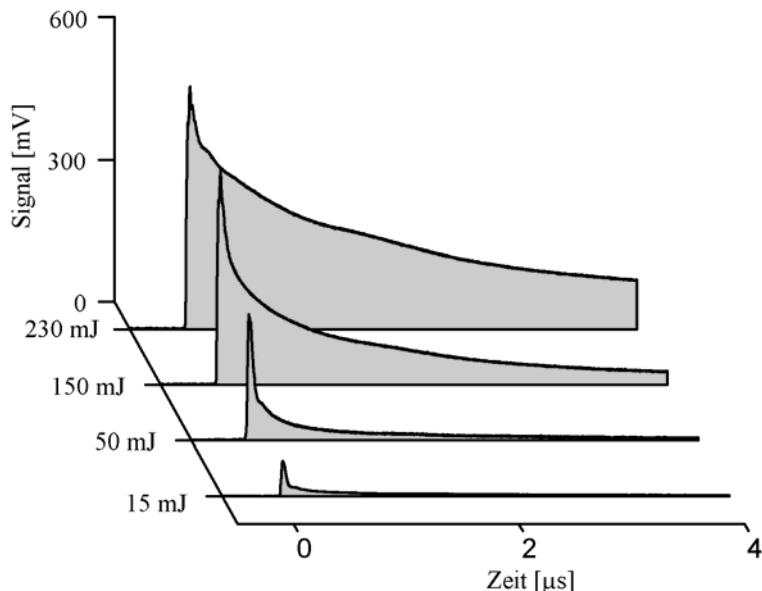


Abb. 5.4: Spannungssignal, bestehend aus schneller und langsamer Signalkomponente, bei Bestrahlung einer Al-Si-Probe mit Strahlungspulsen eines TEA-CO<sub>2</sub>-Lasers (Pulsdauer ~50 ns), für vier verschiedene Pulsennergien von 15 mJ bis 230 mJ.

Bei diesen Experimenten wurde eine Al-Si-Probe durch die Siliziumschicht hindurch mit 10 μm Laserstrahlung mit einer Pulsdauer von etwa 50 ns bestrahlt. Die für diese Bestrahlungsexperimente verwendete Al-Si Probe wurde durch Zusammensintern eines Al- und eines Si-Plättchens (n-leitendes Si) hergestellt (siehe Abb. 5.5). Zur Erzielung eines ohmschen Kontaktes am Si wurde ein Punktschweißverfahren verwendet. Das Si-Plättchen wurde hierzu

durch die Goldelektrode eines Punktschweißgerätes kontaktiert, wodurch lokal genügend hohe Golddotierung für metallische Leitfähigkeit erreicht wurde.

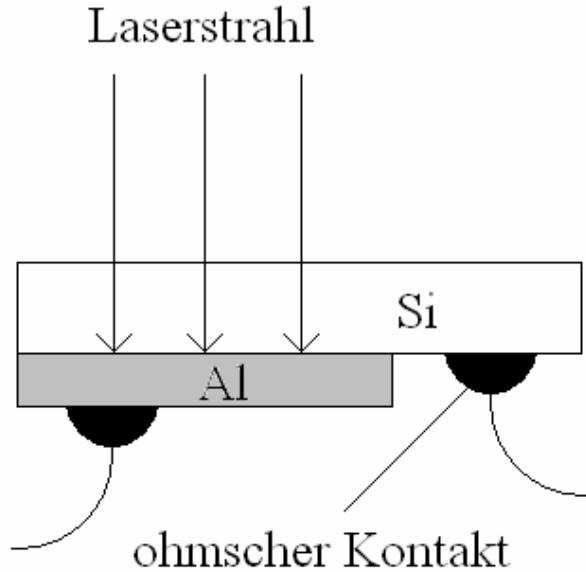


Abb. 5.5: Bestrahlung einer Al-Si Probe durch die Si-Schicht mit 10  $\mu\text{m}$ -Strahlung

Bei der Bestrahlung der Al-Si Grenzschicht zeigt sich nun, abhängig von der Pulsenergie  $E_P$  der 10  $\mu\text{m}$ -Strahlungspulse, eine schnelle Signalkomponente, die einen langsamen thermoelektrischen Signal mit einer Zerfallszeit von mehreren  $\mu\text{s}$  überlagert war (siehe Abb. 5.4).

Infolge von „self-mode locking“ zeigt der Laserpuls einen Pulszug mit Pulsabständen der Einzelpulse  $2L/c = 6 \text{ ns}$ , wobei  $L$  die Länge der Laserkavität darstellt. Die schnelle Signalkomponente gibt im Wesentlichen den Laserpuls wieder und zeigt eine Anstiegszeit  $< 3 \text{ ns}$ , die Modelockstruktur wird wiedergegeben. Mit ansteigender Pulsenergie  $E_P$  wird diesem schnellen Signalanteil ein thermoelektrischer Signalanteil überlagert, der an der Al-Si Grenzschicht infolge des differentiellen Seebeck-Koeffizienten  $|\Delta S| = |S_{Al} - S_{Si}|$  bzw. der unterschiedlichen Thermokräfte in Al und Si gegeben ist. Die Thermospannung  $U = \Delta S \cdot \Delta T$  wird groß für große  $E_P$ , und jeweils gegen Ende des Laserpulses, wenn die gesamte Pulsenergie an der Grenzschicht absorbiert ist,  $\Delta T$  ist der Temperaturanstieg der Strahlungsbeheizten Al-Si Grenzschicht. Die Überlagerung des ansteigenden thermoelektrischen Signals und der Zerfall der schnellen Signalkomponente führen zu einer scheinbaren „Verlangsamung“ der schnellen Signalkomponente bei großen  $E_P$  (Abb. 5.4).

Die schnelle Signalkomponente (es wurde die experimentelle Signalhöhe bei  $t = 15$  ns verwendet, vgl. Abb. 5.4) zeigt ein Sättigungsverhalten bei steigender Pulsennergie  $E_p$  (siehe Abb. 5.6). Als Signal erzeugender Prozess wird thermische Aktivierung von Elektronen über die Al-Si-Schottky Barriere vorgeschlagen (siehe Abb. 5.7).

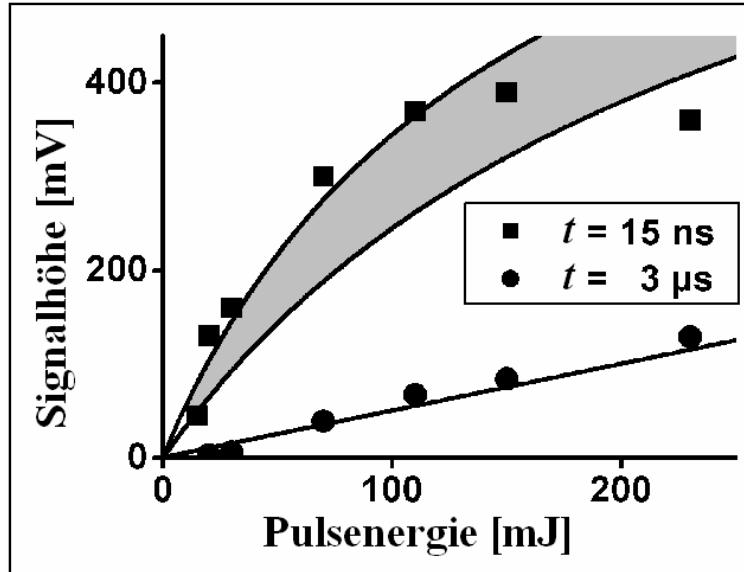


Abb. 5.6: Schnelle Signalkomponente (Signal bei  $t = 15$  ns) und langsame Signalkomponente (Signal bei  $t = 3 \mu\text{s}$ ) in Abhängigkeit von der Pulsennergie.

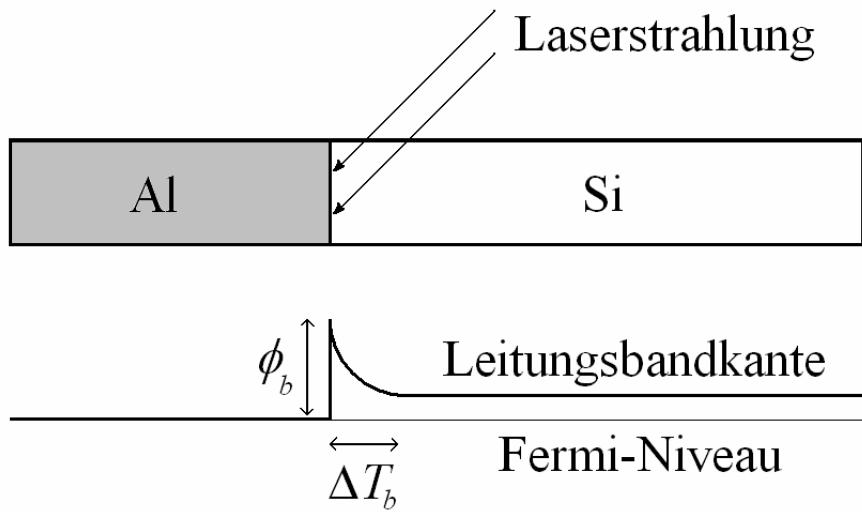


Abb. 5.7: Bestrahlte Al-Si Grenzfläche mit CO<sub>2</sub>-Strahlung (oben); Leitungsband einer Al-Si Schottky Barriere mit Temperaturunterschied (unten) [29]

Für die Strom-Spannungs-Kennlinie ( $I-V$ -Kennlinie) einer Schottky Barriere mit der Barriereförde  $\phi_b$  gilt die Schottky Gleichung [29]:

$$I(T) = AT^2 \exp(-\phi_b / kT) \cdot \left( e^{-\frac{eV}{kT}} - 1 \right) \quad \text{Gl. 5.1}$$

Hierbei ist  $A \approx 120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  die Richardson Konstante und  $\phi_b \approx 0,7 \text{ eV}$  die Höhe der Schottky Barriere für Al-Si [29]. Wird die Spannung so angelegt, dass das Silizium negativ geladen ist ( $V < 0$ ), dann fließen die Elektronen vom Silizium ins Aluminium und die Schottky-Diode ist in Vorwärts-Richtung ( $I(T) > 0$ ) geschaltet. Im Falle von  $V > 0$  ist die Diode in Rückwärts-Richtung geschaltet ( $I(T) < 0$ ).

Für einen Zeitraum  $\tau_{diff} = d_b^2 / D_{Si} \approx 10 \text{ ns}$  – hierbei ist  $d_b \approx 1 \text{ } \mu\text{m}$  die geschätzte Barrierenbreite [29] und  $D_{Si}$  die „thermische Diffusionskonstante“ (Temperaturleitwert) von Si – kann Strahlungsbeheizung der metallischen Grenzschicht zu einem thermischen Ungleichgewicht  $\Delta T_b$  zwischen beiden Seiten der Barriere führen [30]. Bei einer Schottky Barriere im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur  $T$  ist der Strom

$$I_0(T) = AT^2 \exp(-\phi_b / kT) \quad \text{Gl. 5.2}$$

in beiden Richtungen gleich und hebt sich auf. Durch Heizen der metallischen Grenzfläche entsteht eine Temperaturdifferenz  $\Delta T_b$  über die Barriere, und es wird ein Strom

$$I(\Delta T_b) = I_0(T + \Delta T_b) - I_0(T) \quad \text{Gl. 5.3}$$

in Rückwärts-Richtung erzeugt. Dieser Strom muss in der Schottky-Gleichung (siehe Gl. 5.1) berücksichtigt werden:

$$I(T) = I_0(T) \cdot \left( e^{-\frac{eV}{kT}} - 1 \right) - I(\Delta T_b)$$

Bei stromloser Messung  $I = 0$  ergibt sich die Signalspannung  $V = U_{sig}$ ,

$$I_0(T) \cdot \left( e^{-\frac{eV}{kT}} - 1 \right) - I(\Delta T_b) = 0 \Leftrightarrow U_{sig} = V = \frac{kT}{e} \ln \left\{ 1 + \frac{I(\Delta T_b)}{I_0(T)} \right\} \quad \text{Gl. 5.4}$$

Einsetzen von  $I_0$  (siehe Gl. 5.2) und  $I(\Delta T_b)$  (siehe Gl. 5.3) in die Gl. 5.4 liefert

$$\begin{aligned}
 U_{sig} &= \frac{kT}{e} \ln \left\{ 1 + \frac{I_0(T + \Delta T_b) - I_0(T)}{I_0(T)} \right\} \\
 &= \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{A(T + \Delta T_b)^2 \exp(-\phi_b / k(T + \Delta T_b))}{AT^2 \exp(-\phi_b / kT)} \right) \\
 &= \frac{kT}{e} \left( 2 \ln \frac{(T + \Delta T_b)}{T} + \frac{-\phi_b}{k(T + \Delta T_b)} - \frac{-\phi_b}{kT} \right) \\
 &= \frac{2kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{\Delta T_b}{T} \right) + \frac{\phi_b}{e} \frac{1}{T/\Delta T_b + 1}
 \end{aligned} \tag{Gl. 5.5}$$

Mit  $\phi_b = 0,7$  eV,  $\Delta T_b \sim E_p$ ,  $\Delta T_b \approx 300 \dots 500$  K bei hohem  $E_p$  geschätzt aus Wärmetransportrechnungen oder, ganz direkt, aus dem Verlauf der langsamen Signalkomponente (Diskussion siehe unten) ergibt sich aus Gl. 5.5 der grau schattierte Bereich für den Verlauf der Signalhöhe der schnellen photovoltaischen Signalkomponente in Abhängigkeit von der Pulsenergie  $E_p$  in Abb. 5.6. Im Vergleich hierzu zeigt der experimentelle Verlauf der Signalhöhe noch deutlicheres Sättigungsverhalten. Möglicherweise müssen bei großen Laserenergien zusätzliche Effekte die zur Reduzierung der Barrierenhöhe  $\phi_b$  durch das überlagerte Strahlungsfeld führen berücksichtigt werden.

Die Höhe des langsamen Signals (Signalhöhe bei  $t = 3$   $\mu$ s, Abb. 5.6) verläuft linear mit  $E_p$ , wie man es aufgrund  $U = \Delta T \cdot \Delta S$  erwartet. Wegen  $|\Delta S| \approx 1$  mV/K je nach Dotierung und aufgrund der Thermospannungen bis zu ca. 400 mV bei großem  $E_p$  nach Zerfall der schnellen Signalkomponente, schätzt man somit Werte  $\Delta T_b$  von einigen 100 K bei großen Laserleistungen. Nach dem Laserpuls nimmt  $\Delta T$  infolge von Wärmediffusion mit einem Potenzgesetz  $\Delta T \sim t^{-\eta}$  ab, wobei  $\eta = 0,5$  bei eindimensionalem Wärmetransport und in Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten Zerfall der langsamen Signalkomponente.

Bei Photonenergien  $h\nu < E_{gap}$  werden Elektron-Lochpaare erzeugt und durch das in der Grenzschicht auftretende intrinsische elektrische Feld getrennt. Bestrahlung einer Al-Si-Grenzschicht mit sichtbarem Licht verschiedener Laserquellen erzeugte relativ große und schnelle Signale. Beispielsweise wurde der frequenzverdoppelte Strahlungspuls eines gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers vom Probensignal in seinem zeitlichen Verlauf wiedergegeben. Vergleicht man die Signalhöhen in Abhängigkeit von der Photonenergie, so ergibt sich für

den sichtbaren Spektralbereich ( $h\nu > E_{gap}$ ) ein um drei bis vier Größenordnungen höheres Signal als im Infraroten.

## 5.4 Modell zur Erklärung der Winkelabhängigkeit

Die Winkelabhängigkeit des Signals (siehe Abb. 5.2) lässt sich mit Hilfe der geometrischen Optik anhand der Abb. 5.8 erklären. Der Lichtstrahl fällt unter dem Winkel  $\beta$  auf eine Si-Oberfläche. Ein Teil des Lichtstrahls wird reflektiert und ein Teil wird gebrochen. Der gebrochene Anteil bestrahlt eine Al-Si-Grenzschicht und erzeugt ein photovoltaisches Signal. Bei negativen Winkeln ( $\beta < 0^\circ$ , vgl. Abb. 5.2) werden die Si-Al Grenzschichten auf der rechten Seite bestrahlt (siehe Abb. 5.1) und bei positiven Winkeln ( $\beta > 0^\circ$ ) werden die Al-Si Grenzschichten auf der linken Seite bestrahlt. Dies erklärt den Polaritätswechsel bei  $\beta = 0^\circ$  in der Abb. 5.2 dargestellten Messung.

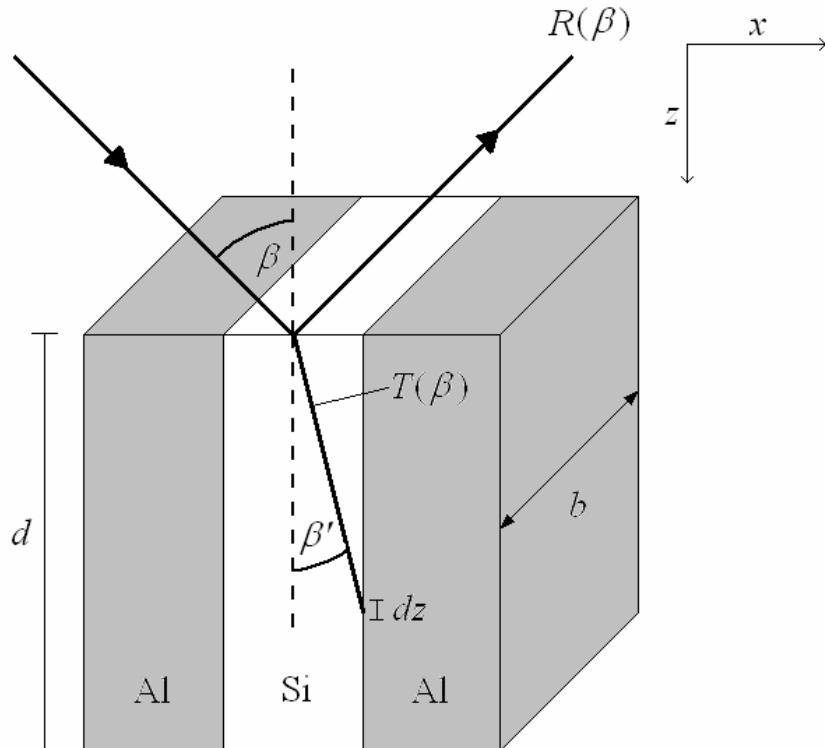


Abb. 5.8: Einfallender, reflektierter und gebrochener Lichtstrahl an einer Al-Si Probe

Beim Auftreffen eines Lichtstrahls auf eine Grenzfläche zwischen zwei optischen Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes hängt der Transmissionskoeffizient  $T$  und der

Reflektionskoeffizient  $R$  jeweils vom Einfallswinkel  $\beta$  ab. Für alle Winkel muss jedoch gelten:  $T(\beta) + R(\beta) = 1$ . Nach den Fresnel-Formeln gilt für den Transmissionskoeffizient [31]:

$$T(\beta) \sim \left[ \frac{\cos \beta \sin \beta'}{\sin(\beta + \beta') \cos(\beta - \beta')} \right]^2 \quad \text{Gl. 5.6}$$

wobei der einfallende und der gebrochene Lichtstrahl zur Oberflächennormalen die Winkel  $\beta$  bzw.  $\beta'$  bilden. Für  $\beta'$  gilt außerdem das Snelliussche Brechungsgesetz:

$$n_1 \sin \beta = n_2 \sin \beta' \quad \text{Gl. 5.7}$$

Hierbei ist  $n_1$  der Brechungsindex für Luft und  $n_2$  der Brechungsindex von Silizium. Für den Brechungsindex von Silizium gilt bei Wellenlängen zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  [32]:  $n_2 = 3,4$  und für den Brechungsindex für Luft gilt:  $n_1 \approx 1$ . Demnach vereinfacht sich Gl. 5.7 zu

$$\sin \beta \approx 3,4 \cdot \sin \beta' \quad \text{Gl. 5.8}$$

Der Absorptionskoeffizient für Silizium beträgt bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ ,  $k \approx 1 \text{ cm}^{-1}$  [33]. Bei dieser Wellenlänge wird das Laserlicht überwiegend durch Wechselwirkung mit Phononen absorbiert [33]. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  ist der Absorptionskoeffizient wesentlich größer und liegt im Bereich  $k \approx 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [33]. Bei dieser Wellenlänge werden Elektron-Loch Paarere erzeugt und durch das intrinsische elektrische Feld getrennt.

Der gebrochene Lichtstrahl (siehe Abb. 5.8) verläuft unter dem Winkel  $\beta'$  zur  $z$ -Achse. Bis zur Probentiefe  $z$  hat somit die Intensität auf den Wert

$$I = I_0 e^{-z \cdot k / \cos \beta'} \quad \text{Gl. 5.9}$$

abgenommen, wobei  $I_0$  die Intensität nahe der Oberfläche war. Sei  $b$  die Probenbreite und  $dz$  eine infinitesimal kleine Strecke entlang der Probendicke  $d$  (siehe Abb. 5.8), dann ist die Strahlungsleistung  $dP$ , die die Fläche  $dz \cdot b$  bestrahlt gegeben durch

$$dP = I \cdot b \cdot dz$$

Entsprechend den Gleichungen Gl. 5.6, Gl. 5.8 und Gl. 5.9 und der Tatsache, dass der Lichtstrahl schräg unter dem Winkel  $\beta'$  auf die Al-Si Grenzschicht einfällt ergibt sich für  $dP$ :

$$dP \sim I_0 b T(\beta) \exp(-zk / \cos \beta') \sin \beta' dz \quad \text{Gl. 5.10}$$

Um die gesamte Strahlungsleistung zu erhalten muss Gl. 5.10 über die Probendicke  $d$  integriert werden:

$$P \sim \int_0^d I_0 b T(\beta) \exp(-zk / \cos \beta') \sin \beta' dz \quad \text{Gl. 5.11}$$

Die Integration von Gl. 5.11 liefert:  $P \sim I_0 T(\beta) \sin(\beta') (1 - \exp(-dk / \cos \beta'))$  bzw.

$$P \sim T(\beta) \sin(\beta') (1 - \exp(-dk / \cos \beta')) \quad \text{Gl. 5.12}$$

Die durchgezogene Linie in Abb. 5.2 ist anhand dieser Proportionalitätsbeziehung, (siehe Gl. 5.12) für eine Wellenlänge von  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  und einen Absorptionskoeffizienten von  $k \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ , berechnet. Für Proben mit Kippwinkel  $\alpha \neq 90^\circ$  erfolgt Abschattung einer Grenzschicht auch bei senkrechtem Lichteinfall. Je nach dem wie viele Grenzschichten beleuchtet werden, addieren sich die photovoltaischen Spannungen, die daher durchaus größer als  $\phi_b / e$  oder  $E_{gap} / e$  werden können.

Die beschriebenen Beobachtungen zu photovoltaischen Effekten an Al-Si-Proben lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Zusätzlich zu den vorher beschriebenen thermoelektrischen Effekten treten bei Bestrahlung mit Licht auch photovoltaische Effekte auf, die photoelektrischen Spannungen werden durch Bestrahlung an der Al-Si Grenzschicht erzeugt. Die Abhängigkeit der Signale vom Lichteinfallswinkel wurde durch Abschattung jeweils eines Grenzschichttyps (Al-Si bzw. Si-Al) erklärt. Photovoltaische Spannungen wurden vom sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich beobachtet, die Empfindlichkeit war jedoch im sichtbaren Bereich um mehrere Größenordnungen höher. Je nach Photonenergie wurden die Signalerzeugenden Prozesse hauptsächlich auf Erwärmung (Grenzschichtaufheizung durch IR-Strahlung) bzw. Elektron-Loch-Paarerzeugung (im sichtbaren Spektralbereich) zurückgeführt.

## 6 Transversaler Peltier Effekt

In anisotropen Materialien verlaufen Wärmestrom und thermoelektrisches Feld im Allgemeinen nicht parallel zueinander. Ein Wärmestrom senkrecht zur Oberfläche kann so eine oberflächenparallele Komponente des thermoelektrischen Feldes erzeugen. Ein Wärmestrom senkrecht zur Oberfläche wird z. B. beim Bestrahlen einer Probe mit Licht und durch Absorption an der Probenoberfläche erzeugt. Thermoelektrische Felder transversal zum Wärmestrom wurden in mehreren kristallinen Systemen [18][25][30] beobachtet, der transversale Seebeck-Effekt wurde zum Bau von Laserdetektoren mit subnanosekunden Zeitauflösung [14] benutzt. In synthetischen Mehrlagensystemen kommt die Anisotropie durch unterschiedliche Transporteigenschaften parallel und senkrecht den Ebenen der Einzellagen zu stande [17]. Der transversale Seebeck-Effekt an diesen Strukturen wurde in den vergangenen Kapiteln beschrieben.

Zum Umkehreffekt, dem transversalen Peltier-Effekt [15] gibt es bisher nur wenige Beobachtungen. Vor über 30 Jahren wurde in einer Pionierarbeit von Babin et. al. [34] über thermoelektrisches Kühlen in Medien mit künstlicher Anisotropie vorgeschlagen und später von Gudkin et. al. [35] experimentell nachvollzogen.

Im Folgenden wird über den transversalen Peltier-Effekt an Multilagenschichten aus Pb und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  berichtet. Zunächst wird der Peltier-Effekt in anisotropen Materialien beschrieben, wobei auch die erzielbaren Temperaturen abgeschätzt werden. Anschließend wurden Experimente an verkippten Pb- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Multilagenstrukturen beschrieben.

### 6.1 Peltier Effekt

Fließt ein elektrischer Strom, mit der Stromdichte  $j_E$ , durch eine Kontaktstelle zwischen zwei elektrischen Leitern A und B mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten, dann wird an der Kontaktstelle eine Wärmemenge  $\dot{Q}$  pro Zeit und Querschnittsfläche entweder absorbiert oder emittiert (siehe Abb. 6.1) [2]. Die Wärmemenge  $\dot{Q}$  ist proportional zur Stromdichte  $j_E$ .

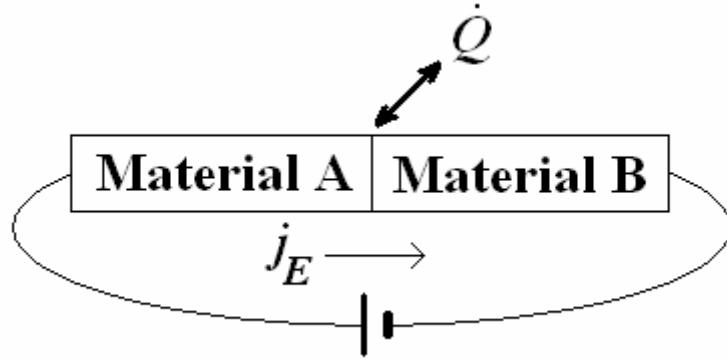


Abb. 6.1: Elektrischer Strom, mit Stromdichte  $j_E$ , fließt durch eine Kontaktstelle zwischen Material A und B und emittiert bzw. absorbiert dabei die Wärmemenge  $\dot{Q}$

Wird bei einer bestimmten Stromrichtung die Wärmemenge  $\dot{Q}$  absorbiert, dann wird bei Umkehrung der Stromrichtung die gleiche Wärmemenge  $\dot{Q}$  emittiert. Der differentielle Peltier Koeffizient der beiden Materialien A und B ist definiert durch [36]

$$\Pi_{AB} = \frac{\dot{Q}}{j_E}.$$

## 6.2 Peltier Effekt in anisotropen Materialien

In anisotropen Materialien ist die elektrische Stromdichte  $\mathbf{j}^{\text{el}}$  und die Peltier-Wärmestromdichte  $\mathbf{j}^{\pi}$  durch den Peltier-Tensor  $\mathbf{\Pi}$  verknüpft [15]:

$$\mathbf{j}^{\pi} = \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{j}^{\text{el}} \quad \text{Gl. 6.1}$$

Entsprechend der Kelvin Relation gilt [15]  $\mathbf{\Pi} = T \cdot \mathbf{S}$ . Dabei ist  $\mathbf{S}$  der Seebeck-Tensor und  $T$  die Temperatur. Bei verkippten Multilagenstrukturen (siehe Abb. 6.2) hat der Seebeck-Tensor  $\mathbf{S}$  die folgende Gestalt (siehe Gl. 2.9):

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & S_{\parallel} & 0 \\ \frac{1}{2}(S_{\parallel} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) & 0 & S_{\parallel} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 6.2}$$

Mit Hilfe der Kelvin Relation und Gl. 6.2 gilt somit für eine verkippte Multilagenstruktur:

$$\mathbf{j}^\pi = T \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{j}^{el} = T \cdot \begin{pmatrix} S_{||} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(S_{||} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & S_{||} & 0 \\ \frac{1}{2}(S_{||} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) & 0 & S_{||} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} j_x^{el} \\ j_y^{el} \\ j_z^{el} \end{pmatrix}$$

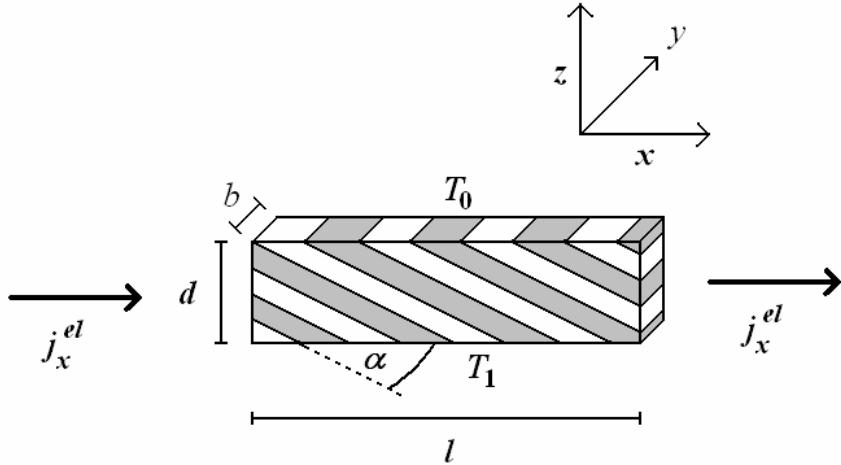


Abb. 6.2: Verkippte Multilagenstruktur mit elektrischem Stromfluss in  $x$ -Richtung; Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_1 - T_0$  zwischen Probenober- und Unterseite

Eine elektrische Stromdichte in  $x$ -Richtung  $\mathbf{j}^{el} = (j_x^{el}, 0, 0)$  würde demnach eine Peltier-Wärmestromdichte

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^\pi &= \begin{pmatrix} j_x^\pi \\ j_y^\pi \\ j_z^\pi \end{pmatrix} = T \cdot \begin{pmatrix} S_{||} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(S_{||} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & S_{||} & 0 \\ \frac{1}{2}(S_{||} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) & 0 & S_{||} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} j_x^{el} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} T \cdot (S_{||} \cos^2 \alpha + S_{\perp} \sin^2 \alpha) \cdot j_x^{el} \\ 0 \\ T \cdot \frac{1}{2}(S_{||} - S_{\perp}) \cdot \sin(2\alpha) \cdot j_x^{el} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad \text{Gl. 6.3}$$

zur Folge haben. Anhand Gl. 6.3 sieht man, dass die Wärmestromdichte  $\mathbf{j}^\pi$  zwei Komponenten hat: Eine  $x$ -Komponente die parallel zum elektrischen Strom  $\mathbf{j}^{el}$  gerichtet ist (longitudinaler Peltier Effekt) und eine  $z$ -Komponente die senkrecht zu  $\mathbf{j}^{el}$  gerichtet ist (transversaler Peltier Effekt). Für die transversale Komponente ( $z$ -Richtung) der Wärmestromdichte ergibt sich demnach:

$$j_z^\pi = \frac{1}{2} T \cdot \Delta S \cdot \sin(2\alpha) \cdot j_x^{el} \quad \text{Gl. 6.4}$$

Für  $j_x^{el}$  gilt:

$$j_x^{el} = I_x / (b \cdot d) \quad \text{Gl. 6.5}$$

wobei  $I_x$  den gesamten elektrischen Strom in  $x$ -Richtung und  $b \cdot d$  den Probenquerschnitt darstellt (siehe Abb. 6.2). Das Einsetzen von Gl. 6.5 in die Gl. 6.4 ergibt:

$$j_z^\pi = \frac{1}{2} T \cdot \Delta S \cdot \sin(2\alpha) \cdot \frac{I_x}{b \cdot d} \quad \text{Gl. 6.6}$$

Gl. 6.6 beschreibt die  $z$ -Komponenten der Peltier-Wärmestromdichte. Dieser Wärmetransport führt dazu, dass ein Temperaturunterschied  $\Delta T = T_1 - T_0$  zwischen der Probenober- und Unterseite gebildet wird. Zur Erzielung niedriger Temperaturen muss die Wärme von der erwärmten Probenseite durch thermische Kopplung an eine Wärmesenke abgeführt werden. Im Experiment war der elektrische Strom  $I_x$  so gerichtet, dass der Wärmestrom von der Probenoberseite zur Probenunterseite gerichtet war. Die Probenunterseite wurde dabei mit einem Wasserstrom gekühlt.

Der Temperaturgradient entlang der Probendicke verursacht einen Wärmerückfluss durch Wärmeleitung, der von der wärmeren zur kälteren Seite der Probe gerichtet ist:

$$j_R = \lambda_{zz} \cdot \nabla T = \lambda_{zz} \cdot \frac{\Delta T}{d}$$

Hierbei ist  $\lambda_{zz}$  ein Matrixelement des Wärmeleitfähigkeitstensors (siehe Gl. 2.9) das die Wärmeleitfähigkeit in  $z$ -Richtung beschreibt.

In einem stromdurchflossenen Leiter mit Widerstand  $R$  entwickelt sich außerdem noch Joulesche Wärme, die im Gegensatz zur Peltierwärme quadratisch mit dem elektrischen Strom ansteigt. Die Joulesche Wärme erwärmt die gesamte Probe. Dementsprechend geht die Hälfte der Jouleschen Leistung an die Probenober- bzw. Unterseite:

$$J_J = \frac{1}{2} \cdot I_x^2 \cdot R = \frac{1}{2} \cdot \frac{I_x^2 \cdot l}{b \cdot d \cdot \sigma_{xx}}$$

wobei  $\sigma_{xx} = l/(b \cdot d \cdot R)$  ein Matrixelement des Leitwerttensors (siehe Gl. 2.9) ist und die elektrische Leitfähigkeit der Probe in  $x$ -Richtung beschreibt. Demnach beträgt die gesamte Wärmestrombilanz in  $z$ -Richtung:

$$J_z^Q = -j_z^\pi \cdot b \cdot l + j_R \cdot b \cdot l + J_J = -T \cdot S_{zx} \cdot I_x \frac{l}{d} + \lambda_{zz} \cdot \Delta T \cdot \frac{b \cdot l}{d} + \frac{1}{2} I_x^2 \cdot \frac{l}{\sigma_{xx} \cdot b \cdot d} \quad \text{Gl. 6.7}$$

Nach dem Einschalten des Stromes in  $x$ -Richtung (siehe Abb. 6.2) steigt  $J_z^Q$  bis sich ein stationärer Zustand gebildet hat. Nach Erreichen dieses Zustandes gilt:  $J_z^Q = 0$ . Setzt man Gl. 6.7 gleich Null und löst nach  $\Delta T = \Delta T_{\max}$  auf ergibt sich:

$$\Delta T_{\max} = \frac{T \cdot S_{zx}}{\lambda_{zz} \cdot b} I_x - \frac{1}{2b^2 \cdot \sigma_{xx} \cdot \lambda_{zz}} I_x^2 \quad \text{Gl. 6.8}$$

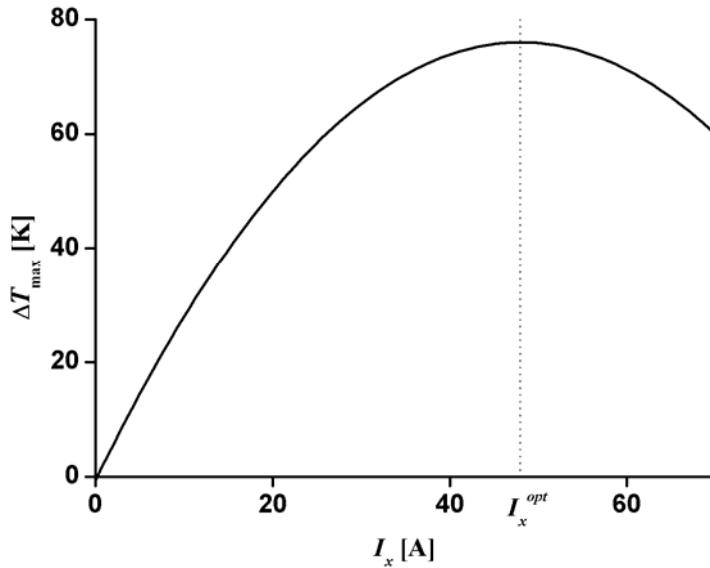


Abb. 6.3: Maximal erreichbarer Temperaturunterschied  $\Delta T_{\max}$  als Funktion des Stromes  $I_x$  bei einer Pb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe mit der Breite  $b = 1$  mm, Dickenverhältnis  $p = 1$  und Kippwinkel  $\alpha = 25^\circ$ , berechnet nach der Gl. 6.8.

Der maximal erreichbare Temperaturunterschied  $\Delta T_{\max}$  als Funktion des Stromes in  $x$ -Richtung  $I_x$  ist für das Materialpaar Pb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (siehe Anhang 8.3, Tabelle 2) in Abb. 6.3 für

eine Probe mit einer Breite von  $b = 1$  mm, Kippwinkel  $\alpha = 25^\circ$  und einem Dickenverhältnis  $p = 1$ , nach Gl. 6.8 berechnet.

$\Delta T_{\max}$  besitzt nach dieser Rechnung ein Maximum bei einem Strom  $I_x^{opt}$ .  $I_x^{opt}$  ergibt sich aus der Ableitung von  $\Delta T_{\max}(I_x)$  (siehe Gl. 6.8) nach  $I_x$ :

$$\left[ \frac{d}{dI_x} \Delta T_{\max} \right]_{I_x=I_x^{opt}} = 0$$

Der optimale Strom  $I_x^{opt}$  bei dem  $\Delta T_{\max}$  erreicht wird beträgt somit:

$$I_x^{opt} = T \cdot S_{zx} \cdot b \cdot \sigma_{xx} \quad \text{Gl. 6.9}$$

Wird in der Gl. 6.8  $I_x$  durch  $I_x^{opt}$  (siehe Gl. 6.9) ersetzt ergibt sich für  $\Delta T_{\max}$ :

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2} T^2 S_{zx}^2 \cdot \frac{\sigma_{xx}}{\lambda_{zz}} = \frac{1}{2} Z T^2 \quad \text{Gl. 6.10}$$

wobei  $Z = S_{zx}^2 \cdot \sigma_{xx} / \lambda_{zz}$  als „figure of merit“ bezeichnet wird. Je größer der figure of merit eines Materials, desto besser ist es als thermoelektrischer Kühler geeignet.

Für Pb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Multilagenstrukturen wurden Z-Werte im Bereich von  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  erreicht. Diese Z-Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie der figure of merit für ein konventionelles Thermoelement aus Wismut-Tellurid [37].

Eine Berechnung von  $\Delta T_{\max}$  entsprechend Gl. 6.10 mit den Transporteigenschaften von Pb und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (siehe Anhang 8.3, Tabelle 2) und in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis  $p$  und Kippwinkel  $\alpha$  ist in Abb. 6.4 dargestellt. Das maximale  $\Delta T_{\max}$  beträgt ca. 70 K und ist bei einem Dickenverhältnis von  $p = 1$  und einem Kippwinkel  $\alpha = 25^\circ$  erreicht.

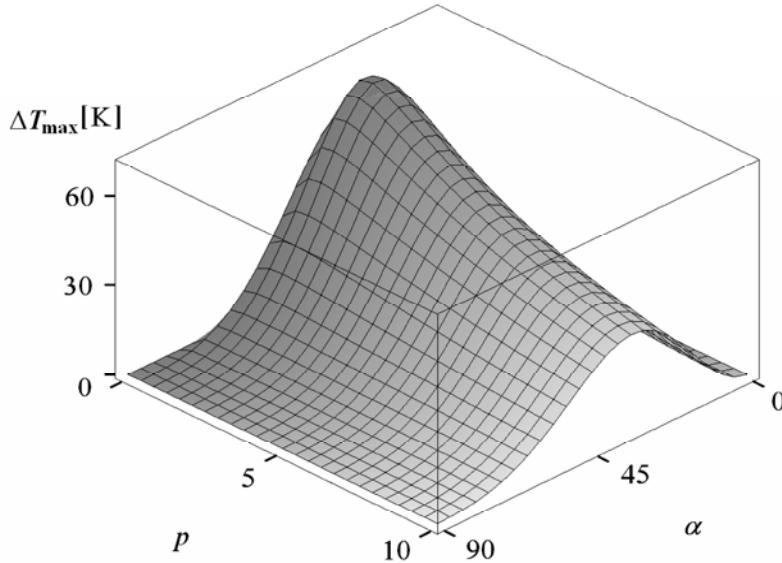


Abb. 6.4:  $\Delta T_{\max}$  als Funktion vom Dickenverhältnis  $p$  und Kippwinkel  $\alpha$

### 6.3 Herstellungsprozess

Zur Herstellung der Proben wurden Bleiplättchen und n-dotierte Wismuttelluridplättchen ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ( $10 \times 20 \text{ mm}^2$ ) mit den jeweiligen Dicken  $d_{Pb}$  und  $d_{BiTe}$  benutzt. Die Plättchen wurden mit Flussmittel (zum Weichlöten) bestrichen und zu einer Multilagenschicht  $\text{Pb}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Pb}\dots$  gestapelt (siehe Abb. 2.2). Anschließend wurde der Multilagenstapel bei einer Temperatur von  $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in Argonatmosphäre für 30 min. erhitzt. Um eine stabile Multilagenstruktur mit guter elektrischer und thermischer Leitfähigkeit zu erzeugen wurde während des Erhitzens ein leichter axialer Druck von  $\sim 0,1$  bar auf die Plättchen ausgeübt. Die Dicke der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Plättchen betrug  $d_{BiTe} = 1 \text{ mm}$ , die Dicke der Blei Plättchen  $d_{Pb}$  wurde variiert.

### 6.4 Bestimmung der Anisotropie der Thermokraft

Die Messung der thermoelektrischen Anisotropie  $\Delta S$  von  $\text{Pb}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Multilagenstrukturen erfolgte ähnlich der Messung von  $\Delta S$  mit Al-Si Multilagenstrukturen (Kap. 4.5). Es wurde der Seebeck-Koeffizient parallel ( $S_{\parallel}$ ) und senkrecht ( $S_{\perp}$ ) zur Ebene der Multilagen gemessen. Die Differenz der beiden gemessenen Werte ergibt die thermoelektrische Anisotropie:  $\Delta S = S_{\parallel} - S_{\perp}$ . Für  $\text{Pb}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Multilagenstrukturen gilt bei einem Dickenverhältnis

von  $p = 1$ :  $S_{\perp} \approx S_{BiTe}$  und  $S_{\parallel} \approx S_{Pb}$ . In der Abb. 6.5 ist die Messung von  $\Delta S$  für drei verschiedene Dickenverhältnisse dargestellt. Die durchgezogene Linie ist entsprechend Gl. 2.4 und Gl. 2.7 berechnet.

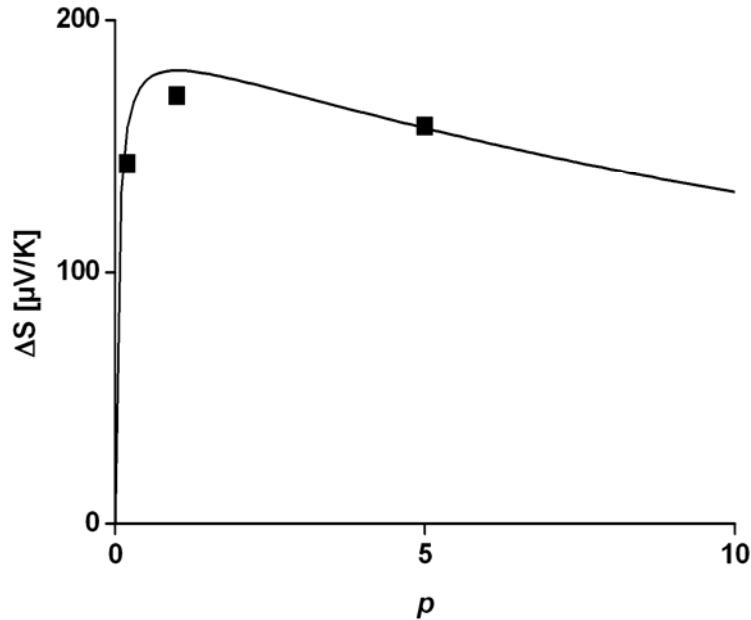


Abb. 6.5: Thermoelektrische Anisotropie  $\Delta S$  als Funktion von Dickenverhältnis  $p = d_{BiTe} / d_{Pb}$ . Die durchgezogene Linie entspricht einer Berechnung von  $\Delta S$  nach Gl. 2.4.

## 6.5 Verkippte Multilagenstrukturen aus Pb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Verkippte Multilagenstrukturen wurden hergestellt indem die Multilagenschichten schräg unter dem gewünschten Winkel  $\alpha$  mit einer Innenloch-Säge geschnitten wurden (siehe Abschnitt 4.6). Die Probenabmessungen betrugen typischerweise:  $l \approx 2$  cm,  $d \approx 1$  cm und  $b = 2$  mm. Anschließend wurden Verbindungsdrähte an die Probenenden gelötet (siehe Abb. 6.6). Zum Abführen der Wärme wurde die Probenunterseite in Wasser getaucht (siehe Abb. 6.7). Eine Wasserpumpe sorgte für Zirkulation des Wassers. Der Temperaturunterschied zwischen der Probenober- und Unterseite wurde mit einem Thermoelement (siehe Anhang 8.2) gemessen. Die Luft und Wassertemperatur betrug 22 °C.

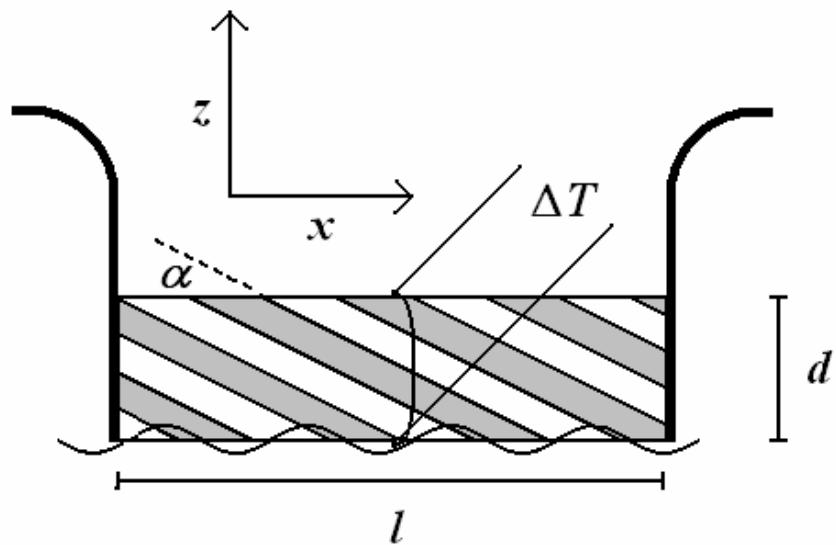


Abb. 6.6: Verkippte Probe mit Kippwinkel  $\alpha$ , Verbindungsdrähten an den Seiten, Wasserkühlung der Probenunterseite, Messung des Temperaturunterschieds zwischen Probenober- und Unterseite mittels eines Thermoelements (siehe Anhang 8.2).

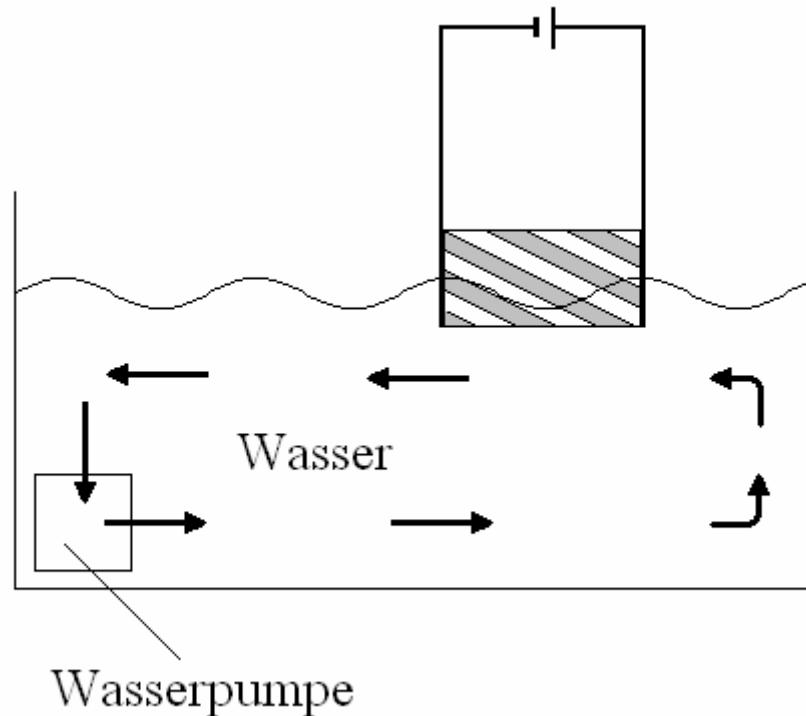


Abb. 6.7: Versuchsaufbau zur Messung des transversalen Peltier Effekts

Eine Messung von  $\Delta T$  als Funktion des Stroms  $I_x$  (siehe Abb. 6.8) zeigt für kleine Ströme einen linearen Anstieg  $\Delta T(I_x)$ , da die Joulesche Wärmeentwicklung in diesem Bereich klein ist. Bei einem Strom von 40 A ist ein  $\Delta T = 22$  K erreicht. Dabei hat sich die Pro-

benoberseite auf 7 °C abgekühlt und die Probenunterseite auf 29 °C erwärmt. Die Erwärmung der Probenunterseite auf 29 °C erfolgte vermutlich wegen der mangelnden Wärmekopplung der Probenunterseite an das Kühlmedium.

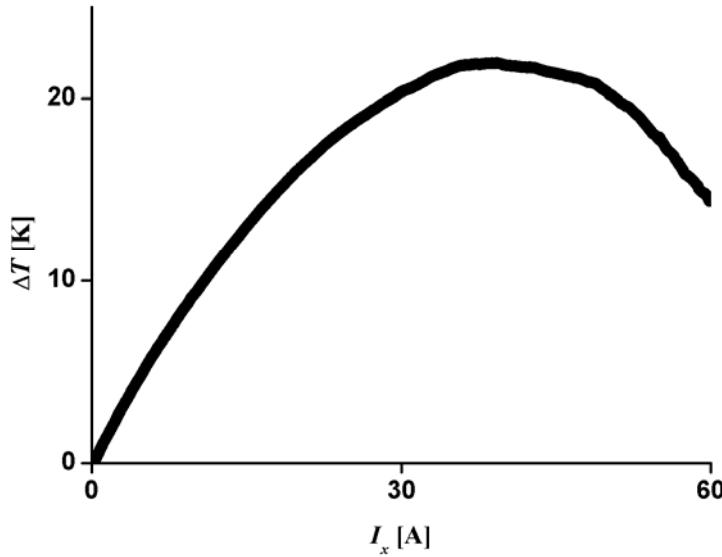


Abb. 6.8: Gemessene Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Probenober- und Unterseite, für eine Probe mit  $\alpha = 25^\circ$ ,  $p = 1$ , in Abhängigkeit vom Strom  $I_x$

Berechnet man  $\Delta T_{\max}$  nach Gl. 6.10 und den Transporteigenschaften von Pb und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (siehe Anhang 8.3, Tabelle 2) ergibt sich  $\Delta T_{\max} = 70$  K (siehe Abb. 6.4). Vermutlich ist eine reduzierte elektrische Leitfähigkeit verantwortlich für das Nichterreichen dieser Temperaturdifferenz. Für eine Probe mit einem Kippwinkel  $\alpha = 25^\circ$  und Dickenverhältnis  $p = 1$ , wurde experimentell eine elektrische Leitfähigkeit von  $\sigma_{xx} = 0,8 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  festgestellt. Eine Berechnung von  $\sigma_{xx}$  mit den Transporteigenschaften in Tabelle 2 (Anhang 8.3) ergibt  $\sigma_{xx} = 2 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ . Mit dem experimentellen Wert  $\sigma_{xx} = 0,8 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  lässt sich ein  $\Delta T_{\max} = 30$  K berechnen. Die Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit ist vermutlich auf den Herstellungsprozess zurückzuführen.

Die in Abschnitt 6.2 erwähnte longitudinale Komponente der Peltierwärme führt zu Temperaturgradienten entlang der Probe in  $x$ -Richtung (vgl. Abb. 6.2) bzw. zu Temperaturunterschieden zwischen den kontaktierten Probenenden. Longitudinale Temperaturgradienten werden jedoch durch geeignete Kühlung und guten thermischen Kontakt der Probenunterseite zum Kühlmedium weitgehend unterdrückt.

Insgesamt gesehen wurde in einem künstlichen, verkippten Multilagensystem, aufgebaut aus Pb- und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Lagen, ein relativ großer transversaler Peltier-Effekt beobachtet:

Es wurden Temperaturdifferenzen bis zu 22 K zwischen Probenober- und Unterseite beobachtet, transversal zu den angelegten Strömen. Mit Hilfe von Modellrechnungen wurden die Transporteigenschaften der Viellagenstrukturen aus den Materialeigenschaften der Einzelschichten berechnet, es wurden der figure of merit  $Z$  und die maximal erzielbare Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\max}$  bestimmt. Das erzielbare  $\Delta T_{\max}$  ist durch die Anisotropie der Thermokraft, die longitudinale elektrische und die transversale thermische Leitfähigkeit festgelegt. Die Herstellung künstlicher Mikrolagensysteme würde evtl. den Bau von Miniaturkühler ermöglichen.

## 7 Zusammenfassung

Multilagenstrukturen A-B-A... aus verschiedenen leitfähigen Materialien A und B stellen ein thermoelektrisch anisotropes Medium dar. Ziel der Arbeit war, neben der Herstellung derartiger Strukturen, die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften dieser künstlich hergestellten Multilagenstrukturen.

Es wurden metallische Multilagenstrukturen (Konstantan-Chromel) und Metall-Halbleiter-Multilagenstrukturen hergestellt und untersucht. In Aluminium-Silizium Multilagenstrukturen wurde zusätzlich ein photovoltaischer Effekt beobachtet. Der Peltier-Effekt wurde an verkippte Blei- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Multilagenstrukturen untersucht.

Zur Berechnung der Transporteigenschaften einer Multilagenstruktur wurde in Kapitel 2 ein beliebiges Materialpaar A und B betrachtet. Für eine Multilagenstruktur A-B-A... wurden Seebeck-Tensor und elektrischer und thermischer Leitfähigkeitstensor berechnet. Für eine verkippte Multilagenstruktur mit beliebigem Kippwinkel mussten die Transportmatrizen transformiert werden. Der transversal thermoelektrische Response wurde an verkippten Multilagenstrukturen berechnet und optimiert.

Metallische Multilagenstrukturen wurden aus Konstantan (A) und Chromel (B) hergestellt, indem die Konstantan und Chromel Metallplättchen in der Form A-B-A... gestapelt wurden. Der Multilagenstapel wurde anschließend im Ofen bei 1000 °C unter Argon-Atmosphäre gesintert. Verkippte Proben konnten dann aus der Multilagenstruktur herausgefräst werden. Die Bestrahlung der Probe mit Laserlicht erzeugt einen transversal thermoelektrischen Response. Die erreichten Empfindlichkeiten lagen lediglich bei ca. 20  $\mu\text{V/W}$ . Die Arbeiten zu den metallischen Multilagenstrukturen wurden in Appl. Phys. A veröffentlicht [17].

Die Herstellung von Metall-Halbleiter Multilagenstrukturen verlief ähnlich wie die Herstellung von metallischen Multilagenstrukturen. Es wurden Aluminium- (A) und Silizium- (B) Plättchen in der Reihenfolge A-B-A... gestapelt und bei 577 °C in einer Argon Atmosphäre zusammenlegiert. Al-Si Multilagenstrukturen zeigten die größte je gemessene thermoelektrische Anisotropie von 1,5 mV/K. Der transversal thermoelektrische Response von verkippten Al-Si Multilagenstrukturen zeigte bei einem Kippwinkel von 45° eine Empfindlichkeit von ca. 400  $\mu\text{V/K}$ . Die Reaktionszeit  $\tau$  von verkippten Al-Si Multilagenstrukturen war wie erwartet proportional zum Quadrat der Probendicke  $d$ :  $\tau \sim d^2$ . Bedingt durch den Herstellungsprozess war die Probendicke auf  $d = 200 \mu\text{m}$  begrenzt. Deshalb war auch die Reakti-

onszeit  $\tau$  von verkippten Al-Si Multilagenstrukturen auf 20  $\mu\text{s}$  begrenzt. Über diese Arbeiten wurde im Rahmen des „8<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics“ in Krakau, Polen berichtet [38]. Die Arbeiten wurden in Applied Physics Letters [25] veröffentlicht.

Bei der Untersuchung des transversal thermoelektrischen Response an verkippten Al-Si Multilagenstrukturen wurden die Proben mit einer schwarzen Farbschicht abgedeckt um maximale Lichtabsorption zu erreichen. Ohne die schwarze Farbschicht zeigten die Proben einen wellenlängenabhängigen Response. Der Effekt wurde durch eine Serienschaltung photoaktiver Schichten erklärt: In einem Al-Si Multilagenstapel können die photoaktiven Schichten mit den Al-Si bzw. Si-Al Grenzschichten identifiziert werden. Bei verkippten Multilagenstrukturen trägt infolge von Abschattung ein photoaktiver Schichttyp (z. B. Al-Si) nicht zum Signal bei. Außerdem hängt die Abschattung vom Einfallswinkel der Strahlung ab. Zur Erklärung der Photospannungen im Infraroten (bei Photonenergien  $h\nu \ll E_{\text{gap}}$  ) wurde thermisch aktiver Ladungstransport über die Al-Si-Schottky-Barriere vorgeschlagen. Die Ergebnisse wurden in Applied Physics Letters veröffentlicht [30].

Der transversale Peltier-Effekt wurde an verkippten Pb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Multilagenstrukturen untersucht. Dazu wurden Blei- und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Plättchen entsprechend den metallischen und Metall-Hableiter Multilagenstrukturen gestapelt und bei 320 °C unter Argon Atmosphäre zu einer Multilagenstruktur legiert. Verkippte Multilagenstrukturen wurden ähnlich den Al-Si Multilagenstrukturen herauspräpariert. Ein elektrischer Strom durch die Probe führte zu einem Wärmetransport senkrecht zur Stromrichtung. Der elektrische Strom war so gerichtet dass die Wärme von der Probenoberseite in Richtung der Probenunterseite transportiert wurde. Bei einer elektrischen Stromdichte von 1 A/mm<sup>2</sup> stellte sich ein Temperaturunterschied von 22 °C zwischen Probenober- und Unterseite ein. Die Probenunterseite war bei dieser Stromstärke mangels guter Wärmekopplung nicht mehr ganz auf Zimmertemperatur zu halten (29 °C). Die Ergebnisse wurden auf der Konferenz „Fourth European Conference on Thermoelectrics, 10 - 11 April 2006, Cardiff, UK“ vorgetragen [39] und in Applied Physics Letters [40] veröffentlicht.

## 8 Anhang

### 8.1 Seebeck-Koeffizient

Transportphänomene, wie z. B. elektrischer Stromfluss in einem Festkörper beinhalten zwei charakteristische, entgegengesetzt wirkende Mechanismen: treibende Einflüsse von äußeren Feldern und Kräften, und hemmende Wirkung, hier von Stößen der Ladungsträger an Phononen und Störstellen. Das Zusammenspiel beider Mechanismen wird durch die Boltzmann-Gleichung beschrieben. Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich ermitteln, wie sich die Fermiverteilung ändert wenn äußere Kräfte, wie z. B. ein angelegtes elektrisches Feld wirken.

Im folgenden Kapitel wird eine Ableitung der Thermokraft mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung beschrieben. Diese Beschreibung folgt im Wesentlichen der Herleitung der Thermokraft, wie sie in [1][3][4] gegeben wird. Befindet sich ein Leiter im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur  $T$ , so wird die Verteilung der Elektronen durch die Fermi-Dirac Funktion

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \quad \text{Gl. A 1}$$

beschrieben, wobei  $\varepsilon$  die Energie der Elektronen und  $\mu$  die Fermi Energie ist. Wird ein elektrisches Feld oder ein Temperaturgradient angelegt, so wird die Gleichgewichtsverteilung gestört, und es stellt sich eine von  $f_0$  abweichende Verteilung  $f$  ein. Die Boltzmann-Gleichung

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{Felder}} = \left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{Stöße}} \quad \text{Gl. A 2}$$

enthält die Feststellung, dass im stationären Zustand jede Änderung von  $f$  durch Felder oder Temperaturgradienten durch eine entsprechende Änderung von  $f$  durch Stöße kompensiert wird. Daher fließt ja auch bei Anlegen eines elektrischen Feldes an einem Leiter nach (sehr) kurzer Zeit ein konstanter Strom. Für den „Stoßterm“ benutzt man die Relaxationszeitnäherung:

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{Stöße} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{Gl. A 3}$$

d. h. man nimmt an, dass die Rate  $df/dt$  mit der das System bei Abschalten der Störung in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt, proportional zur Auslenkung  $f - f_0$  aus demselben ist, und dass diese Rate durch eine Zeitkonstante  $\tau$ , konstant und unabhängig von der Art der Auslenkung beschrieben werden kann. Im Folgenden muss  $f$  geeignet formuliert werden.

Die Verteilungsfunktion  $f$  hängt im Allgemeinen von der Geschwindigkeit der Elektronen  $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ , vom Ort  $\vec{r} = (x, y, z)$ , und von der Zeit  $t$  ab. Deswegen ergibt sich für die zeitliche Ableitung von  $f$ :

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{Felder} = \frac{\partial f}{\partial u_x} \frac{\partial u_x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial u_y} \frac{\partial u_y}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial u_z} \frac{\partial u_z}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} \quad \text{Gl. A 4}$$

Das Anlegen eines elektrischen Feldes in  $x$ -Richtung  $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$  führt zur Beschleunigung der Elektronen entsprechend der Bewegungsgleichung:

$$m \frac{du_x}{dt} = eE_x \quad \text{Gl. A 5}$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $m$  die Elektronenmasse ist. Da das elektrische Feld nur in  $x$ -Richtung anliegt reduziert sich die Gl. A 4 zu:

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{Felder} = \frac{\partial f}{\partial u_x} \frac{\partial u_x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t}$$

was zusammen mit der Gl. A 5

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{Felder} = \frac{eE_x}{m} \frac{\partial f}{\partial u_x} + u_x \frac{\partial f}{\partial x}$$

ergibt. Und wegen Gl. A 2 und Gl. A 3 gilt:

$$\frac{eE_x}{m} \frac{\partial f}{\partial u_x} + u_x \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

und daraus folgt für  $f$

$$f = f_0 - \tau \left( \frac{eE_x}{m} \frac{\partial f_0}{\partial u_x} + u_x \frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \quad \text{Gl. A 6}$$

Zusätzlich nimmt man an dass sich  $f$  nur wenig von  $f_0$  unterscheidet. Daher kann man in der rechten Seite von Gl. A 6  $f$  durch  $f_0$  ersetzen:

$$f = f_0 - \tau \left( \frac{eE_x}{m} \frac{\partial f_0}{\partial u_x} + u_x \frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \quad \text{Gl. A 7}$$

Für den Elektronenimpuls gilt  $dp_x = m \cdot du_x = \hbar \cdot dk_x$ . Berücksichtigt man dies in der Gl. A 7 ergibt dies

$$f = f_0 - \tau \left( \frac{eE_x}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial k_x} + u_x \frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \quad \text{Gl. A 8}$$

Nun müssen alle Terme die in der Gl. A 8 vorkommen als Funktion der Energie  $\varepsilon$  geschrieben werden:

$$\frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \quad \text{Gl. A 9}$$

Für die Ableitung der Fermi Funktion nach  $x$  gilt

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Vernachlässigt man dass die Fermi Energie und die Elektronenenergie ortsabhängig ist gilt

$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = 0$  bzw.  $\frac{\partial \mu}{\partial x} = 0$ , und wegen  $\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon - \mu}{T}$  gilt

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{Gl. A 10}$$

Das Einsetzen von Gl. A 10 und Gl. A 9 in die Gl. A 8 ergibt

$$f = f_0 - \tau \left( \frac{eE_x}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} - u_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{Gl. A 11}$$

Die Stromdichte im Impulsraum in  $x$ -Richtung ist definiert durch [3]

$$j_x = \frac{e}{4\pi^3} \iiint u_x f dk^3 \quad \text{Gl. A 12}$$

Für  $u_x$  muss man die Gruppengeschwindigkeit der Wellenfunktion des Elektrons einsetzen

$$u_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \quad \text{Gl. A 13}$$

Setzt man Gl. A 13 und Gl. A 11 in die Gl. A 12 ergibt sich

$$\begin{aligned} j_x &= -\frac{e}{4\pi^3 \hbar^2} \iiint \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \tau \left( eE_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dk^3 \\ &= -\frac{e}{4\pi^3 \hbar^2} \iiint \tau \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \right)^2 \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left( eE_x - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dk^3 \end{aligned} \quad \text{Gl. A 14}$$

Dabei wurde berücksichtigt dass der Zustand  $f_0$  keinen Beitrag zum elektrischen Strom leistet:

$$\iiint u_x f_0 dk^3 = 0$$

Das Volumenelement  $d^3k = dk_x dk_y dk_z$  im  $k$ -Raum kann durch  $dAdk_z$  ersetzt werden, wobei  $dA$  ein Flächenelement aus einer Fläche konstanter Energie ist und  $dk_z$  die Impulskomponente ist die senkrecht auf  $dA$  steht:

$$dk^3 = dAdk_z = dA \frac{\partial k_z}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{dAd\varepsilon}{\nabla_k \varepsilon}$$

Eingesetzt in die Gl. A 14 ergibt dies

$$j_x = -\frac{e}{4\pi^3 \hbar^2} \iiint \tau \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \right)^2 \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left( eE_x - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \frac{dAd\varepsilon}{\nabla_k \varepsilon} \quad \text{Gl. A 15}$$

Gl. A 15 lässt sich verkürzt schreiben zu

$$j_x = e^2 M_0 E_x - e \frac{M_1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{Gl. A 16}$$

wobei

$$M_n = -\frac{1}{4\pi^3 \hbar^2} \int (\varepsilon - \mu)^n \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \left[ \iint \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\tau}{\nabla_k \varepsilon} dA \right] d\varepsilon \quad \text{Gl. A 17}$$

für  $n = 0, 1, 2, \dots$  Im isothermen Zustand ( $\partial T / \partial x = 0$ ) ergibt sich aus der Gl. A 16:

$j_x = e^2 M_0 E_x$ , was die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  definiert:

$$\sigma = e^2 M_0 = -\frac{e^2}{4\pi^3 \hbar^2} \int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \left[ \iint \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\tau}{\nabla_k \varepsilon} dA \right] d\varepsilon \quad \text{Gl. A 18}$$

Außerdem erkennt man an Gl. A 16, dass im stromlosen Zustand ( $j_x = 0$ ) durch einen Temperaturgradienten ein thermoelektrisches Feld

$$E_x = \frac{1}{eT} \begin{bmatrix} M_1 \\ M_0 \end{bmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} = S \cdot \nabla_x T$$

hervorgerufen wird. Für den Seebeck-Koeffizienten ergibt sich damit:

$$S = \frac{1}{eT} \frac{M_1}{M_0} \quad \text{Gl. A 19}$$

Für  $M_1$  gilt [3]:

$$M_1 = \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left[ \frac{\partial M_0}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu}, \text{ wobei } \mu \text{ die Fermi-Energie darstellt. Dies ergibt zusammen mit}$$

$$\sigma = e^2 M_0:$$

$$M_1 = \frac{\pi^2}{3e^2} (kT)^2 \left[ \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu} \quad \text{Gl. A 20}$$

ergibt. Setzt man die Gl. A 20 und  $\sigma = e^2 M_0$  in die Gl. A 19 ein ergibt sich für den Seebeck-Koeffizienten

$$S = \frac{e}{\sigma T} \frac{\pi^2}{3e^2} (kT)^2 \left[ \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[ \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu} \quad \text{Gl. A 21}$$

Gl. A 21 wird in der Literatur als „Mott-Ausdruck“ für die Thermokraft bezeichnet und beschreibt eine temperaturlineare Thermokraft, wobei Größe und Vorzeichen von der Abhängigkeit  $\sigma(\varepsilon)$  der Leitfähigkeit von der Fermifläche abhängen. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  hängt von der Elektronenenergie ab. Generell nimmt die Leitfähigkeit mit der Energie zu, und man setzt für  $\sigma$  [3]

$$\sigma(\varepsilon) = \text{const} \cdot \varepsilon^\xi \quad \text{Gl. A 22}$$

$\xi$  ist eine kleine Zahl von der Größenordnung 1 und wird häufig als „thermoelektrischer Parameter“ [3] bezeichnet: Setzt man Gl. A 22 in Gl. A 21 ein, so ergibt sich

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\mu} \xi = \frac{\pi^2 k}{3e} \cdot \frac{T}{T_F} \cdot \xi \text{ mit } \mu = kT_F$$

für den Seebeck-Koeffizienten eines guten Leiters bzw. Metalls. Der Seebeck-Koeffizient der Metalle ist in der Größenordnung  $\mu\text{V/K}$ .

Für Halbleiter erhält man eine einfache Abschätzung der Thermokraft über eine Be- trachtung des Peltier-Koeffizienten und einen Vergleich von Wärme- und elektrischem Strom [41]. Ein elektrisches Feld erzeugt eine Stromdichte

$$\mathbf{j}^{\text{el}} = n(-e)(-\mu_{el})\mathbf{E} = ne\mu_{el}\mathbf{E}$$

der Elektronen, wobei  $\mu_{el}$  die zugehörige Beweglichkeit ist. Um keine Verwechslung mit der Beweglichkeit  $\mu_{el}$  zu erzeugen wird die Fermienergie im Folgenden mit  $\varepsilon_F$  bezeichnet. Bezogen auf das Fermiplateau transportiert ein Elektron eine mittlere Energie  $(\varepsilon_c - \varepsilon_F) + \frac{3}{2}kT$ , wobei  $\varepsilon_c$  die Energie an der Leitungsbandkante ist. Daher hat die Energie- stromdichte den Wert

$$\mathbf{j}^q = n \left[ \varepsilon_c - \varepsilon_F + \frac{3}{2}kT \right] (-\mu_{el})\mathbf{E}$$

Und es ergibt sich der Peltier-Koeffizient (siehe Gl. 6.1)

$$\Pi = \frac{|\mathbf{j}^q|}{|\mathbf{j}^{\text{el}}|} = -\frac{3}{2} \frac{kT}{e} - \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{e}$$

Mit der Kelvin Relation  $\Pi = S \cdot T$  erhält man damit den Seebeck-Koeffizienten

$$S = -\frac{3}{2} \frac{k}{e} - \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{eT}$$

Der zweite Term kann einen wesentlichen Beitrag liefern. Für Si mit  $(\varepsilon_c - \varepsilon_F) \sim 0,5 \text{ eV}$  und bei Zimmertemperatur ergibt sich  $S \approx 1 \text{ mV/K}$ .

## 8.2 Messung von Temperaturunterschieden mit Thermoelementen

Eine Möglichkeit Temperaturunterschiede zu messen sind Thermoelemente. Ein Thermoelement besteht aus zwei verschiedenen Metallen. Ein Metalldraht aus Material A wird an beiden Enden mit Metalldrähten aus Material B kontaktiert. Die Metalldrähte werden zusammengeschweißt. Üblich für Metalle A und B sind z. B.: Chrom/Nickel (Typ K) oder Platin/Rhodium (Typ S). In dieser Arbeit wurden als Metallpaare Konstantan und Kupfer verwendet. Ein Konstantandraht wird an beiden Enden mit Kupferdraht verknotet und anschließend werden die Knoten mit einer Flamme zum Schmelzen gebracht (siehe Abb. 8.1).

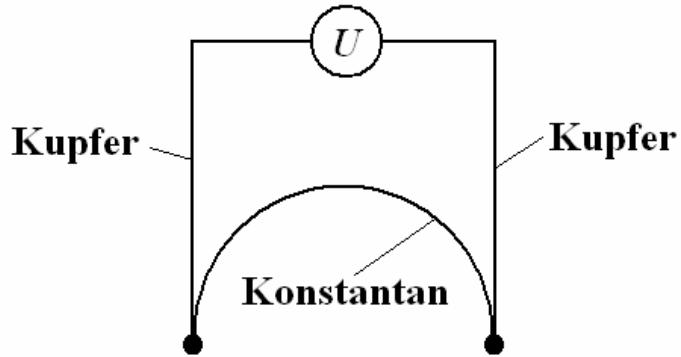


Abb. 8.1: Thermoelement aus Kupfer- und Konstantandraht

Besteht ein Temperaturunterschied zwischen den Fühlern (Knoten), dann entsteht eine Thermospannung:

$$U = |S_{Ko} - S_{Cu}| \cdot \Delta T = |-42 \mu V / K + 2 \mu V / K| \cdot \Delta T = (40 \mu V / K) \cdot \Delta T$$

Da Metalle in der Regel einen temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten haben muss dabei beachtet werden, dass der Temperaturunterschied  $\Delta T$  in einem Bereich gemessen wird wo der Seebeck-Koeffizient der jeweiligen Materialien annähernd konstant bleibt. Diese Methode der Temperaturmessung wird bei Messungen angewandt wo herkömmliche Thermometer mit großen Thermofühlern der Probe zu viel Energie entziehen würden und so die Temperaturmessung verfälschen würde.

### 8.3 Tabellen

Tabelle 1: Übersicht über die hergestellten Konstantan-Chromel-Schichten

Probe Nr.	$d_A$ [mm]	$d_B$ [mm]	$p$	$\alpha$ [°]	$d$ [mm]
1	0,1	0,1	1	0	2
2	0,1	0,1	1	10	2
3	0,1	0,1	1	20	2
4	0,1	0,1	1	30	2
5,6	0,1	0,1	1	35	2
7	0,1	0,1	1	40	0,17...2
8	0,1	0,1	1	40	0,08...2
9-11	0,1	0,1	1	45	2
12-14	0,1	0,1	1	50	2
15	0,1	0,1	1	55	0,11...2
16	0,1	0,1	1	55	2
17,18	0,1	0,1	1	60	2
19,2	0,1	0,1	1	70	2
21	0,1	0,1	1	80	2
22	0,1	0,1	1	90	2
23	0,4	0,1	0,25	45	2
24	0,2	0,1	0,5	45	2
25	0,2	0,6	3	45	2
26	0,1	0,6	6	45	2

Tabelle 2: Transporteigenschaften der verwendeten Metalle

Material [32]	$\sigma$	$\lambda$	$c$	$\rho$	$S$
	$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\text{kg m}^{-3}$	$\mu\text{V K}^{-1}$
Konstantan	$1,9 \cdot 10^6$	19,5	411	8900	-42
Chromel	$1,4 \cdot 10^6$	19	451	8500	22
Aluminium	$4 \cdot 10^7$	232	896	2710	-1,66
Silizium*	300	156	741	2330	-1500
Blei	$5 \cdot 10^6$	35	129	11340	-1,29
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$1 \cdot 10^5$	2,3	16	7700	200

\* Bei einer Dotierung von  $n = 10^{16} / \text{cm}^3$  mit Phosphor (n-dotiert)

Tabelle 3: Verwendete Laser

Laserart	Wellenlänge	Firma	Typ	Maximale* Leistung/Energie
Diodenlaser	800 nm	DILAS GmbH	DL-D3540	10 W (cw)
Diodenlaser	689 nm	Power Technology	SPMT25/2824	15 µW (cw)
CO2 Laser	10,6 µm	Lumonics	TEA 820	250 mJ / Puls
Nd:YAG Laser (Freq.-Verdoppelt)	530 nm	J K Lasers Limited	System 2000	100 µJ / Puls

\* gemessen mit einem Energiemessgerät (Scientec. Siehe Tabelle 4)

Tabelle 4: Verwendete Geräte

Gerätebezeichnung	Hersteller	Gerätetyp	Besonderes Merkmal
Multimeter	Keithley	2001	Eingangswiderstand: 100 GW
Digital Osziloskop	LeCroy	7200/7242	Bandbreite: 500 Mhz
Verstärker	Burr Brown	High Speed FET-Input INA 111BP	Eingangsstrom: 20 pA Bandbreite: 2 MHz Verstärkung 1..100
Laserdetektor	Soliton	UPD-200-SD	Spektralbreite: 300 - 1100 nm Anstiegszeit: < 200 ps
Energiemessgerät	Scientec	373	-
Pulsgenerator	hp	8002 A	-
Ofen	GERO	SR40-250	Leistung: 0,8 kW
Innenlochsäge	Metals Research Ltd.	Microslice 2	Diamantsäge speziell zum Schneiden von Kristallen

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] D. K. C. MacDonald, *Thermoelectricity: An introduction to the principles* (John Wiles & Sons, New York, 1962)
- [2] Frank J. Blatt, Peter A. Schroeder, and Carl L. Foiles, *Thermoelectric Power of Metals* (Premium Press, New York and London, 1976)
- [3] R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (Taylor & Francis Ltd., 1972)
- [4] Neil W. Ashcroft und N. David Mermin, *Festkörperphysik*, (Oldenburg Verlag München Wien, 2001)
- [5] H. Lengfellner, G. Kremb, A. Schnellbögl, J. Betz, K. F. Renk and W. Prettler, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 501 (1992)
- [6] H. Lengfellner, S. Zeuner, W. Prettler, and K. F. Renk, *Europhys. Lett.* **25**, 375 (1994)
- [7] K. F. Renk, J. Betz, S. Zeuner, H. Lengfellner, and W. Prettler, *Physica C* **235**, 37 (1994)
- [8] P. G. Huggard, S. Zeuner, K. Goller, H. Lengfellner, and W. Prettler, *J. Appl. Phys.* **75**, 616 (1994)
- [9] S. Zeuner, W. Prettler, and H. Lengfellner, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1833 (1995)
- [10] S. Zeuner, H. Lengfellner, and W. Prettler, *Phys. Rev. B* **51**, 11903 (1995)
- [11] Th. Zahner, R. Schreiner, R. Stiersdorfer, O. Kus, S. T. Li, R. Rössler, J. D. Pedarnig, D. Bäuerle, and H. Lengfellner, *Europhys. Lett.* **40**, 673 (1997)
- [12] M. Kauf, S. Schuberth, J. Hutfless, J. Betz, S. Zeuner, and H. Lengfellner, *Laser Magazin* **5**, 12 (1994)
- [13] Patent DE 4426931 C1, Patent DE 4306497 C2
- [14] Th. Zahner, R. Stierstorfer, S. Reindl, T. Schauer, A. Penzkofer, and H. Lengfellner, *Physica C* **313**(1-2), 37 (1999)
- [15] F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1969)
- [16] Gerd Fischer, *Lineare Algebra*, (Vieweg 2002)
- [17] K. Fischer, C. Stoiber, A. Kyarad, H. Lengfellner, *Appl. Phys. A* **78**, 323 (2004)
- [18] Th. Zahner, R. Förg, H. Lengfellner, *Appl. Phys. Lett.* **73**(10), 1364 (1998)
- [19] K. Fischer, *Transversaler Seebeck-Effekt in verkippten Multilagenschichten*, Diplomarbeit, Regensburg, 2001
- [20] Geliefert von der Firma Peltron GmbH Peltier-Technik, Flurstr. 74, 90765 Fürth, Deutschland
- [21] T. H. Geballe and G. W. Hull, *Phys. Rev.* **98**, 940 (1955)

- [22] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1958)
- [23] R. E. Smallman, *Modern Physical Metallurgy*, (Butterworth & Co Ltd., London, 1970)
- [24] H. Vogel, *Gerthsen Physik* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995)
- [25] A. Kyarad and H. Lengfellner, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5613 (2004)
- [26] Smith, Jones, Chasmar, *The Detection and Measurement of Infrared Radiation*, Oxford (1968)
- [27] W. Brozio (Diss.), *Temperaturmessung und Laserstrahlanalyse mit der  $YBa_2Cu_3O_7$ -Atomlagenthalmosäule* (Cuvillier Verlag Göttingen, 1999)
- [28] F. K. Kneubühl and M. K. Werner, *Laser* (Teubner, Wiesbaden, 2005)
- [29] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd. ed. (John Wiley & Sons, New York, 1981)
- [30] A. Kyarad, H. Lengfellner, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182113 (2005)
- [31] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2 (Elektrizität und Optik)*, (Springer, Berlin, 1999)
- [32] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, GroupIII: Crystal and Solid State Physics, Vol. 15a (1982), Vol. 15b (1985), Vol. 15c (1991) and Vol. 17a (1982), Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin
- [33] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Princeton-Hall, Inc., New Jersey, 1971)
- [34] V. P. Babin, T. S. Gudkin, Z. M. Dashevskii, L. D. Dudkin, E. K. Iordanishvilli, V. I. Kaidanov, N. V. Kolomoets, O. M. Narva, and L. S. Stil'bans, *Sov. Phys. Semicond.*, Vol 8, No. 4 (1974)
- [35] T. S. Gudkin, E. K. Jordanishvilli, and E. E. Fiskind, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **4**(5) (1978)
- [36] H. J. Goldsmid, *Applications of Thermoelectricity* (Butler & Tanner Ltd., London, New York, 1960)
- [37] P. H. Egli, *Thermoelectricity*, (John Wiley & Sons, Inc., New York & London, 1960)
- [38] A. Kyarad, H. Lengfellner, *Anisotropic Thermopower in Al-Si-Multilayers*, Proc. of the 2nd European Conference on Thermoelectrics of European Thermoelectric Society, Poland Kraków, September 15-17 (2004)
- [39] A. Kyarad, H. Lengfellner, *Thermoelectric and photovoltaic effects in Al-Si multilayers*, Proc. of the 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, 10-11 April 2006, Cardiff, UK
- [40] A. Kyarad, H. Lengfellner, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 192103 (2006)
- [41] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenbourg Verlag, München, Wien 1993)

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich allen danken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Lengfellner danke ich für seine richtungweisenden Ideen und seine engagierte Betreuung, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Prettl danke ich für das Korrekturlesen diverser Paper und die zahlreichen klärenden Fachdiskussionen.

Bei Herrn Bollert Sr.<sup>†</sup> und den Herrn Bollert Jr. von der Firma Peltron GmbH in Fürth möchte ich mich für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Belieferung mit Halbleitermaterialien bedanken.

Der Lehrstuhlsekretärin Frau Turba danke ich für ihre schnelle und unkomplizierte Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten.

Bei den Lehrstuhltechnikern bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und ihre Ratschlägen bei technischen Fragen und der Konstruktion von Geräten.

Bei der Mechanik- und Elektronik-Werkstatt bedanke ich mich für die schnelle Auftragsdurchführung und für die vielen Werkzeuge, die mir zur Verfügung gestellt wurden.

Der Stiftung Industrieforschung und der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.