Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

Unterschrift Betreuer

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Thermoelektrische Eigenschaften und Hall-Effekt dünner Schichten der stöchiometrisch veränderten Heuslerverbindung Fe_2VAl

ausgeführt am Institut für Festkörperphysik
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernst Bauer

durch

Michael Poneder, BSc

Matrikelnummer: 1125347

23. Oktober 2017

Unterschrift Student

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Ernst Bauer für die unermüdliche und sehr hilfsbereite Betreuung und Unterstützung. Allen in der Arbeitsgruppe möchte ich für das immer entspannte Arbeitsklima danken, besonders Bernhard Hinterleitner und Igor Knapp für die geduldige Einarbeitung in die Verwendung der Geräte und Messanlagen. Auch möchte ich mich bei dem Team in der Werkstätte um Andreas Lahner, bei Prof. Herbert Müller, und bei Prof. Christoph Eisenmenger-Sittner und seiner Arbeitsgruppe, sowie bei allen Übrigen, ohne deren Unterstützung diese Diplomarbeit nicht möglich gewesen wäre, bedanken.
Auch bei meiner Familie möchte ich mich bedanken für die große Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Kurzfassung

Der Seebeck-Effekt bezeichnet das Entstehen einer Spannung auf Grund einer Temperaturdifferenz entlang eines elektrischen Leiters oder Halbleiters. Mit Hilfe dieses Effektes kann die bei vielen Prozessen auftretende Abwärme in elektrische Energie umgewandelt werden.
Ziel dieser Diplomarbeit ist es, dünne Schichten der stöchiometrisch veränderten Heuslerverbindung Fe_2VAl herzustellen und thermoelektrische Eigenschaften sowie den Hall-Effekt zu messen.
Zur Herstellung der Schichten wurden zuerst die Reinelemente für die Heuslerverbindung mit der jeweiligen stöchiometrischen Änderung eingewogen. Die Elemente wurden in einem Induktionsofen miteinander verschmolzen und im Anschluss aus dem erkalteten Material ein Target für die Sputteranlage geschnitten. Als nächstes wurden auf Siliziumsubstrate dünne Schichten mit verschieden Schichtdicken und bei unterschiedlichen Substrattemperaturen gesputtert. Um verschiedene Rauigkeiten zu ermöglichen, musste die Anlage umgebaut werden, sodass Ionenätzen möglich war. Die fertigen Schichten erhielten abschließend eine Wärmebehandlung, wobei die Temperatur variiert wurde.
Die Kristallstruktur konnte durch Röntgen kontrolliert werden. Im ULVAC ZEM-3 erfolgte die Messung des spezifischen Widerstands, sowie des Seebeck-Koeffizienten, von Raumtemperatur aufwärts.
Für die Messung des Widerstands und des Hall-Effekts bei Raumtemperatur mit der Methode von van der Pauw war eine Anlage vorhanden, für Messungen bei niedrigen Temperaturen von der Siedetemperatur von Helium bis Raumtemperatur wurde ein neuer Probenstab gebaut. Dieser wurde in einem Durchflusskryostaten mit supraleitendem Elektromagnet eingesetzt, wobei erst die Heizleistungen und Durchflussmengen ermittelt werden mussten, bei denen stabile Temperaturen möglich sind, um den Kryostaten wieder in Betrieb nehmen zu können.
Mithilfe festkörperphysikalischer Methoden fand schließlich die Auswertung der gemessenen Daten statt.

Abstract

The Seebeck effect generates a voltage across an electric conductor or semiconductor because of a temperature difference. By means of this effect, waste heat produced by many processes can be used to generate electric energy.
The goal of this diploma thesis is to produce thin films of the stoichiometrically changed Heusler compound Fe_2VAl and measure their thermoelectric properties as well as the Hall effect.
At first the pure elements were weighed in for the stoichiometrically changed Heusler compound. The elements were melted in an induction furnace. Then, a target for the sputtering system was cut from the solid material. Thin films of various thicknesses and at different substrate temperatures were sputtered on silicon substrates. In order to enable different grades of roughness, the system had to be modified, so that ion etching became possible. Finally the finished samples were heat treated at different temperatures. Using X-ray diffraction, the crystal structure could be analyzed. Resistivity and Seebeck coefficient were measured in the ULVAC ZEM-3 from room temperature upwards.
There was already a system for measuring resistance and Hall effect at room temperature, but for measurements from the boiling point of Helium to room temperature, a new sample holder was built. This sample holder was used in a continuous flow cryostat with a superconducting electromagnet. Before the cryostat could be put into operation, heat output and flow rate for stable temperatures had to be determined.
Finally the measured data was evaluated according to methods from solid-state physics.

Inhaltsverzeichnis

1 Physikalische Grundlagen 2
- 1.1 Heusler-Verbindungen . . . 2
- 1.2 Elektrische Leitfähigkeit . . . 3
  - 1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit in Metallen . . . 3
  - 1.2.2 Elektrische Leitfähigkeit in Halbleitern . . . 4
- 1.3 Seebeck-Effekt . . . 5
- 1.4 Hall-Effekt . . . 8
- 1.5 Van-der-Pauw-Messmethode für Hall-Koeffizient und Flächenwiderstand . 10
- 1.6 Sputtern . . . 12
  - 1.6.1 Sputterausbeute . . . 14
  - 1.6.2 Schichtdickenverteilung . . . 15

2 Probenherstellung 15
- 2.1 Schmelzen der Targets . . . 15
- 2.2 Herstellung dünner Schichten . . . 18
  - 2.2.1 Betrieb der Sputteranlage . . . 18
  - 2.2.2 Umbau der Anlage für Ionenätzen . . . 22
- 2.3 Wärmebehandlung . . . 24

3 Einrichtung einer Messanlage für Magnetowiderstand und Hall-Koeffizient 26
- 3.1 Aufbau eines Probenstabs für Hall-Messungen im Tieftemperaturbereich . 26
- 3.2 Einrichten des Durchflusskryostaten mit supraleitendem Magnet . . . 28

4 Experimenteller Aufbau 36
- 4.1 Röntgendiffraktometrie . . . 36
- 4.2 Messung des Widerstands und Seebeck-Koeffizienten . . . 37
- 4.3 Hall-Koeffizienten-Messung mit der Van-der-Pauw-Methode . . . 38

5 Ergebnisse 41
- 5.1 Hall-Messungen . . . 43
- 5.2 Röntgendiffraktometrie . . . 45
- 5.3 Elektrischer Widerstand . . . 54
- 5.4 Seebeck-Koeffizient . . . 61
- 5.5 Power-Faktor . . . 69

6 Diskussion und Schlussfolgerungen 79

Literatur 80

1 Physikalische Grundlagen

1.1 Heusler-Verbindungen

1903 entdeckte Friedrich Heusler, dass Cu_2MnAl magnetisierbar ist, obwohl es die einzelnen Elemente nicht sind [1]. Später wurden viele weitere Heusler-Verbindungen der Form X_2YZ gefunden, sowie neben diesen sogenannten vollständigen Heusler-Kompositionen auch Halb-Heusler-Materialien der Form XYZ mit verschiedenen Übergangsmetallen X und Y und Hauptgruppenelementen Z, wobei die Elektronegativität von X nach Z ansteigt. Durch Substituieren an verschiedenen Stellen im Kristallgitter können die magnetischen Eigenschaften verändert werden, sodass auch Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus auftreten kann. Die Heusler-Verbindungen weisen neben dem schon von Friedrich Heusler beschriebenen Ferromagnetismus weitere interessante Eigenschaften auf. Giant-Magnetoresistance wurde bei Heusler-Verbindungen beobachtet, ebenso wie Supraleitung bei YPd_2Sn. Halb-Heusler-Verbindungen sind außerdem als topologische Isolatoren interessant [2, S. 47f.]. Neuere Anwendungsgebiete finden sich in der Umwelttechnik, als Solarzellen und Thermoelektika.

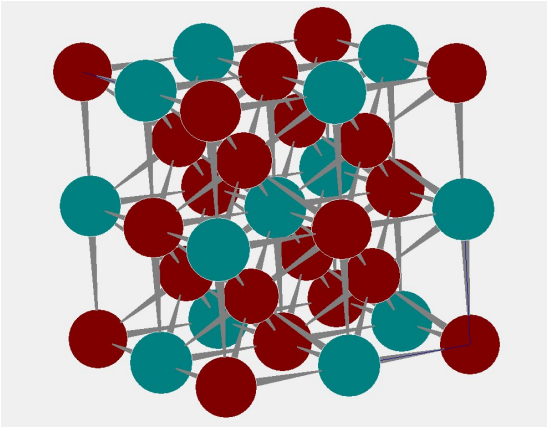


Abbildung 1: Einheitszelle der Heuslerverbindung

Die Kristallstruktur der Heusler-Verbindungen X_2YZ und Halb-Heusler-Verbindung XYZ wurde erst Jahrzehnte nach ihrer Entdeckung als auf vier kubisch flächenzentrierten Gittern basierend erkannt, wobei X und Y Übergangsmetalle sind und Z ein Hauptgruppenelement ist. Bei vollständigen Heusler-Verbindungen sind alle Stellen besetzt, während bei der Struktur der Halb-Heusler-Gitter ein Untergitter unbesetzt bleibt. Ausgehend von der Zinkblende-Struktur aus X und Z bilden die Elemente der Heusler-Verbindung eine $L2_1$-Struktur. Die Oktaederlücken werden von den Y-Atomen gefüllt, während die zweiten X-Atome die Tetraeder-Lücken besetzen. So ergibt sich durch Kombination der Elemente eine sehr große Zahl an möglichen Heusler-Verbindungen. X ist das elektropositivste Element und transferiert sein Valenzelektron zu den elektronegativeren Elementen Y und Z. Bei genau 24 Valenzelektronen ist die äußerte Schale

einer vollständigen Heusler-Verbindung gefüllt, bei Halb-Heusler-Verbindungen sind es 18. Durch Änderung der Stöchiometrie der Verbindung kann die Zahl der Valenzelektronen verändert werden, sodass die äußerste Schale nicht vollbesetzt ist. Dies verändert die magnetischen und die Transporteigenschaften der Heusler-Verbindung stark und es sind eine Vielzahl an Verbindungen mit $N_V \neq 24$ bekannt, die ferromagnetische, ferrimagnetische oder antiferromagnetische Eigenschaften aufweisen. Halbmetallische Ferromagneten, wie die auf Cu_2 basierenden Heusler-Verbindungen, folgen der Slater-Pauling-Regel $m = 24 - N_V$ für das magnetische Moment m sehr genau, während Verbindungen auf Ni_2- oder Fe_2- Basis stark davon abweichen können.
Sehr gute thermoelektrische Eigenschaften wurden bisher vor allem bei Halb-Heusler-Verbindungen gefunden, die sehr hohe Seebeck-Koeffizienten von etwa 300 µV/K bei Raumtemperatur und hohe elektrische Leitfähigkeiten im Bereich von 1000 bis 10000 S/m aufweisen können. Ihr Nachteil für thermoelektrische Anwendungen sind allerdings hohe Werte der thermischen Leitfähigkeit von bis zu 10 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m\,K}}$. Vielversprechende Ergebnisse gab es sowohl bei n-leitenden Verbindungen auf Basis von TiNiSn, als auch bei auf TiCoSb basierenden p-Leitern [3, S. 367-370].

1.2 Elektrische Leitfähigkeit

1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit in Metallen

Wenn die Gleichgewichtsverteilung der Ladungsträger in Metallen und Halbleitern, also Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband, durch ein äußeres elektrisches Feld gestört wird, kann ein elektrischer Strom fließen. Das Ohm'sche Gesetz in Kristallen lautet mit der elektrischen Stromdichte $\vec{j}$, der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$ sowie dem Leitfähigkeitstensor $\vec{\sigma}$:

$$\vec{j} = \vec{\sigma} \cdot \vec{E}$$

Dies gilt solange $\vec{E}$ nicht zu groß wird und die Stromstärke nicht mehr proportional zur Feldstärke ist. Im Allgemeinen muss der Vektor der Stromdichte nicht dieselbe Richtung wie die Feldstärke haben, da die Energieflächen des Valenz- oder Leitungsbandes anisotrop sein können [4, S.73-74].
Obwohl Kristalle eine komplizierte Energiebandstruktur haben können, ist es meist möglich mit einer einfachen Näherung zu rechnen, da ausschließlich die Form der Energiebänder in der Nähe der Fermi-Energie wichtig ist. Nur die Elektronen in der Umgebung der Fermi-Energie spielen nämlich eine Rolle, während die tieferen Niveaus besetzt und die höheren Niveaus unbesetzt bleiben. Bei Metallen kann die Form der Energiefläche in vielen Fällen durch eine Kugel, die Fermi-Kugel approximiert werden. Analog zur Relation von Impuls und Energie freier Teilchen $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ wird die Energie der Fermi-Fläche angenähert als:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

Dabei ist die effektive Masse m^* definiert durch

$$\frac{1}{m^*} = -\frac{1}{\hbar}(\frac{\partial^2 E_V(k)}{\partial k^2})_{k=0}$$

Die effektive Masse m^* kann auch negativ werden, dies ist bei Löchern der Fall. Diese Näherung gilt nur für $\vec{k}$ in der Nähe des Radius der Fermi-Kugel $k_F = 2m^* E_F/\hbar^2$ [4, S. 67-69]. Wenn mit dieser Näherung gerechnet werden kann, wird das Ohmsche Gesetz zu $j = \sigma E$.

Mit dem Widerstand R eines Körpers der Länge l und der Querschnittsfläche A, der mit der spezifischen Leitfähigkeit durch $\sigma = l/(RA)$ zusammenhängt, wird das Ohm'sche Gesetz zum bekannten $U = R/I$ mit angelegter Spannung U und Stromstärke I.
In Metallen erfolgt die Leitung ausschließlich durch Leitungselektronen, die im elektrischen Feld beschleunigt werden. Allerdings geben sie auch Energie durch Wechselwirkung mit den Phononen und Fehlstellen an das Gitter ab, die Joule'sche Wärme. Die Elektronenbewegung kann daher durch eine mittlere Driftgeschwindigkeit $v_D = \mu E$ beschrieben werden, wobei $\mu = e\tau/m^*$ die Beweglichkeit der Elektronen und τ die Relaxationszeit darstellt. Mit der Elektronendichte n und $\sigma = e_0 n\mu$ folgt:

$$j = e_0 n v_D = e_0 n \mu E = \sigma E$$

Die Relaxationszeit τ ist für höhere Temperaturen über der Debye-Temperatur $T > \Theta$ aufgrund der Streuung an Gitterschwingungen proportional zu Θ/T, für niedrige Temperaturen $T \ll \Theta$ aber proportional zu $(\Theta/T)^5$. Bei noch tieferen Temperaturen wird die Streuung an Fehlstellen, die nicht temperaturabhängig ist, bedeutend. Der Widerstand nähert sich damit einem Restwiderstand R_r an, da auch die Ladungsträgerdichte n nicht von der Temperatur abhängig ist. Bei der Sprungtemperatur T_c findet schließlich bei den meisten Metallen der Phasenübergang zum supraleitenden Zustand statt und der Widerstand wird null [4, S.74-75].

1.2.2 Elektrische Leitfähigkeit in Halbleitern

In Halbleitern wird die Leitfähigkeit durch die Elektronen im Leitungsband, mit Dichte n und Beweglichkeit μ_n, und die Löcher im Valenzband mit Dichte p und Beweglichkeit μ_p bestimmt:

$$\vec{j} = \vec{j_n} + \vec{j_p} = (e_0 n \mu_n + e_0 p \mu_p)\vec{E}$$

Bei Halbleitern kann die Dichte der Ladungsträger n und p durch Dotierung stark verändert werden. Dabei ändern sich auch μ_n und μ_p aufgrund der Streuung an Störstellen. Für $T > \Theta$ ist allerdings auch bei Halbleitern die Streuung an Gitterschwingungen dominierend. Die Beweglichkeit wird proportional zu $T^{-3/2}$. Für tiefe Temperaturen $T < \Theta$ wird die Beweglichkeit durch die Streuung an Störstellen bestimmt und wird proportional zu $T^{3/2}$. Nach der Matthiesen-Regel müssen die Inversen der einzelnen Beweglichkeitsbeiträge addiert werden, um die Inverse der gesamten Beweglichkeit zu erhalten. Insgesamt ergibt sich ein Maximum im Bereich der Debye-Temperatur, bei tieferen Temperaturen nimmt die Beweglichkeit wieder stark ab.
Die Ladungsträgerdichten, die die Leitfähigkeit der Halbleiter beeinflussen, lassen sich aus der Fermi-Dirac-Verteilung $f(E)$ und der Zustandsdichte der Elektronen g_L im Lei-

tungsband bzw. Löcher g_V im Valenzband berechnen:

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_L}^{\infty} g_L(E) f(E) \, \mathrm{d}E$$

$$p = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{E_V} g_V(E)(1 - f(E)) \, \mathrm{d}E$$

Hierbei ist E_L die Unterkante des Leitungsbandes und E_V die Oberkante des Valenzbandes. Für nicht entartete Halbleiter mit $E_L - E_F \gg k_B T$ für Elektronen und $E_F - E_V \gg k_B T$ für Löcher ergibt die Integration:

$$n = 2(\frac{m_n k_B T}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \exp(-\frac{E_L - E_F}{k_B T})$$

$$p = 2(\frac{m_p k_B T}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \exp(-\frac{E_F - E_V}{k_B T})$$

Das Produkt wird somit unabhängig von E_F:

$$n\dot{p} = 4(m_n m_p)^{3/2}(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}) \exp(-\frac{E_L - E_V}{k_B T})$$

Wenn, wie bei undotierten Halbleitern, keine geladenen Störstellen vorhanden sind, gilt die Neutralitätsbeziehung $n = p$ und die Fermi-Energie lässt sich aus den Ladungsträgerkonzentrationen bestimmen:

$$E_F = \frac{E_V + E_L}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln(\frac{m_p}{m_n})$$

[4, S.75-76]

1.3 Seebeck-Effekt

Der thermoelektrische Effekt ist die direkte Umwandlung von Temperaturdifferenzen zu elektrischer Spannung oder umgekehrt. Ein Temperaturgradient führt zu einem Wärmefluss und damit in einem elektrisch leitfähigem Material auch zu einer Diffusion der Ladungsträger von der wärmeren zur kälteren Seite, die zur Entstehung einer Spannung führt. Werden zwei unterschiedliche Leiter zu einer geschlossenen Schleife zusammengeschlossen, bildet sich ein Kreisstrom, wenn die Kontaktstellen auf Bereichen mit unterschiedlichen Temperaturen sind. Die auftretende Thermospannung lässt sich mit einem Voltmeter direkt messen. Diese Erzeugung elektrischer Spannung durch einen Temperaturgradienten wird Seebeck-Effekt genannt.

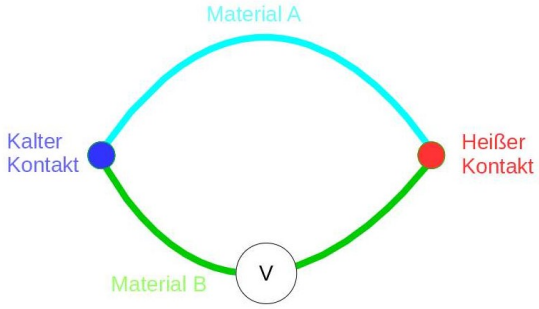


Abbildung 2: Darstellung des Seebeck-Effekts

Er wurde von T.J. Seebeck 1821 zuerst entdeckt, indem er zwei Leiter aneinander fügte, die Kontaktstelle heizte und die anderen Enden mit einem Galvanometer verband. Das Messgerät zeigte eine kleine Spannung, die proportional zum Temperaturunterschied zwischen dem Thermoelement-Kontakt und dem Kontakt zur Leitung zum Messgerät war.
Später wurde vom französischen Uhrmacher Peltier entdeckt, dass beim Fluss eines elektrischen Stroms durch ein Thermoelement ein kleiner Heiz- oder Kühlungseffekt produziert wird. Dieser ist aber schwieriger zu erkennen, da er von der jouleschen Wärme überlagert wird.
Erst Thomson, der spätere Lord Kelvin, erkannte den Zusammenhang zwischen den Effekten, und zeigte, dass auch in einem homogenen Leiter ein thermoelektrischer Effekt, der Thomson-Effekt auftritt, der zu einer reversiblen Heizung oder Kühlung bei gleichzeitigem Stromfluss und Temperaturgradienten führt [5, S. 1].

Die Messung der Thermospannungen erfolgt über zwei unterschiedliche Leiter, deren beide Kontaktstellen auf unterschiedlichen Temperaturen gehalten werden, wobei die zweite nur durch das Messgerät überbrückt wird. So wird nur die Differenz der Thermospannungen der beiden Materialien gemessen, aber kein absoluter Wert. Um diesen zu messen, kann man ausnützen, dass sich in einem Supraleiter keine Thermospannung aufbaut. Ist also ein Material supra- und das andere normalleitend, so wird nur die Thermospannung des Normalleiters gemessen. Eine Verfälschung des Ergebnisses kommt noch hinzu, weil die beiden durch das Voltmeter verbundenen Punkte im Allgemeinen auch unterschiedliche chemische Potentiale haben. Der Gradient des chemischen Potentials führt zu einem zusätzlichen Diffusionsstrom.

Der Seebeck-Koeffizient S ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Temperaturänderung und der Anzeige des Voltmeters:

$$-\int \mathcal{E} \cdot \mathrm{d}l = S\Delta T$$

Hierbei ist $\mathcal{E} = E + (1/e)\nabla\mu$ das Feld mit dem Korrekturfaktor aufgrund des chemischen

Potentialunterschieds. Die Relation lässt sich auch schreiben als:

$$\mathcal{E} = S\Delta T$$

Aus der elektrischen und der Wärmestromdichte

$$\vec{j} = L^{11}\vec{\mathcal{E}} + \vec{L}^{12}(-\nabla T)$$

$$\vec{j}^q = L^{21}\vec{\mathcal{E}} + \vec{L}^{22}(-\nabla T)$$

erhält man bei vernachlässigbar kleinem Strom

$$S = \frac{L^{12}}{L^{11}}$$

Man kann nun für die Faktoren einsetzen

$$L^{11} = \vec{\sigma}(\epsilon_F) = \vec{\sigma}$$

$$L^{21} = TL^{12} = -\frac{\pi^2}{3e}(k_B T)^2\vec{\sigma}'$$

und findet die Beziehung

$$S = -\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{e}\frac{\sigma'}{\sigma}$$

Um σ' in eine brauchbare Form zu bringen, wird die Definition von σ differenziert.

$$\vec{\sigma}(\epsilon) = e^2/\tau(\epsilon)\int\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{4\pi^3}\delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k}))\vec{v}(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})$$

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon}\vec{\sigma}(\epsilon) = \frac{\tau'(\epsilon)}{\tau(\epsilon)}\vec{\sigma}(\epsilon) + e^2\tau(\epsilon)\int\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{4\pi^3}\delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k}))\vec{v}(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})$$

Schließlich erhält man mit der Beziehung

$$\vec{v}(\vec{k})\delta'(\epsilon - \epsilon(\vec{k})) = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial\vec{k}}\delta(\epsilon - \epsilon(veck))$$

durch partielle Integration

$$\vec{\sigma}' = \frac{\tau'}{\tau}\vec{\sigma} + \frac{e^2\tau}{4\pi^3}\int\mathrm{d}\vec{k}\delta(\epsilon_F - \epsilon(\vec{k}))M^{-1}(\vec{k})$$

Wenn die Energieabhängigkeit der Relaxationszeit nicht wichtig ist, ist das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten nur vom Vorzeichen der effektiven Masse abhängig, also allein dadurch bestimmt, ob die Ladungsträger Elektronen oder Löcher sind [6, S. 321-327]. Überwiegen Elektronen als Ladungsträger, so ist der Seebeck-Koeffizient negativ, weil der Energiefluss dem Ladungsfluss entgegen gerichtet ist, bei Löcherleitung wird der Koeffizient positiv [7, S. 238-239].

Die Potentialdifferenz, die bei der oben beschriebenen Messanordnung auftritt, lässt sich mit den Seebeck-Koeffizienten der beiden Materialien durch das Wegintegral ausdrücken:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^1 \vec{E}_B \,\mathrm{d}s + \int_1^2 \vec{E}_A \,\mathrm{d}s + \int_2^0 \vec{E}_B \,\mathrm{d}s \\ &= \int_2^1 S_B \frac{\partial T}{\partial s} \,\mathrm{d}s + \int_1^2 S_A \frac{\partial T}{\partial s} \,\mathrm{d}s \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) \,\mathrm{d}T = \Delta T (S_A - S_B) \end{aligned}$$

Die Ziffern 1 und 2 beschreiben die beiden Kontaktstellen mit unterschiedlichen Temperaturen. A und B sind die beiden Materialien mit verschiedenen Seebeck-Koeffizienten [8, S. 418].

1.4 Hall-Effekt

Edwin Hall versuchte in seinem Experiment 1879 zu zeigen, ob die Kraft auf einen stromführenden Draht im Magnetfeld, auf den Draht selbst oder auf die sich in dem Draht befindlichen Ladungsträger wirkt. Er nahm an, dass bei einer Wirkung auf die Ladungsträger der Strom auf eine Seite des Drahts abgelenkt werden würde, und so der Widerstand erhöht werde. Zwar konnte Hall diese Widerstandsänderung nicht messen, er folgerte jedoch, dass ein transversaler Spannungszustand, heute Hall-Spannung genannt, herrschen musste, der dieser Ablenkung entgegen wirkt, und konnte diesen auch messen.

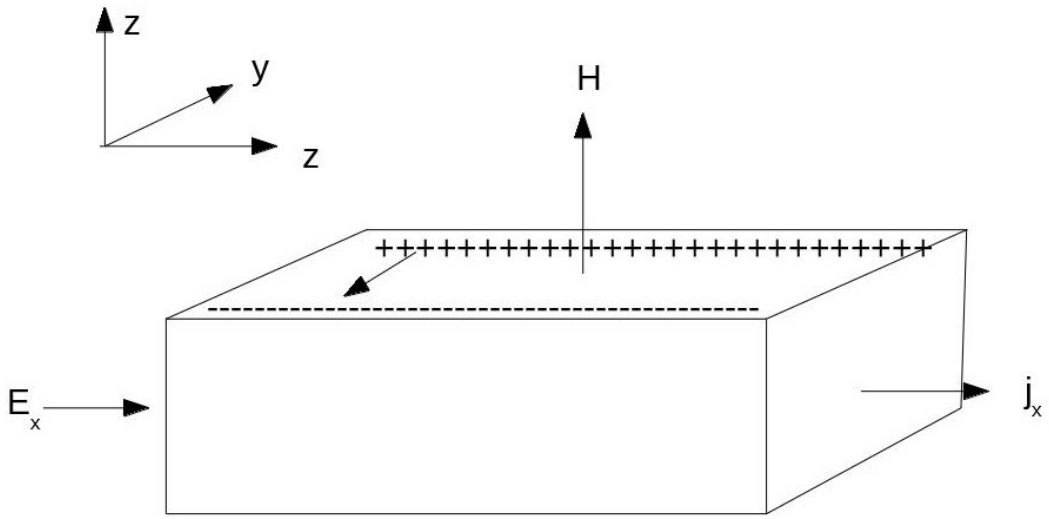


Abbildung 3: Experiment von Hall

Im Experiment bewirkt ein elektrisches Feld E_x eine Stromdichte j_x, ebenfalls in x-Richtung. Dazu wird ein Magnetfeld H in z-Richtung geschaltet, das durch die Lorentz-Kraft eine Ablenkung von Elektronen in die negative y-Richtung bewirkt. Die Elektronen sammeln sich am Rand des Drahts und bewirken ein elektrisches Feld in y-Richtung, das der Lorentz-Kraft entgegenwirkt. Schließlich heben sie sich gegenseitig auf und Elektronen fließen nur in x-Richtung. Die erste interessante Größe, die auftritt, ist der transversale Magnetwiderstand

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x}$$

Dieser ist laut Halls Experiment unabhängig vom Feld.

Die zweite wichtige Kenngröße ist das elektrische Feld E_y, das proportional zu H und j_x ist. Daher wird der Hall-Koeffizient gebildet:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H}$$

Bei Elektronenleitung ist R_H negativ, da das Hall-Feld in die negative y-Richtung weist, bei Halbleitern kann er auch positiv sein, wenn positive Ladungsträger überwiegen.

Zur Berechnung des Hall-Koeffizienten und Magnetwiderstands sind zuerst die Stromdichten j_x und j_y unter den Feldern E_x, E_y und H nötig. Auf jedes Elektron wirkt die Kraft $\vec{f} = -e(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{mc} \times H)$ und der Impuls:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{mc} \times \vec{H}) - \frac{\vec{p}}{\tau}$$

Mit der Frequenz $\omega_c = \frac{eH}{mc}$ und der Bedingung, dass der Strom im stationären Zustand zeitunabhängig ist, erfüllen p_x und p_y die Bedingungen

$$0 = -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau}$$

$$0 = -eE_y - \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau}$$

Für die Stromdichte erhält man daraus mit der Gleichstromleitfähigkeit σ_0 aus dem Drude-Gesetz

$$\sigma_0 E_x = \omega_c \tau j_y + j_x$$

$$\sigma_0 E_y = -\omega_c \tau j_x + j_y$$

Mit der Forderung, dass j_y verschwindet, ist das Hall-Feld E_y definiert und man erhält

$$E_y = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} j_x = -\frac{H}{nec} j_x$$

Es ergibt sich für den Hall-Koeffizienten

$$R_H = -\frac{1}{nec}$$

Damit hängt der Hall-Koeffizient in dieser Näherung nur von der Ladungsträgerkonzentration ab, die daher leicht aus der Messung des Hall-Koeffizienten bestimmt werden kann. Im Experiment sind die Hall-Koeffizienten jedoch im allgemeinen abhängig vom Magnetfeld, der Temperatur und der Probenpräparation. Die letzten beiden Faktoren beeinflussen die Relaxationszeit τ, die in dieser Näherung gar nicht in R_H auftritt. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern, sowie reinen, sorgfältig präparierten Proben streben die gemessenen Werte gegen einen Grenzwert, der für die meisten Metalle mit diesem aus der Drude-Theorie berechneten Wert übereinstimmt [6, S. 14-17]. Für die Hall-Konstante bei Halbleitern ergibt sich mit $b = \mu_n/\mu_p$:

- Eigenhalbleiter: $R_H = -\frac{1}{e_0}\frac{1}{n}\frac{b-1}{b+1}$
- n-Halbleiter: $R_H = -\frac{1}{e_0 n} < 0$
- p-Halbleiter: $R_H = \frac{1}{e_0 p} > 0$ [4, S. 77]

1.5 Van-der-Pauw-Messmethode für Hall-Koeffizient und Flächenwiderstand

1958 wurde von Leo van der Pauw erstmals eine Methode beschrieben, mit der der spezifischer Widerstand und Halleffekt von planparallelen Platten bestimmt werde kann. Die Form kann dabei beliebig sein, solange die Probe einfach zusammenhängend ist. Außerdem müssen die Kontakte ausreichend klein im Verhältnis zur Fläche sein, sowie genügend nah am Rand und die Dicke der Probe einheitlich sein.

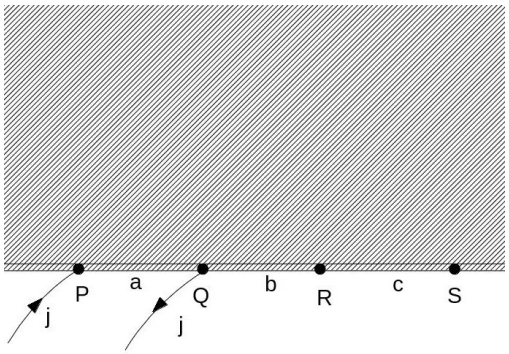


Abbildung 4: Eine obere Halbebene als Probe mit vier Kontakten

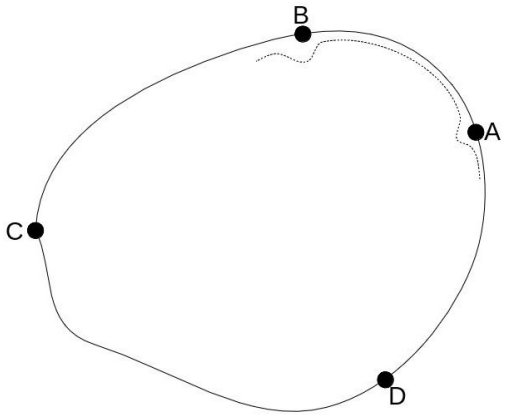


Abbildung 5: Probe beliebiger Form in der komplexen Ebene

Van der Pauw zeigte für eine beliebige, flache Probe mit Kontakten A, B, C, D an den Rändern:

$$\exp\left(-\frac{\pi d R_{AB,CD}}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d R_{BC,DA}}{\rho}\right) = 1$$

wobei $R_{AB,CD}$ die Potenzialdifferenz zwischen den Kontakten D und C durch den Strom zwischen den Kontakten A und B ist.
Zuerst führte van der Pauw den Beweis dieses Theorems für eine spezielle Form der Probe, diese ist die obere Halbebene mit Kontakten P,Q, R, S am unteren Rand mit Abständen a, b, c. Der Strom fließt durch den Kontakt P in die Platte und durch Q aus der Platte. Van der Pauw erhielt

$$V_S - V_R = \frac{J\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}$$

und daraus folgt

$$R_{PQ,RS} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}$$

sowie

$$R_{QR,SP} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{ca}$$

Mit $b(a+b+c) + ca = (a+b)(b+c)$ folgt schließlich das von van der Pauw aufgestelle Theorem.
Nun ist noch mit Hilfe der konformalen Abbildung zweidimensionaler Felder zu zeigen, dass das Theorem für beliebige Formen der Probe gilt. Die obere Halbebene wird mit der oberen Teil der komplexen Ebene identifiziert mit $z = x + iy$ und eine Funktion $f(z) = u(x,y) + iv(x,y)$, wobei u das Potentialfeld in der Probe ist. Bei einer Bahn von einem beliebigen Punkt in der oberen Halbebene T_1 zu einem beliebigen anderen Punkt T_2 in der oberen Halbebene ist der Strom von links nach rechts entlang des Pfades mit der Normalkomponente der Feldstärke E_n gegeben durch:

$$j_{T_2,T_1} = \frac{d}{\rho} \int_{T_1}^{T_2} E_n \, \mathrm{d}s$$

Das lässt sich auch schreiben als:

$$j_{T_2,T_1} = \frac{d}{\rho} \int_{T_1}^{T_2} (-\frac{\partial u}{\partial y}\mathrm{d}x + \frac{\partial u}{\partial x}\mathrm{d}y) = \frac{d}{\rho} \int_{T_1}^{T_2} (\frac{\partial v}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial v}{\partial y}\mathrm{d}y) = \frac{d}{\rho}(v_{T_2} - v_{T_1})$$

Bei einem Weg entlang der realen Achse bleibt v konstant bis zum Punkt P, wo es um $\frac{\rho}{d}$ steigt, und bei Q wieder um $\frac{\rho}{d}$ sinkt.
Die, mit einigen Einschränkungen, beliebig geformte Probe wird sodann in eine andere komplexe Ebene t gelegt. Nun ist es nach einem Theorem immer möglich, eine Funktion $t(z)$ zu finden, die die obere Halbebene aus z auf die Probe in z abbildet. Die Punkte P, Q, R, S werden auf A, B,C, D abgebildet und $k(t) = l + im$ ist identisch mit $f(z) = f(z(t)) = k(t)$. Dann ist m wieder konstant entlang des Randes und wird nur bei A erhöht und bei B gesenkt. Wenn v in der t-Ebene durch m repräsentiert wird, verhält sich l wie das Potential u. Es wird nun ein Strom j' von A nach B geschickt, der so gewählt ist, dass mit spezifischem Widerstand ρ' und Dicke d der Probe $j'\frac{\rho'}{d'} = j\frac{\rho}{d}$ gilt. Dann entspricht auch $V_D - V_C = V_S - V_R$. Damit ist $\frac{d}{\rho}R_{AB,CD}$ invariant unter

konformaler Abbildung und das Theorem von van der Pauw gilt für beliebige Formen. Daraus folgt, dass der spezifische Widerstand durch die Messung von $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ sowie der Dicke gegeben ist. Dazu wird das Theorem umgeschrieben zu:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}})$$

Die Funktion f hängt nur von $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ ab und liegt in tabellierter Form vor. Die Hall-Mobilität kann bei einem normal zur Stromrichtung angelegten Magnetfeld mit $\mu_H = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{BD,AC}}{\rho}$ aus der Veränderung des Widerstands errechnet werden [9].

1.6 Sputtern

Sputtern hat in der Dünnschichttechnologie viele Vorteile gegenüber Verdampfen. Zum Beispiel können Materialien mit hohem Schmelzpunkt oder Dielektrika verwendet werden, die Stöchiometrie des Materialflusses entspricht der Zusammensetzung des Targets und das Substrat kann durch Beschuss mit Ionen vor der Beschichtung gereinigt werden [10, S. 133].
Beim Sputtern werden die Atome durch Impulstransfer von hochenergetischen Teilchen, meistens Ionen, mit denen die Oberfläche beschossen wird, und nicht thermisch aus einer Oberfläche ins Vakuum verdampft. Diese Teilchen werden bei der Sputterbeschichtung auf das Substrat abgelagert. Dass der Sputterprozess durch Impulstransfer und nicht thermisch stattfindet, konnte anhand mehrerer Effekte nachgewiesen werden. Die Sputterausbeute hängt von Masse und Energie der eintreffenden Teilchen, sowie deren Auftreffwinkel ab, und unter einer Grenzenergie kann der Sputterprozess auch bei beliebig hohem Teilchenfluss nicht stattfinden.

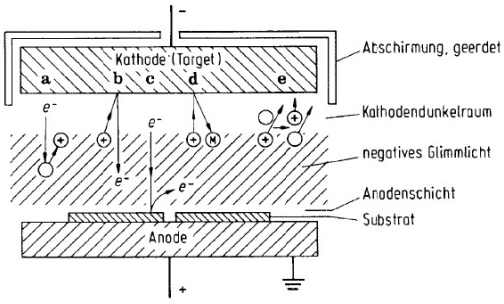


Abbildung 6: Darstellung des Sputter-Prozesses. a: Ionisation, b:Elektronenemission vom Target, c: Elektronenemission von der Anode, d: Neutralteilchenemission vom Target, e: Umladung [11, S. 21]

Beim Beschuss dringen Teilchen in die Oberfläche ein, Effekte können auch nahe unter der Oberfläche noch bemerkt werden. Durch den Partikelbeschuss entsteht eine

Stoßkaskade, wobei Atome aus der Oberfläche geschleudert werden können. Der Großteil der Energie wird aber zu Wärme in der Oberflächenregion. Auch können Ionen als Neutralteilchen reflektiert werden oder in die Oberfläche eingebaut werden. Das Target wird üblicherweise gekühlt, was Diffusion im Target verhindert. [12, S. 343-348]. Sputtern und andere PVD-Prozesse (Physical Vapour Deposition) finden bei möglichst niedrigen Drücken statt, um eine möglichst lange mittlere Wegstrecke und damit möglichst wenige Stöße zwischen Quelle und Substrat zu erhalten. Außerdem ist ein möglichst gutes Vakuum wichtig, um die Kontamination durch Teilchen aus dem Restgas in der Schicht zu verringern. Gase in der Vakuumkammer stammen zum Beispiel aus Restgasen aus der Atmosphäre, Desorption von Wasserdampf von der Oberfläche, Verdampfen von Verunreinigung oder Permeation durch Materialien wie O-Ringen aus Gummi [13, S. 127, 147]. Um den Druck, der für die Gasentladung beim Sputten nötig ist, zu erreichen, wird ein Edelgas, meist Argon, durch ein Ventil in die Vakuumkammer geleitet, da das Edelgas nicht mit der Oberfläche reagiert. Es ist allerdings auch möglich, ein reaktives Gas wie Sauerstoff einzuleiten und aus einem Metalltarget das Substrat mit dünnen Oxidschichten zu beschichten [14, S. 116].

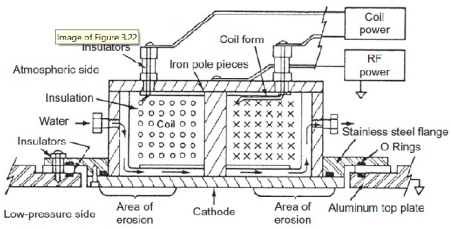


Abbildung 7: Aufbau eines planaren Magnetronsystems [14, S. 101]

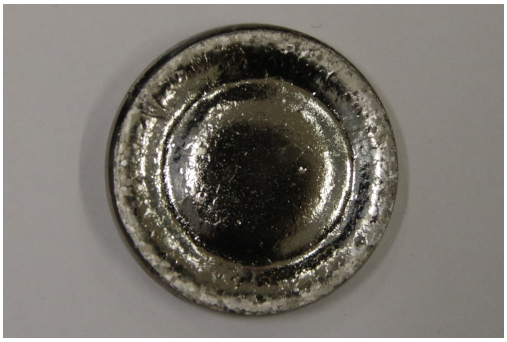


Abbildung 8: Das Target wird beim Magnetron-Sputtern ungleichmäßig verbraucht.

Um den Druck beim Sputtern verringern zu können, kann ein Magnetfeld transversal zur Gasentladung eingesetzt werden. Magnetron-Sputtern wurde erstmals 1935 von Penning untersucht und seitdem stetig weiterentwickelt. Derzeit sind planare und zylindrische Magnetron-Sputtersysteme im Einsatz. Ein Magnetfeld von mehreren hundert Gauss konzentriert die Gasentladung im Bereich des Felds beim Target. Dadurch kann der Druck des Sputtertargets um zwei Größenordnungen reduziert und die Abscheidungsrate der dünnen Schichten erhöht werden. Ein Nachteil ist allerdings, dass das Target nicht gleichmäßig abgetragen wird und daher dessen effektive Lebensdauer verringert wird [14, S. 96-98].

1.6.1 Sputterausbeute

Die Sputterausbeute (Yield) S wird definiert als die Anzahl der Atome, die durch Ionenbeschuss aus einer Oberfläche entfernt werden, geteilt durch die Anzahl der auftreffenden Ionen. Sie wird durch mehrere Faktoren beeinflusst:

$$S = \frac{\text{Entfernte Atome}}{\text{Auftreffende Ionen}}$$

- Energie der auftreffenden Ionen
- Auftreffwinkel der Ionen
- Targetmaterial
- Kristallstruktur der Oberfläche

Zum Messen der Sputterausbeute eignen sich Quartzkristallmikrowaagen, es ist aber auch möglich, die Ausbeute über den Abtrag der Oberfläche, die Detektion der Partikel im Flug oder durch Sammeln der gesputterten Teilchen zu bestimmen.

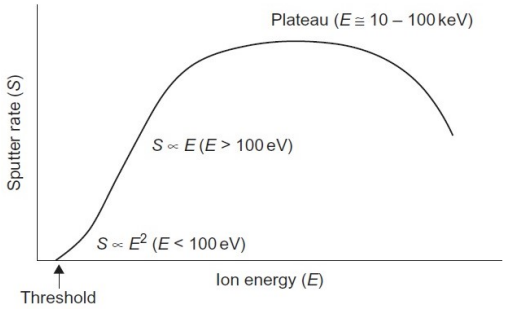


Abbildung 9: Typischer Verlauf der Sputterausbeute in Abhängigkeit der Ionenenergie [15, S. 43]

Die Abbildung 9 zeigt den typischen Verlauf der Sputterausbeute als Funktion der Auftreffenergie der Ionen. Auffällig ist, dass eine Grenzenergie existiert, ab der Sputtern erst möglich ist, sowie ein Maximum im Bereich hoher Energie [15, S. 42-43].

Experimente ergeben, dass die Zusammensetzung der Legierung einer gesputterten Schicht sehr nahe bei der Zusammensetzung des Targets liegt.

Da das Target ein Festkörper ist, in dem idealerweise keine Diffusion stattfindet, muss jede Atomlage entfernt werden, bevor die nächste gesputtert wird. Daher hat der Fluss der gesputterten Teilchen die gleiche Zusammensetzung wie das Targetmaterial, obwohl die Oberflächenlage mit dem Material mit niedrigerer Sputterausbeute angereichert wird [12, S. 352f.]. Die Zusammensetzung der Oberfläche verändert sich dabei so, dass nach einer gewissen Einstellzeit gilt

$$A_S/B_S = A_0/B_0$$

Die Anteile der beiden Metalle der Legierung an der Schicht A_S und B_S, die sich aus der Integration der jeweiligen Sputterausbeute mal Oberflächenanteil über die Zeit $\int_0^t S_A A \,\mathrm{d}$ und $\int_0^t S_B B \,\mathrm{d}$, verhalten sich nach einer Einstellzeit wie die Anteile der Legierung im Bulkmaterial [15, S. 55].

1.6.2 Schichtdickenverteilung

Die Schichtdickenverteilung hängt von vielen Faktoren, wie Winkelverteilung der gesputterten Teilchen oder Stöße untereinander und mit den Gasmolekülen ab. Näherungsweise kann sie aber berechnet werden unter der Annahme, dass die Winkelverteilung dem Kosinusgesetz folgt und Stöße vernachlässigt werden können. Dann gilt für ein planares Sputtersystem, für eine scheibenförmige Kathode:

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1+(S/h)^2}{2(S/h)^2}[1 - \frac{1+(L/h)^2-(S/h)^2}{\sqrt{[1-(L/h)^2+(S/h)^2]^2+4(L/h)^2}}],$$

und für eine ringförmige Kathode, wie beim Magnetronsputtern:

$$\frac{d}{d_0} = [1+(S/h)^2]^2 \frac{1+(L/h)^2-(S/h)^2}{[[1-(L/h)^2+(S/h)^2]^2+4(L/h)^2]^{3/2}},$$

wobei d_0 die Dicke im Zentrum ist und d die Dicke im Abstand L vom Zentrum, s der Radius der Kathode, sowie h die Distanz zwischen Target und Substrat [14, S. 120].

2 Probenherstellung

Um dünne Schichten herstellen zu können, mussten zuerst Targets hergestellt werden. Dazu wurden die Reinelemente in stöchiometrischer Zusammensetzung eingewogen und geschmolzen. Aus dem fertigen Stück wurde ein Target in der richtigen Größe herausgetrennt, das in die Sputteranlage eingebaut werden konnte. Dort wurden Siliziumplättchen mit verschieden dicken Schichten der Heuslerverbindung beschichtet. Schließlich erfolgte noch eine Wärmebehandlung der Proben.

2.1 Schmelzen der Targets

Um die Elemente für die Targets in der richtigen Zusammensetzung einwiegen zu können, waren aus den Stoffmengenanteilen die Massenanteile zu berechnen. Die Elemente wurden dann gesägt und gefeilt, wobei für jedes Reinelement eine eigenes Sägeblatt und eine eigene Feile verwendet wurde, mit denen keine anderen Elemente bearbeitet werden durften, um Verunreinigungen zu vermeiden. Von einer Stange aus dem Reinelement wurden mehrere kleine Stücke gesägt. Diese verbinden sich beim Schmelzen gleichmäßiger, als wenn nur ein einziges größeres Stück benutzt worden wäre. Danach wurden die Stücke solange gefeilt, bis die gewünschte Genauigkeit der Masse erreicht wurde. Dazu wurden die Elemente nach jedem kurzen Bearbeitungsvorgang mit einer Präzisionswaage gewogen.

Danach mussten die einzelnen Elemente zu einer Verbindung geschmolzen werden. Dazu wurden die Stücke in den Schmelztiegel gelegt und der Bereich um den Tiegel vakuumiert und zwischendurch mehrmals mit Argon gespült. Dann konnte die Spannung an die Spule angelegt und so die Teile durch Induktion unter Argonatmosphäre geschmolzen und anschließend, nach Abschalten der Spannung wieder abgekühlt werden. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, wobei die kleineren Wolframstücke erst nach dem ersten Schmelzen hinzugegeben werden konnten, da sie sonst durch ein Loch im Schmelztiegel durchgefallen wären. Vor jedem Einschmelzvorgang wurde die Probe umgedreht, um eine bessere Durchmischung zu erreichen. Daraufhin wurde das mehrmalige Auspumpen und Spülen mit Argon wiederholt, wobei allerdings nicht mehr so lange vakuumiert werden musste, da aufgrund der kleineren Oberfläche die Gefahr durch Oxidierung weniger kritisch als beim ersten Schmelzvorgang mit den kleinen Stückchen war.
Bei mehrmaligem Einschmelzen sind die Elemente besser verbunden, allerdings geht bei jedem Einschmelzvorgang etwas Masse durch Verdampfen verloren. Als optimal erwies sich drei- bis viermaliges Einschmelzen. Beim Abkühlen musste beachtet werden, dass langsames Abkühlen zwar eine bessere Struktur, allerdings auch einen geringeren Durchmesser des kalten Materials ergibt. Da als Target fürs Sputtern eine Scheibe mit einem Zoll Durchmesser benötigt wurde, musste daher nach dem letzten Schmelzen schneller abgekühlt werden, indem die Spannung schnell herunter gedreht wurde. Das Endergebnis wurde noch einmal gewogen, um zu bestimmen, ob die Verluste gering genug waren.

Tabelle 1: Massenanteile der 1. Probe $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$

Element	Berechnet [g]	Renormiert [g]	Gemessen [g]	Abs. Fehler [mg]	Rel. Fehler [%]
Fe	17,83430	17,99639	17,99242	-0,397	-0,02206
V	6,50734	6,56648	6,5621	-0,438	-0,06670
W	5,87100	5,92436	5,92410	-0,026	-0,00439
Al	4,78736	4,83087	4,83003	-0,084	-0,01739
Summe	35,00000	35,31810	35,30906	-0,904	-0,02560

Tabelle 2: Massenanteile der 2. Probe $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$

Element	Berechnet [g]	Renormiert [g]	Gemessen [g]	Abs. Fehler [mg]	Rel. Fehler [%]
Fe	18,08178	18,19523	18,19511	-0,012	-0,00066
V	6,59764	6,63904	6,63741	-0,163	-0,02456
W	5,95247	5,98982	5,98982	0,000	0,0000
Al	4,36811	4,39552	4,39581	0,029	0,00660
Summe	35,00000	35,21961	35,21815	-0,146	0,00415

Tabelle 3: Massenverlust der Proben $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$

Vorher [g]	35,30906	35,21825
Nach 1. Schmelzen [g]	35,30834	35,21540
Massenverlust [mg]	0,072	0,275
Verlust [%]	0,00204	0,00781
Nach 2. Schmelzen [g]	35,30334	35,21342
Massenverlust [mg]	0,500	0,198
Verlust [%]	0,01416	0,00562
Nach 3. Schmelzen [g]	35,30108	35,20904
Massenverlust [mg]	0,226	0,438
Verlust [%]	0,00640	0,01244

Da die ersten Proben im Röntgendiffraktometer Fremdphasen zeigten und noch nicht die gewünschten guten thermoelektrischen Eigenschaften aufwiesen, wurde noch genauer darauf geachtet, alle Seiten der Stücke abzuschleifen, um eventuelle Oxidschichten zu entfernen, vor allem bei Aluminium, sowie mehrere kleine Stückchen zu schneiden, um die Durchmischung zu verbessern. Außerdem wurden im ersten Schmelzvorgang die Elemente ohne das tiefschmelzende Aluminium für zehn Minuten geschmolzen um die Verbindung der Elemente zu verbessern.
Aus dem hergestellten Material musste nun eine 3 mm dicke Scheibe als Target für den Sputtervorgang geschnitten werden. Es wurde mit Superkleber auf einen Halter geklebt, und dieser dann in das Präzisionstrenngerät Accutom eingespannt. Als Trennscheibe diente eine 0,5 mm dicke Al_2O_3-Scheibe. Außer dem Target wurden auch mehrere kleine Stäbchen mit einer Querschnittsfläche von circa 2,25 mm^2 und einigen Millimetern Länge für Messungen des Bulkmaterials herausgetrennt. Die Stücke wurden nach dem Trennen mit Aceton wieder vom Halter gelöst.

2.2 Herstellung dünner Schichten

2.2.1 Betrieb der Sputteranlage

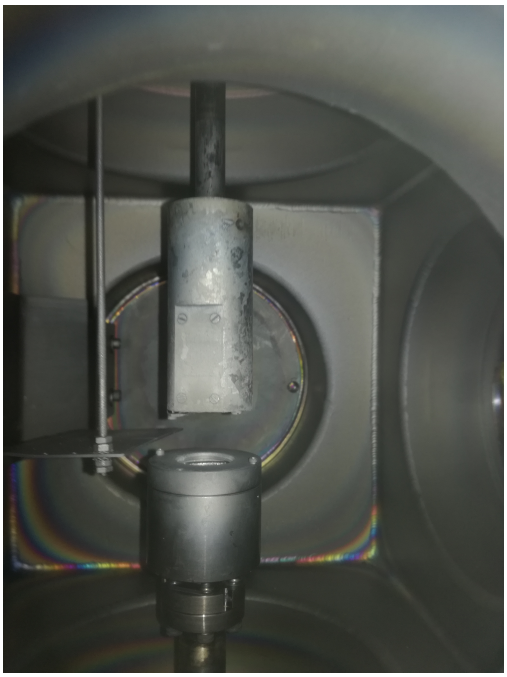


Abbildung 10: Die Sputteranlage von innen mit Shutter

Abbildung 11: Der beheizbare Kopf des Probenstabs

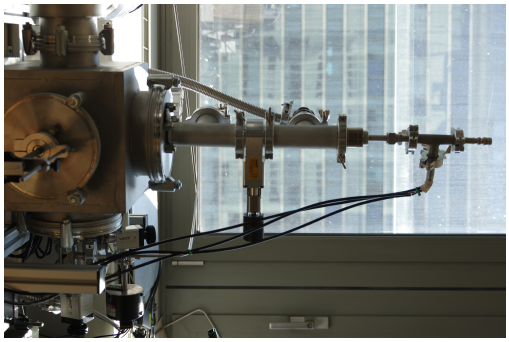


Abbildung 12: Sputteranlage von außen

Das fertige Target mit einem Durchmesser von 23,4 - 26 mm, also etwa einem Zoll, und einer Dicke von 3 mm konnte schließlich in die Sputteranlage eingebaut werden. Die Dicke des Targets durfte 3 mm nicht überschreiten, konnte aber einige Zehntelmillimeter dünner sein. Bei einem zu kleinen Durchmesser wäre das Target herausgefallen, bei einem zu großen hätte es sich nicht einbauen lassen. Der Abstand zwischen dem Target und dem Substrat, das auf dem Probenhalter eingeschleust wird, sollte 30 mm betra-

gen. Während dazu die Anlage mit Luft gefüllt und geöffnet und danach für mehrere Stunden vakuumiert werden musste, konnte der Probenhalter mit dem Substrat durch eine Schleuse mit Vorpumpe ein- und ausgeführt werden, ohne das Vakuum vollständig zu zerstören. So war das Vakuum nach etwa einer Dreiviertelstunde, bei gleichzeitigem Heizen des Substrats auf die Beschichtungstemperatur, wieder bei $6 \cdot 10^{-6}$ mbar. Es war nun möglich, mit dem Sputtervorgang zu beginnen. Argon wurde in die Vakuumkammer eingeleitet bis ein Druck von $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar erreicht wurde. Daraufhin konnte eine Gasentladung bei 25 W gezündet werden. Nach kurzem Sputten, um eventuelle Unreinheiten vom Target zu entfernen, wurde der Shutter geöffnet und der Beschichtungsvorgang gestartet, wobei das Target die ganze Zeit wassergekühlt war, da es sich nicht zu stark erwärmen sollte. Nach dem Ende der Beschichtung musste mehrere Stunden gewartet werden, bis der Probenstab herausgezogen und die Schicht begutachtet werden konnte, da dieser im Vakuum nur langsam auf Raumtemperatur abkühlt. Er konnte nicht sofort bei hohen Temperaturen herausgenommen werden, da sonst die Schicht oxidiert wäre, außerdem hätte die Schicht durch Spannungen beim schnellen Abkühlen an der Luft beschädigt werden können.

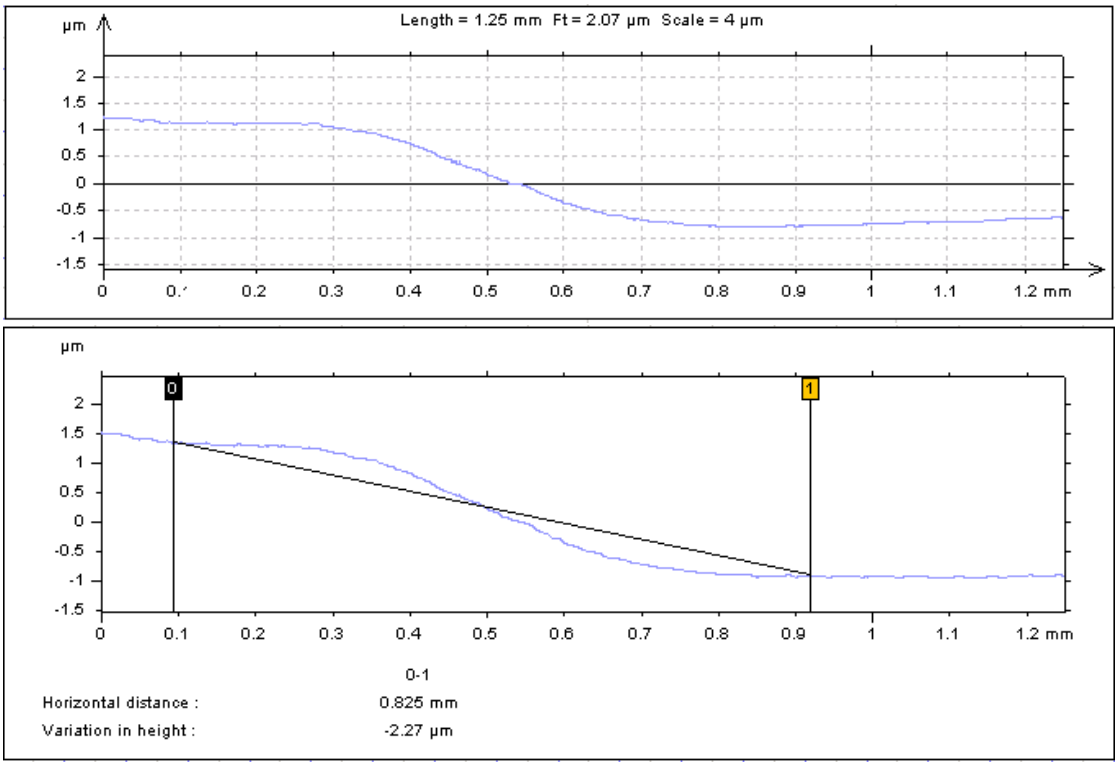


Abbildung 14: Schichtdickenbestimmung aus der Profilometermessung

Bei jedem neuem Target musste vor dem regulären Beschichten die Schichtrate bestimmt werden. Dazu wurde auf die glatte Seite des Siliziumplättchens bei 150 °C be-

schichtet, damit das Abkühlen etwas kürzer dauert und mehrere Proben am Tag angefertigt werden konnten. Die Höhe der Stufe zwischen dem beschichteten und dem durch die Halterung abgeschirmten Teil der Probe konnte mit einem Profilometer an mehren Stellen bestimmt werden. Zur Sicherheit wurde dies jeweils bei mehreren Proben unterschiedlicher Beschichtungsdauer bestimmt und die Rate aus dem Mittelwert berechnet.

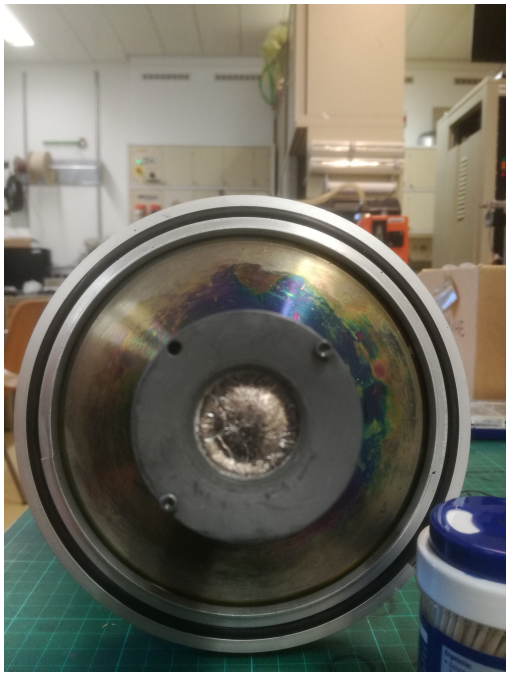


Abbildung 15: Eingebautes Target von vorne

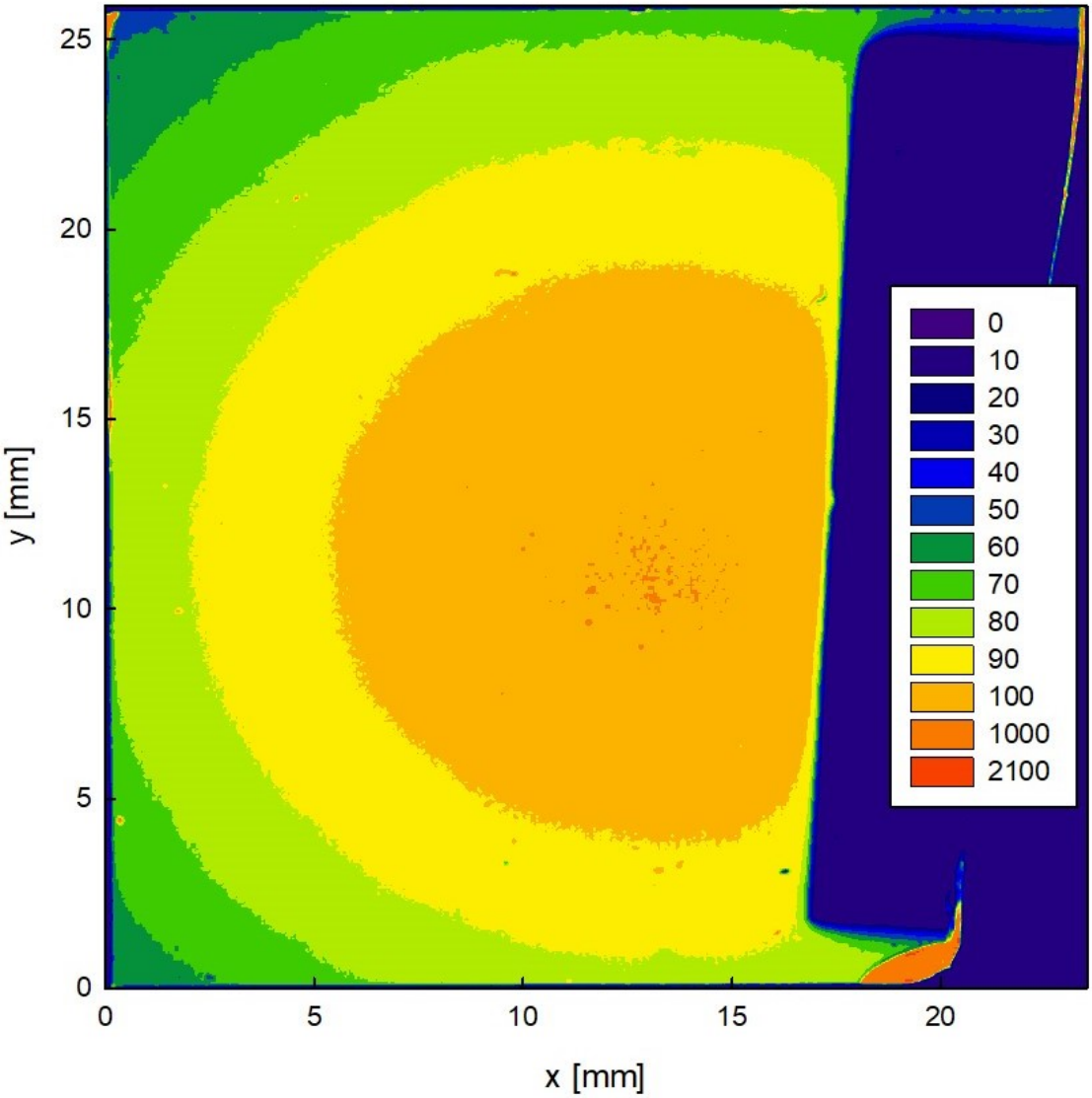


Abbildung 16: Schichtdickenverteilung in Prozent mit der Durchlichtmethode

Es zeigte sich, dass die Schichtdicke nicht gleichmäßig, sondern in der Mitte dicker als an den Rändern war. Zur genaueren Untersuchung wurden sehr dünne Schichten auf Glas hergestellt und mittels Durchlichtmethode eine Schichtdickengleichmäßigkeitsbestimmung durchgeführt. Das Ergebnis wurde mit SigmaPlot graphisch als Verhältnis zur größten Dicke dargestellt und passt zum $\cos^4(\theta)$-Gesetz der Sputtermethode. Die Schichten wurden allerdings für die Genauigkeit der weiteren Messungen als ausreichend gleichmäßig eingestuft.

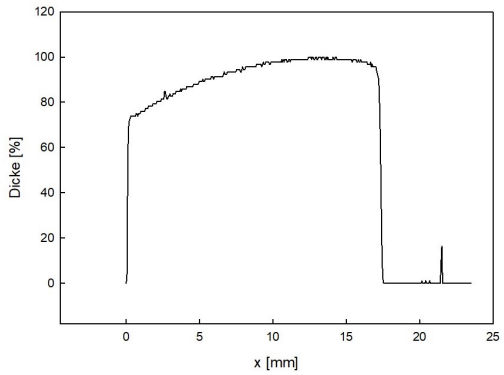


Abbildung 17: Querschnitt der Schichtdickenverteilung in x-Richtung

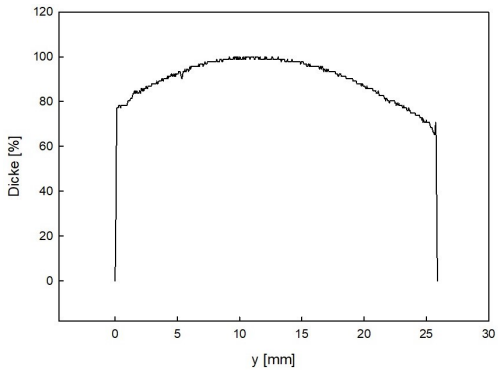
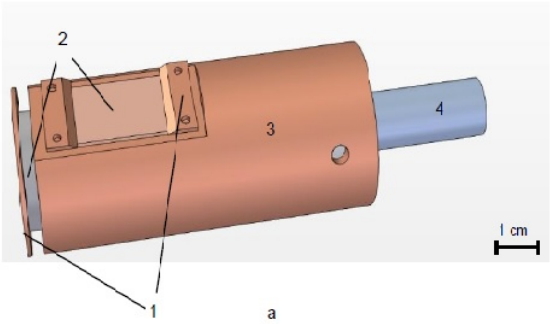


Abbildung 18: Querschnitt der Schichtdickenverteilung in y-Richtung

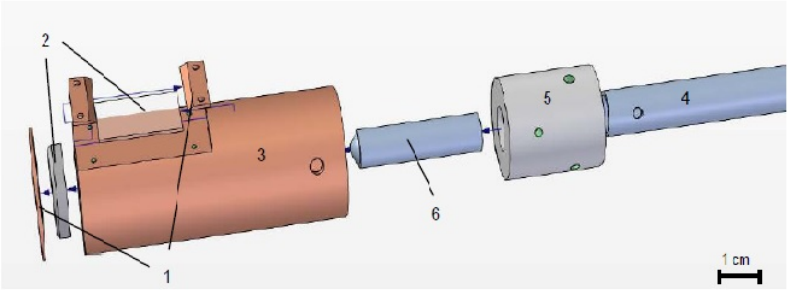
Hätte man den Abstand zwischen Substrat und Target vergrößert, wären die Schichten gleichmäßiger geworden, aber die Beschichtungszeit und der Targetverbrauch wäre gestiegen.
Es wurden mehrere Schichten auf rauem und glatten Silizium in verschiedenen Schichtdicken, sowie bei verschiedenen Temperaturen hergestellt, um thermoelektrische Eigenschaften als Funktion dieser Parameter messen zu können. Für Messungen der thermischen Leitfähigkeit wurden Schichten auf glattem Substrat benötigt, da diese mit einer dünnen Isolierschicht überzogen werden müssen, die auf rauen Schichten nicht hält.

2.2.2 Umbau der Anlage für Ionenätzen

Es wurde versucht, die Haftung durch Behandlung der Siliziumplättchen mittels Ionenätzen zu verbessern, da die Schichten auf glattem Substrat schlecht hafteten und sich meist nach der Wärmebehandlung ablösten. Dazu wurde zuerst der Probenstab umgebaut, sodass ermöglicht wurde, ihn auf ein Potential zu setzen, indem ein Kabel mittels einer Schraube an den Probenhalter gepresst und am anderen Ende des Stabs durch eine Koaxialdurchführung geführt wurde. Es ist nur ein Draht notwendig, da der Stromkreis durch die Gasentladung geschlossen wird. Beim Umbau zeigte sich, dass die Gewinde im Ring aus MACOR, einer Glaskeramik, der als elektrischer und thermischer Isolator zwischen Probenhalter und Stab dient, stark abgenutzt waren und nicht mehr ausreichend hielten, sodass ein neuer MACOR-Ring angefertigt wurde. In Abbildung 19 ist der verwendete Probenhalter schematisch gezeigt, in das Kupferstück wurde ein Loch gebohrt und ein Gewinde geschnitten, um das Kabel zu befestigen. Da die Heizer nur eine begrenzte Lebensdauer haben, wurde eine neuer Heizkartusche in den Kupferblock eingesetzt.



a



b

Abbildung 19: Substrathalter 1: Befestigung, 2: Substrat, 3: Kupferkopf, 4: Stab aus rostfreiem Stahl, 5: MACOR-Ring, 6: Heizer [16, S. 31]

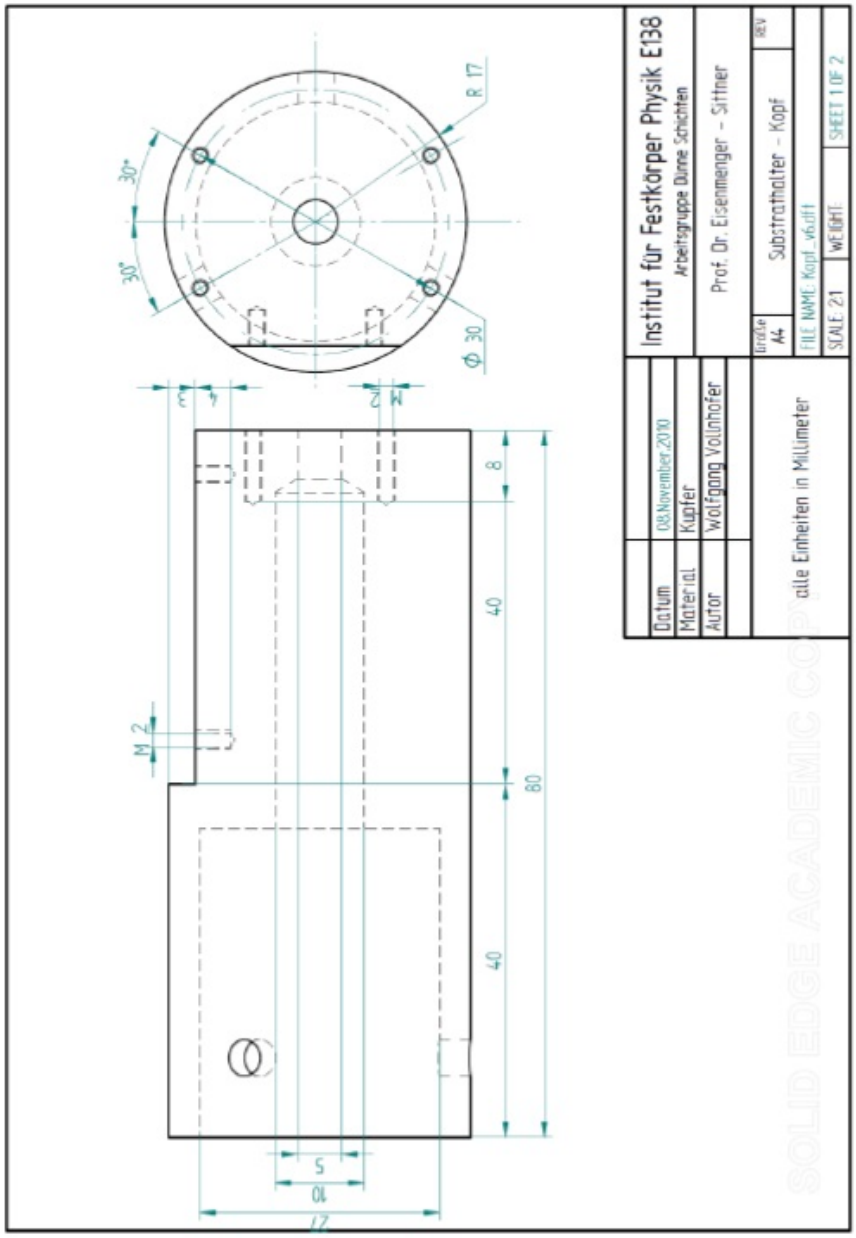


Abbildung 20: Pläne des MACOR-Rings, der ein zweites Mal nach dieser Zeichnung angefertigt wurde [16, S. 202]

2.3 Wärmebehandlung

Vor den Messungen sollten die Proben wärmebehandelt werden, um deren Eigenschaften zu verbessern. Bei diesem Verfahren wurden die Proben für längere Zeit gezielt erwärmt und langsam wieder abgekühlt. Durch die erhöhte Beweglichkeit der Atome

bei höheren Temperaturen wurden so die Kristallstruktur verbessert und Defekte ausgeglichen. Durch das Tempern werden Linien- und Oberflächendefekte reduziert, und Punktdefekte, also Fehlstellen und Zwischengitteratome, die auch im thermodynamischen Gleichgewicht immer vorhanden sind, auf die Gleichgewichtskonzentration gebracht [6, S. 788]. Stäbchen aus den Bulk-Proben wurden in Tantal-Folie gewickelt, die Restsauerstoff binden soll und in eine Quarzröhre eingeführt, die auf einer Seite bereits geschlossen war. Diese Röhre wurde an eine Vakuumpumpstation, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe und einer Vorpumpe, angehängt.
Die Vorpumpe ist eine mechanische Pumpe, die ein großes Volumen Gas bei niedrigem Druck in ein kleineres Volumen bei höherem Druck komprimiert und verdrängt. Die Vorpumpe ist nötig, da diese anders als die Turbomolekularpumpe auch bei Atmosphärendruck arbeiten kann [13, S. 179-180]. Die Turbomolekularpumpe funktioniert hingegen nach einem anderen Prinzip, nämlich durch Impulsübertrag. Sie besteht aus einer Abfolge von Statoren und Rotoren, die einen Impuls in eine Richtung an die Teilchen übertragen [13, S. 185-186].
Die Röhre wurde für einige Stunden evakuiert, bis ein Restdruck der Größenordnung 10^{-5} mbar verblieb und dann abgeschmolzen. Dazu wurde die Röhre in einer Flamme aus einem Acetylen-Sauerstoffgemisch erhitzt und ein Ende vorsichtig verdreht, sodass die Röhre verschlossen wurde, ohne das Vakuum zu zerstören. Die verschlossene Röhre kam schließlich zur Wärmebehandlung für eine Woche bei 800 °C in einen Ofen.
Die dünnen Schichten mussten erst mithilfe eines Diamantstiftes eingeritzt und auf etwa 8 mm breite Streifen gebrochen werden, bevor sie in die Röhre passten. Durch das Einritzen des Siliziumpättchens mit dem Diamantstift entstand eine Schwachstelle. Mit der Rückseite einer Pinzette konnte darauf Druck ausgeübt werden und das Plättchen brach von der eingeritzten Stelle ausgehend entlang einer geraden Linie, da sich die Bruchstelle im Einkristall entlang einer Kristallrichtung ausbreitete.
So wurde jedes Plättchen auf drei bis vier Stücke aufgeteilt, die in die selbe Röhre kamen. Es folgte das Abschmelzen nach einigen Stunden bei ca. 10^{-5} mbar. Bevor die Röhre in den Ofen gelegt werden konnte, musste darauf geachtet werden, dass sich die einzelnen Teile nicht berühren. Abermals wurde für alle Schichten eine Behandlungszeit von einer Woche gewählt. Die Temperaturen wurden bei weiteren Durchgängen jedoch zwischen 400 °C und 500 °C variiert, um einen optimalen Wert zu finden.
Die Schichten auf der rauen Seite des Substrat hafteten sehr gut und überstanden die Wärmebehandlung, die auf der glatten Seite lösten sich jedoch oft ab. Dies passierte vor allem bei den dickeren Schichten. Um die thermischen Spannungen zu reduzieren war es wichtig, die Proben langsam im Ofen über eine Temperaturrampe abkühlen zu lassen, anstatt sie einfach herauszunehmen. Für eine weitere Verbesserung erfolgte eine Präparation des Substrats durch Ionenätzen, dickere Schichten ab etwa 1 µm lösten sich jedoch weiterhin ab. Vor allem durch das Brechen lösten sich Schichten ab oder es bildeten sich Schwachstellen an der Bruchlinie, entlang derer die Schicht bei der Wärmebehandlung absplitterte.

3 Einrichtung einer Messanlage für Magnetowiderstand und Hall-Koeffizient

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde auch ein Probenstab für die Bestimmung des Magnetowiderstands mit der Vier-Punkt-Methode sowie des Hall-Koeffizienten gebaut. Dieser kam in einem Durchflusskryoastaten zum Einsatz, um Messungen im Tieftemperaturbereich zu ermöglichen.

3.1 Aufbau eines Probenstabs für Hall-Messungen im Tieftemperaturbereich

Für Tieftemperaturmessungen des Widerstands und Hall-Koeffizienten in einem Durchflusskryostaten sollte ein Probenstab gebaut werden, mit dem zwei Proben gleichzeitig gemessen werden können.

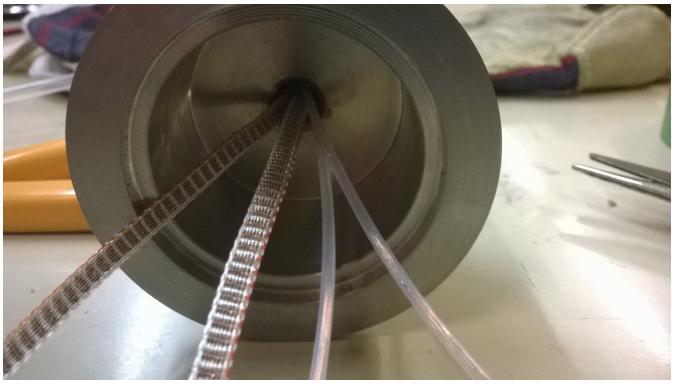


Abbildung 21: Drähte auf der Rückseite, fertig zum Löten an die Stecker

Abbildung 22: Die beiden Oxfordstecker zur Verbindung des Probenstabs mit den Messgeräten

Die Proben werden dabei, wie auch schon bei den Messungen bei Raumtemperatur auf kleine Platinen befestigt, die in Steckverbinder gesteckt werden können. Auf den in

der Werkstatt hergestellten Probenstab wurde ein Stück einer Lochrasterplatine zugeschnitten, wobei ein Loch in der Mitte ausgespart wurde, durch das die Proben eine Erhöhung am Halter berühren, um einen besseren Wärmekontakt zum Probenstab zu gewährleisten. Auf diese Leiterplatte konnten nun die Sockelleisten gelötet werden. Es mussten die benötigten Drähte durch den Stab geführt werden. Für die Verbindung der Proben dienten Twisted-Pair-Kabel, da sich Beeinflussungen durch äußere Felder großteils gegenseitig aufheben, wobei jeweils ein Paar an die Spannungs- und Stromkontakte gelötet wurden.
Weitere Leitungen wurden als Kupferlackdrähte ausgeführt, die durch einen Schlauch geführt wurden. Jeweils zwei dünnere Drähte (0,10 mm) wurden für die beiden eingebauten Temperatursensoren verwendet. Ein LakeShore Cernox-Sensor (Modell-Nummer CX-1030-SD-HT 1.4L) kann dabei den gesamten untersuchten Bereich, nämlich von Siedetemperatur von Helium bis Raumtemperatur abdecken, zusätzlich ist ein Pt-100-Sensor für Temperaturen über 30 K angebracht. Beide Temperatursensoren basieren auf der Messung des temperaturabhängigen Widerstands, wobei der Koeffizient beim Platin-Sensor positiv ist, während er beim Cernox, der auf einer dünnen Schicht eines Halbleiters basiert, negativ ist. Der Cernox-Sensor ist vor allem bei Messungen im Tieftemperaturbereich sehr genau und wurde vorkalibriert gekauft, während beim Pt-100-Sensor eine Standard-Kalibrationskurve verwendet werden konnte. Um eine elektrische Verbindung mit dem Probenstab zu verhindern, sowie die Sensoren mechanisch zu schützen, wurden diese mit einem Schrumpfschlauch umhüllt.
Am Probenstab befindet sich außerdem ein Heizer. Ein Thermokoaxialkabel wurde dabei mehrmals um den Halter gewickelt, die Enden abisoliert und an einen dickeren Kupferlackdraht (0,40 mm) gelötet. Auf der Oberseite des Stabes wurden die Drähte an zwei Oxford-Stecker gelötet, einen für die Proben, den zweiten für Heizer und Temperatursensoren.

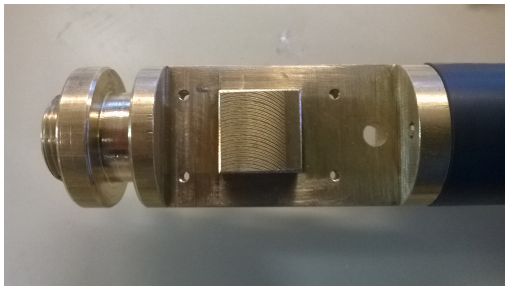


Abbildung 23: Probenstab vor dem Einbauen der Anschlüsse

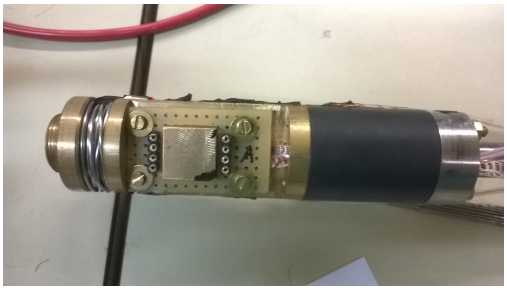


Abbildung 24: Fertiger Probenstab mit Anschlüssen

Bevor der Probenstab im neuen Durchflusskryostaten verwendet wurde, erfolgte ein Test in einem bereits vorhandenem Kryostaten für die Widerstandsmessung. Zwei Proben wurden dazu auf einem Probenträger, wie bei der Hall-Messung, kontaktiert. Al-

lerdings hatten diese Probenträger nur vier Füße, die anderen vier wurden für diesen Probenstab entfernt. Um das Innere des Kryostaten für die Testmessung abzukühlen wurde flüssiges Helium aus einem Dewar übergehebert. Dazu wurde ein Heber in den Dewar und den Kryoasteten eingeführt und der Druck im Dewar leicht erhöht. Dadurch gelangte Heliumdampf durch den Heber in den Kryostaten. Nachdem der Kryostat so auf die Siedetemperatur von Helium abgekühlt war, floss flüssiges Helium in den Kryosaten. Für das Experiment wurde nur eine kleine Menge Flüssigkeit am Boden des Kryostaten benötigt, dann konnte das Hebern beendet werden und die Probe sich langsam während der Messungen aufwärmen.
Die Messung des Flächenwiderstands erfolgte mit der Vier-Punkt-Methode. Bei dieser werden vier Elektroden an der Oberfläche der Probe kontaktiert, entweder in linearer Anordnung mit äquidistanten Abständen oder an den Ecken eines Quadrats. Bei der quadratischen Anordnung, die für dieses Experiment verwendet wurde, wird der Strom durch zwei benachbarte Elektroden geschickt und der Spannungsabfall zwischen den anderen beiden gemessen.
Für den Flächenwiderstand ergibt sich:

$$R_{\square} = 9,06U/I$$

Diese Relation gilt, solange der Abstand zwischen den Elektroden klein im Vergleich zur Gesamtoberfläche bleibt, sonst werden Korrekturfaktoren benötigt [17, S. 301-302]. Da die zu erwartenden Messergebnisse auftraten, konnte mit weiteren Versuchen im Durchflusskryoasten fortgefahren werden.

3.2 Einrichten des Durchflusskryostaten mit supraleitendem Magnet

Der Probenstab konnte nun in den Durchflusskryostat eingebaut werden, wobei die Höhe so verstellt wurde, dass sich die Proben in der Mitte des Magnetfelds befanden. Kabel wurden in der richtigen Länge geschnitten und auf beiden Seiten mit Steckern versehen, um sie mit den bereits vorhandenen Geräten zu verbinden. Es standen eine Messbrücke vom Typ LakeShore AC370, sowie ein Temperaturcontroller LakeShore Model 335 mit Anschlüssen für zwei Temperatursensoren zur Verfügung. Außerdem gab es eine analoge Anzeige für den Heliumfüllstand mit einem Ausgang, an dem die Spannung abgegriffen werden konnte. Dieser wurde mit einem Keithley 196 System Digitalmultimeter verbunden, das wie die anderen Geräte mit GPIB an einen Raspberry Pi angeschlossen war, sodass auch der Füllstand digital zur Verfügung stand.

Abbildung 25: Der Kryostat mit seinen Anschlüssen. 1: Schleuse für Probenstab, 2: Einführung für Heber, 3: Strom- und Spannungsanschlüsse, 4: Anschluss des Cernox-Temperatursensors, 5: Anschluss für Heliumstandanzeige

Abbildung 26: Messgeräte für den Einsatz mit dem Kryostaten. 1: Messbrücke LakeShore 370 AC, 2: Temperaturcontroller LakeShore 335, 3: Digitalmultimeter Keithley 196, 4: Analoge Heliumstandanzeige

Von den Oxford-Steckern am Probenstab führten die Kabel zur neuen Messbrücke und zum ebenfalls neuen Temperaturcontroller. Die Cernox-Sensoren im Probenstab und im Kryostaten, sowie die beiden Heizer, wurden mit dem Temperaturcontroller verbunden. Da dieser nur Anschlüsse für zwei Temperatursensoren hatte, wurde der Pt-100-Sensor mit der Messbrücke verbunden. An diese wurden auch die Strom- und Spannungskontakte der Proben angeschlossen.
Um den Durchflusskryostaten in Betrieb zu nehmen, musste auch eine neue Pumpe angeschlossen werden. Mit dieser wurde Helium aus dem äußeren Teil des Kryostaten durch ein beheizbares Ventil in das Innere gesaugt und dort verdampft . Die Probe im inneren Einsatz befindet sich im strömenden Heliumdampf und wird so gekühlt. Ein neuer Schwebekörper-Durchflussregler zwischen Pumpe und Kryostat war nötig, um den Heliumfluss einstellen zu können. Dieser war jedoch für Sauerstoff geeicht. Da der vom Schwebekörper-Durchflussmesser gemessene Skalenwert von der Dichte abhängig ist, war der Wert mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren. Für die Korrektur von Sauerstoff zu Helium ergibt sich ein Faktor von 2,83 [18, S. 12-15].

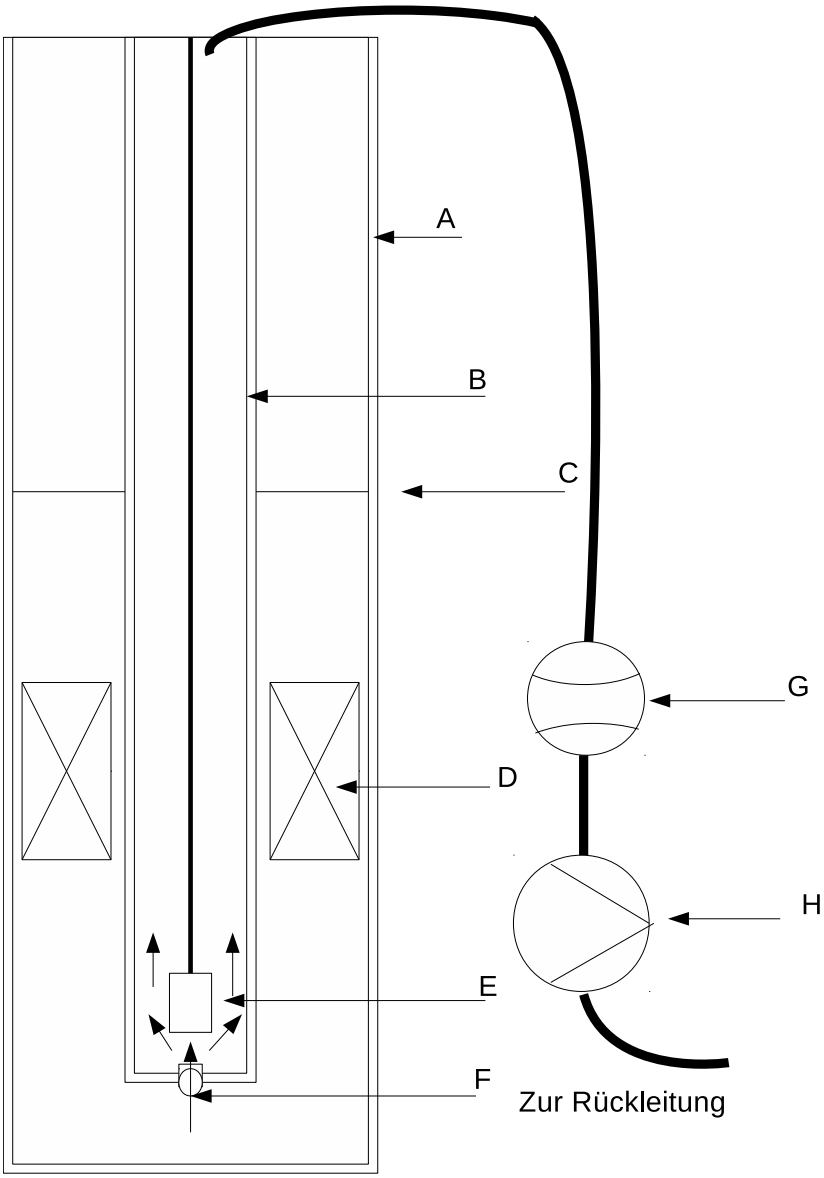


Abbildung 27: Schematisches Bild des Durchflusskryostaten. A: Äußerer Dewar, B: Innerer Dewar, C: Stand des flüssigen Heliums, D: Magnet, E: Probe, F: Nadelventil und Heizer, G: Durchflussmesser, H: Pumpe

Nach diesen Vorbereitungen konnte Helium aus einem Dewar in den Kryostaten übergehebert werden. Dazu wurde ein Heber in Kryostat und Dewar eingeführt und der Druck im Dewar leicht erhöht. Dies erfolgte mit einer Pumpe, die Helium aus der Rückleitung in den Dewar pumpte.

War der äußere Teil des Kryostaten mit Helium gefüllt, konnte das Ventil in den inneren Teil geöffnet und die Pumpe eingeschaltet werden, um auch den inneren Einsatz, in dem sich die Proben befanden, abzukühlen. Hierbei musste darauf geachtet werden, dass kein flüssiges Helium ins Innere gelangte, was leicht passierte, wenn durch vorheriges Pumpen Unterdruck herrschte. Durch Justierung des Flusses und durch die beiden Heizer beim Ventil und am Probenstab konnte nun eine Temperatur stabil eingestellt werden.
So konnte auch der Magnet getestet werden, wobei sich herausstellte, dass der persistent mode nicht funktionierte. Als Elektromagnet diente eine Spule, die supraleitend war, solange sie im Heliumbad gekühlt wurde. Um ein Magnetfeld erzeugen zu können, musste die Spule über normalleitende Drähte mit Strom versorgt werde. War ein bestimmtes Feld erreicht, hätten die Zuleitungen im persistent mode kurzgeschlossen werden können. Der Strom wäre dann in der Spule verlustfrei geflossen und das Magnetfeld über längere Zeit konstant geblieben. Ohne diesen Modus mussten Verluste durch die Zuleitungsdrähte kompensiert werden, wodurch auch Wärme in den Kryostaten gelangte.
Daher, und weil keine Pläne vom Inneren des Kryostaten zur Verfügung standen, wurde entschieden, das Innere des Kryostaten mit einem Seilzug herauszuheben und zu untersuchen. Nun konnten alle Abstände gemessen und in Abbildung 30 aufgezeichnet werden. Es wurde jedoch darauf verzichtet, die Magnetspule auszubauen und genauer zu begutachten, da sich diese in einem verschlossen Gehäuse befand. Da der Betrieb auch ohne persistent mode möglich war, wurde das Risiko beim Öffnen des Gehäuses etwas zu zerstören, nicht eingegangen. Um die Heliumverluste geringer zu halten, wurden zusätzliche Strahlungsschilde eingebaut, die die Erwärmung des Heliums verringern sollte. Diese bestanden jeweils aus zwei halben Kreisringen aus Kupfer mit Einschnitten für die Stäbe und Drähte. Zusätzlich dienten halbe Kreisringe aus Styropor als Isolierungen. Diese wurden auf Grund ihrer größeren Höhe in drei Teile geteilt, um sie einsetzen zu können.

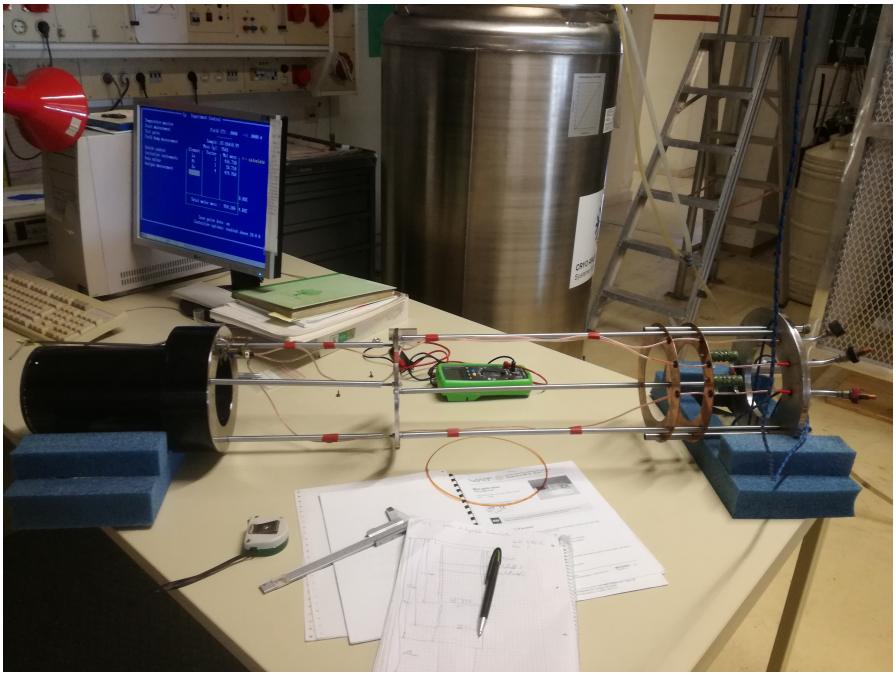


Abbildung 28: Das Innenteil des Kryostaten nach dem Herausnehmen

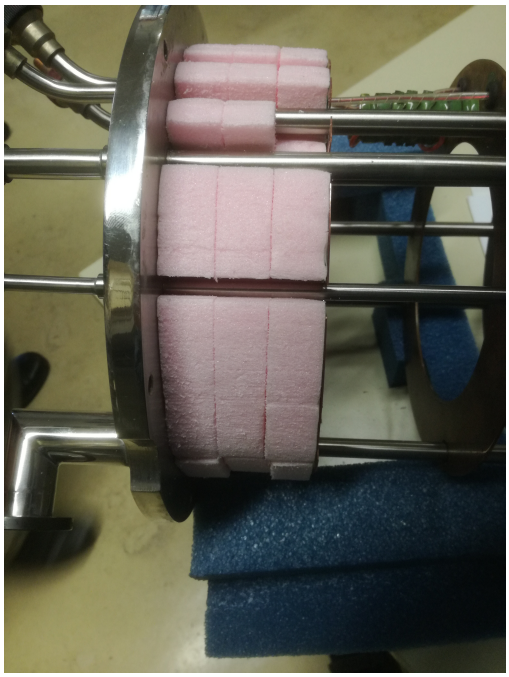


Abbildung 29: Einer der neu eingebauten Strahlungsschilde

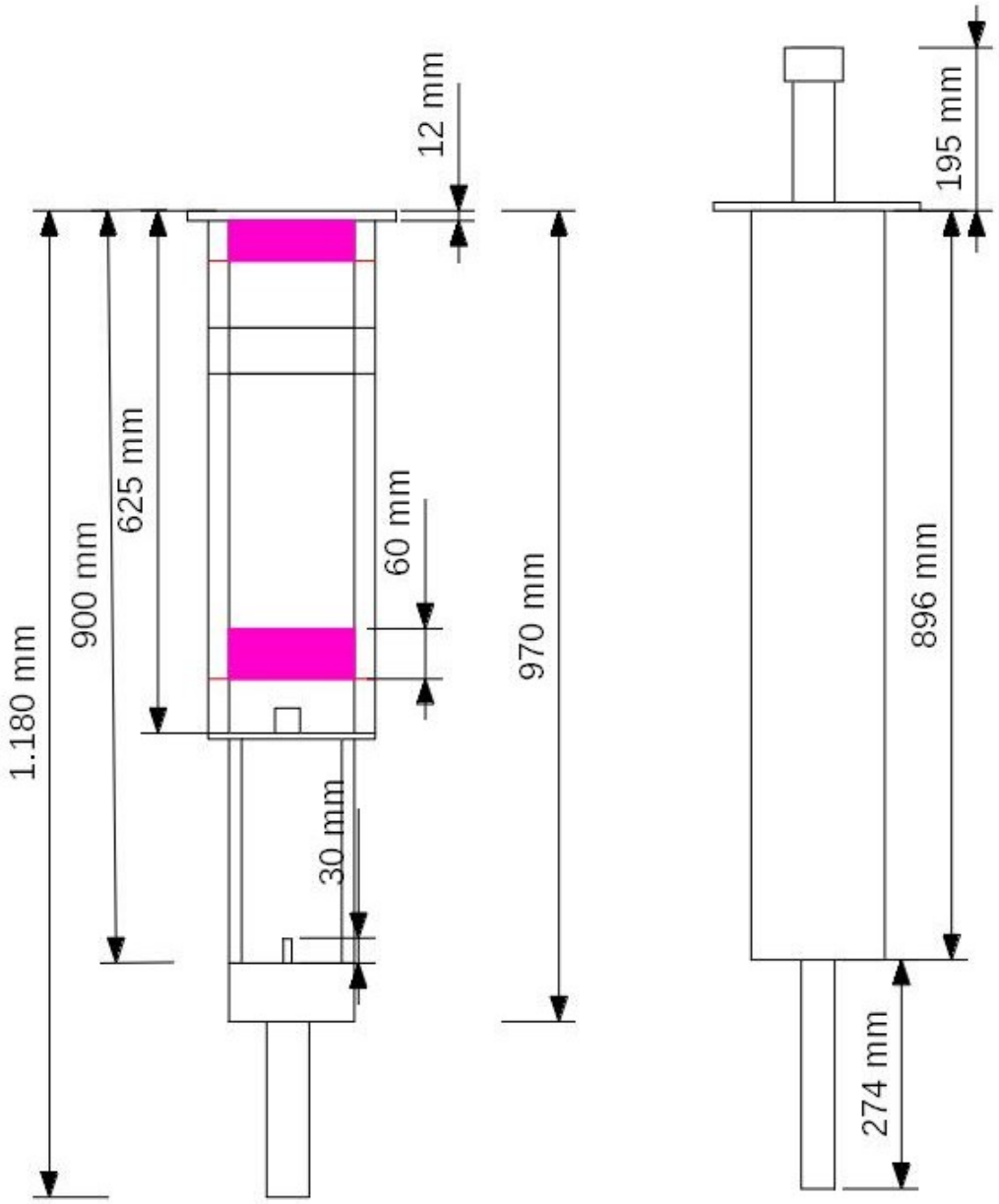


Abbildung 30: Der Einsatz und das Innenteil des Kryostaten; die neu eingefügten Isolierungen sind in Farbe dargestellt

Danach wurde der Einsatz wieder eingebaut und der Probenstab eingesetzt, wobei die Höhe anhand der Messungen angepasst wurde, damit sich die Proben im Zentrum des Magnetfelds befanden. Das Interspace-Vakuum zwischen innerer und äußerer Kammer musste neu gepumpt werden. Während höhere Temperaturen über 10 K stabil eingestellt

werden konnten, gelang dies bei sehr tiefen Temperaturen nicht. Es wurde vermutet, dass eine gewisse Kopplung zwischen Außen- und Innenraum des Durchflußkryostaten nötig war, und daher der Druck im Interspace etwas erhöht werden sollte. Nach dem Erwärmen des Kryostaten wurde ein Schlauch mit Heliumgas aus dem Dewar gefüllt und am Ventil zum Interspace angeschlossen. Etwa fünf Zentimeter des Schlauchs wurden mit einer Schlauchklemme abgeklemmt und das Ventil geöffnet. Tatsächlich wurde so die Stabilität bei tiefen Temperaturen etwas verbessert, jedoch stieg auch der Heliumverbrauch und die benötigte Heizleistung bei hohen Temperaturen an. Schließlich wurde wieder kurz abgepumpt, so konnten stabile Temperaturen bis hinunter zu 8 K eingestellt werden. Für noch tiefere Temperaturen sind noch weitere Feineinstellungen nötig, auch Änderungen der PID-Werte des Temperaturcontrollers könnten hier noch zu Verbesserungen führen. Möglicherweise bereitet bei diesen tiefen Temperaturen auch die Wärmekapazität des Probenstabs selbst Probleme.
War erst einmal eine stabile Temperatur eingestellt, konnte der Magnet eingeschaltet werden und das Feld in Schritten hochgefahren werden, sodass der Widerstand in Abhängigkeit des Magnetfelds gemessen werden konnte. Messungen erfolgten bei verschieden Temperaturen und mit Proben, deren Magnetowiderstand bekannt war.
Schließlich wurde noch ein Aufsatz für den Probenstab gebaut, der die Orientierung der Probe im Vergleich zu vorher um 90° dreht, damit die Probe für die Hall-Messungen normal zum Magnetfeld steht.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Röntgendiffraktometrie

Um sicherzustellen, dass die Proben keine Fremdphasen enthalten, wurden ihre Kristallstruktur zuerst mit dem Röntgendiffraktometer Siemens D500 untersucht. Aus dem Bulkmaterial wurde ein kleines Stück herausgeschnitten, das dann mit dem Mörser zu feinem Pulver zermahlt wurde. Auf einem Glasplättchen konnte dieses Pulver im Röntgendiffraktometer untersucht werden.
Obwohl eigentlich für Pulverdiffraktometrie gedacht, konnten auch die Schichten selbst mit dem Diffraktometer untersucht werden. Dazu wurden die Substrate mit Plastilin auf einem Probenhalter befestigt, der ebenfalls in das Röntgendiffraktometer eingespannt wurde. Da die Kristalle in der Schicht nicht isotrop verteilt sind, können nicht alle Peaks gesehen werden, aber man kann feststellen ob Fremdpeaks, die nicht zur Heusler-Phase gehören, vorhanden sind. Die Schichten waren dünn genug, um von der Röntgenstrahlung durchdrungen zu werden, daher war es nötig beim Messbereich den Bereich auszusparen, bei dem der Peak des Silizium-Substrats erwartet wurde.
Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie wurden schließlich mit dem Programm PowderCell23 ausgewertet.

4.2 Messung des Widerstands und Seebeck-Koeffizienten

Abbildung 31: ULVAC ZEM-3

Die Proben wurden mit der ULVAC ZEM-3 gemessen. Dabei wurde der Flächenwiderstand ρ mit der Vier-Punkt Methode, mit zwei Strom- und zwei Spannungskontakten bestimmt. Der Abstand zwischen den Spannungskontakten war bekannt, außerdem musste die Geometrie der Probe mithilfe einer Schublehre oder Mikrometerschraube gemessen werden. Mit einem Differentialheizer konnte außerdem ein definierter Temperaturunterschied zwischen Ober- und Unterseite der Probe eingestellt werden, um den Seebeck-Koeffizienten S über die Spannungskontakte zu bestimmen, da der Seebeck-Koeffizent der Leitungen bekannt war. Die Leitungen dienten dabei gleichzeitig als Thermocouple, sodass $\mathrm{d}T$ direkt bestimmt werden konnte. Als weitere wichtige Kenngröße konnte auch der geometrieunabhängige Powerfaktor S^2/ρ errechnet werden. Diese beiden Parameter hängen vor allem von der Ladungsträgerdichte ab, während der dritte Faktor der Figure of merit, die Wärmeleitfähigkeit λ bei unseren Materialien meistens von Gittereinflüssen dominiert wird. Die Ladungsträgerdichte, bei der der höchste Powerfaktor gemessen wird, ist daher nahe bei der mit der höchsten Figure of Merit [5, S. 43].
Die Bulkproben konnten, als Stäbchen geschnitten, in die ULVAC-Messanlage gespannt werden, bei den Schichten mussten diese zuerst mit Hilfe eines Diamantstiftes gebrochen werden, um sie in einen speziellen Probenhalter einspannen zu können.

Dieser bestand aus einem Block MACOR, einer maschinell bearbeitbaren Glaskeramik aus 55 % Fluorophlogopitglimmer und 45 % Borosilikatglas. Dieses elektrisch isolierende Material zeichnet sich durch hohe Temperaturbeständigkeit aus [19]. In den MACOR-Block wurden zwei Löcher gebohrt. In diese waren je ein Eckstück aus Platin

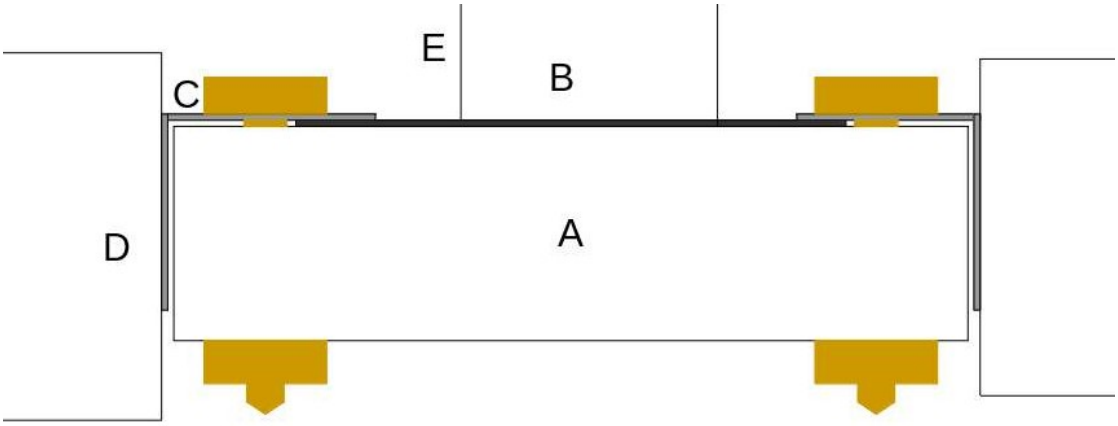


Abbildung 32: Probenträger zur Messung dünner Schichten in der ULVAC A: MACOR-Träger, B: Probe, C: Platineckstück mit Schraube befestigt, D: Stromkontakte, E: Spannungskontakte

mit einer Schraube befestigt, sodass die Ober- und Unterseite des Probenträgers mit den Kontakten des ULVAC-Messgeräts, und die Seiten mit der Probe elektrisch leitend verbunden waren. Die Probe konnte unter die Metallplatte gegeben und festgeschraubt werden, wobei zwischen Schicht und Metall eine Graphitfolie geklemmt wurde, um die elektrische Leitung zu verbessern. Über die Platineckstücke war die Schicht mit den Stromkontakten der ULVAC verbunden, die Spannungskontakte für die Vierpunktmessung berührten die Schicht direkt, wie bei der Messung der Stäbchen. So konnte der Widerstand und mit dem Differentialheizer, der die beiden Stromkontakte auf unterschiedliche Temperaturen brachte, auch der Seebeck-Koeffizient gemessen werden.
Das Silizium-Substrat konnte dabei als Isolator behandelt werden, da dessen spezifischer Widerstand von über 100 Ωcm die Resistivität der Schicht um Größenordnungen übersteigt. Auch beim MACOR-Block des Probenträgers handelt es sich um einen elektrischen Isolator.

4.3 Hall-Koeffizienten-Messung mit der Van-der-Pauw-Methode

Für Messungen des Hall-Koeffizienten bei Raumtemperatur mit Hilfe der Van-der-Pauw-Methode stand bereits ein Messgerät zur Verfügung, das im Rahmen der Diplomarbeit von Patrick Heinrich [20] entworfen und gebaut wurde. Für die Messungen mussten Probenträger der selben Art wie für den neuen Probenstab verwendet werden, allerdings mit anderer Kontaktierung. Außerdem wurden hier die Stiftkontakte des Probenträgers nicht abgeschnitten, sodass alle acht noch vorhanden waren. Wieder wurde aus den beschichteten Siliziumplättchen ein quadratisches Stück von etwa fünf Millimeter Seitenlänge gebrochen. Auf den Probenträger wurde zuerst mit GE Varnish ein Stückchen Zigarettenpapier zur Isolierung geklebt. Zur Kontaktierung diente ein dünner Golddraht, der bei Bulkproben mittels Punktschweißen befestigt wurde. Dies war jedoch nur bei

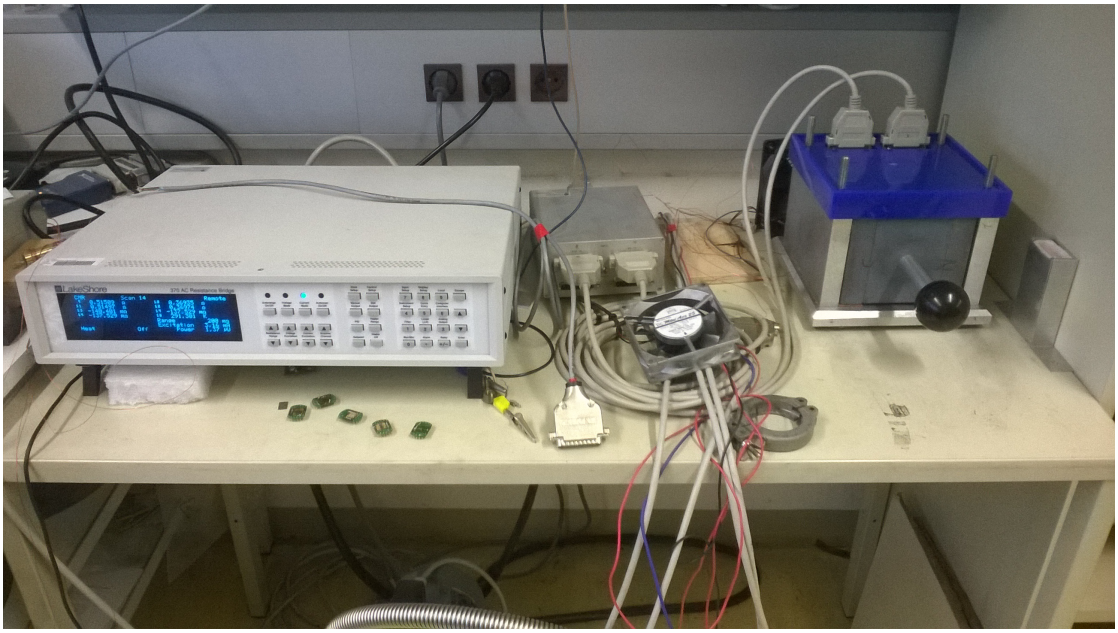


Abbildung 33: Anlage zur Van-der-Pauw-Messung bei Raumtemperatur

durchgehenden Leitern möglich. Das sehr schlecht leitenden Silizium vermeidet den Bodenkontakt. Daher sollten neue Techniken zur Verbindung getestet werden, die dann auch für die Tieftemperaturmessungen angewendet werden können.
Als erste Variante wurde Leitsilber verwendet, wobei ein Stück Golddraht an der Ecke auf die Schicht gelegt wurde und ein kleiner Tropfen Leitsilber angebracht wurde. Hierbei war zu beachten, dass einerseits der Golddraht vollständig mit Leitsilber bedeckt war, um eine gute Verbindung zu gewährleisten, andererseits die Kontaktstelle möglichst klein war und nur geringfügig von einem idealen, punktförmigen Kontakt abwich. Das Leitsilber wurde für mehrere Stunden getrocknet.
Die zweite Variante stellte eine Verbindung mit einem leitfähigen Zwei-Komponenten-Kleber dar, der ebenfalls Silber enthält. Hierbei wurden die beiden Komponenten miteinander vermischt und mit einem Zahnstocher an die Kontaktstelle getupft. Zur Aushärtung des Klebers war es nötig, die mit den Drähten beklebte Probe in den Ofen zu geben. Um die Schicht zu schonen wurde laut Datenblatt die Kombination aus niedrigster Temperatur und längster Aushärtezeit verwendet.
Bei beiden Varianten wurden die Proben mit GE Varnish auf den Träger geklebt und die Golddrähte an den Probenträger gelötet. Hierbei musste besonders vorsichtig vorgegangen werden, da Gold mit dem Lötzinn ein Eutektikum bildet. Daher durfte der Golddraht nicht zu stark erhitzt werden. Bei allen Proben war der Widerstand der Kontaktstellen sehr hoch, dennoch lieferten die Messungen zufriedenstellende Ergebnisse. Die Hall-Koeffizienten und Ladungsträgerdichten entsprachen den für das Material erwarteten Werten.
Der Zwei-Komponenten-Kleber wurde für weitere Messungen bevorzugt, da beide Ver-

bindungsvarianten ähnlich gute Ergebnisse brachten. Dieser Klebstoff hält nicht nur besser, es ist auch möglich kleinere Kontakte zu erzielen als mit dem dünnflüssigen Leitsilber.
Der Probenträger konnte daraufhin in das Messgerät eingebracht und die Messungen begonnen werden. Zuerst wurde etwas kürzer als bei den eigentlichen Messungen des Hall-Effekts ohne Magnetfeld gemessen, um den Widerstand zu bestimmen. Danach wurde ein Permanentmagnet eingeführt und es erfolgte die erste Messung, schließlich wurde das Feld umgedreht, indem der Magnet umgedreht wurde und die Messung erfolgte erneut. Diese Messungen wurden für jede Probe dreimal mit unterschiedlichen Stromstärken von 3,16 sowie 10 und 31,6 mA durchgeführt.

5 Ergebnisse

Alle Schichten, die gemessen wurden, sind in der folgenden Tabelle mit der Bezeichnung und den Parametern der Probe und den Temperaturen, bei denen sie wärmebehandelt wurden, aufgelistet.

Tabelle 4: Probenbezeichnungen der gemessenen Schichten

Name	Material	Substrat	Dicke [µm]	Wärmebehandlung [°C], eine Woche
02Mn22	$Fe_{1,8}Mn_2VAl$	Si rau	4	400
02Mn23	$Fe_{1,8}Mn_2VAl$	Si rau	6	400
02Co03	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	2,5	400
02Co04	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	7,25	400
02Co05	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	10	500
02Co07	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	5	500
02Co10	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	0,5	500
02Co11	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	0,75	500
02Co12	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	1	500
02Co13	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si glatt	1,5	500
02Co14	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	1,5	500
02Co15	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	2	500
02Co16	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	3	500
02Co17	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	1,25	500
02Co18	$Fe_{1,8}Co_2VAl$	Si rau	1,75	500
02W02	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si glatt	0,55	nicht wärmebehandelt
02W07	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si glatt	0,5	500
02W11	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	0,5	500
02W12	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1	500
02W13	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1,5	500
02W14	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	2	500
02W15	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	2,5	500
02W16	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	3	500
02W17	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	3,5	500
02W23	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si glatt	0,5	500
02bW04	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	0,5	500
02bW05	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1	500
02bW06	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1,5	500
02bW07	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	2	500
02bW08	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	2,5	500
02bW09	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	3	500
02bW10	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	3,5	500
02cW03	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	0,5	500
02cW04	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1	500

Tabelle 4: Probenbezeichnungen der gemessenen Schichten

Name	Material	Substrat	Dicke [µm]	Wärmebehandlung [°C], eine Woche
02Mn22	$Fe_{1,8}Mn_2VAl$	Si rau	4	400
02cW05	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si glatt	0,5	500
02cW07	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1,5	500
02cW08	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	2	500
02cW09	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	2,5	500
02cW10	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	3	500
02cW11	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	3,5	500
02cW12	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1	450
02cW13	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1	400
02cW14	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1	350
02cW15	$Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$	Si rau	1	300
04Cr10	$Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$	Si geätzt	1	435
04Cr12	$Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$	Si geätzt	1	450
04Cr13	$Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$	Si geätzt	1	435
04Cr14	$Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$	Si geätzt	1	450
04Cr15	$Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$	Si geätzt	0,5	450

5.1 Hall-Messungen

Mehrere Proben wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe der Van-der-Pauw-Methode bei verschiedenen Stromstärken gemessen. Dabei wurden der elektrische Widerstand ρ, der Hall-Koeffizient A_H, der Hall-Widerstand R_H, die Ladungsträgerdichte n und die Beweglichkeit μ ermittelt.

Tabelle 5: Hall-Messungen mit der Methode von van der Pauw

Probe	d [µm]	Verbindung	I [mA]	T [K]	ρ [µΩcm]	R_H [Ω]	A_H [cm^3/C]	n [1/cm^3]	μ [cm^2/Vs]
02Co05	10	2K-Klebstoff	10	296,25	775,28	0,0021	0,0323	$1,93 \cdot 10^{20}$	41,71
02Co05	10	2K-Klebstoff	31,6	297,38	902,75	0,00209	0,0322	$1,94 \cdot 10^{20}$	35,67
02Co05	10	Leitsilber	3,16	296,58	818,07	0,00209	0,0323	$1,94 \cdot 10^{20}$	39,43
02Co05	10	Leitsilber	10	296,71	952,61	0,0024	0,037	$1,69 \cdot 10^{20}$	38,86
02Co05	10	Leitsilber	31,6	296,26	951,48	0,00243	0,0375	$1,67 \cdot 10^{20}$	39,37
02Mn22	4	Leitsilber	3,16	289,54	793,95	0,00162	0,01	$6,25 \cdot 10^{20}$	12,59
02Mn22	4	Leitsilber	10	297,43	924,56	0,00162	0,01	$6,26 \cdot 10^{20}$	10,79
02Mn22	4	Leitsilber	31,6	297,56	923,86	0,00187	0,0115	$5,42 \cdot 10^{20}$	12,46
02Mn22	4	2K-Klebstoff	3,16	291,27	793,93	0,00189	0,0117	$5,35 \cdot 10^{20}$	14,68
02Mn22	4	2K-Klebstoff	10	295,29	927,97	0,0014	0,0086	$7,22 \cdot 10^{20}$	9,31
02Mn22	4	2K-Klebstoff	31,6	292,95	929,22	0,00164	0,0101	$6,16 \cdot 10^{20}$	10,91
02Mn23	6	Leitsilber	3,16	293,29	989,63	0,00064	0,0059	$1,06 \cdot 10^{21}$	5,96
02Mn23	6	Leitsilber	10	289,94	$1,15 \cdot 10^{3}$	0,00064	0,0059	$1,05 \cdot 10^{21}$	5,15
02Mn23	6	Leitsilber	31,6	293,19	$1,15 \cdot 10^{3}$	0,00074	0,0068	$9,13 \cdot 10^{20}$	5,95
02Mn23 W	6	2K-Klebstoff	3,16	296,01	$1,67 \cdot 10^{3}$	0,00114	0,0106	$5,91 \cdot 10^{20}$	6,34
02Mn23 W	6	2K-Klebstoff	10	292,68	$1,94 \cdot 10^{3}$	0,00113	0,0105	$5,95 \cdot 10^{20}$	5,4
02Mn23 W	6	2K-Klebstoff	31,6	292,71	$1,92 \cdot 10^{3}$	0,00104	0,0096	$6,49 \cdot 10^{20}$	5
02Mn23 W	6	Leitsilber	3,16	294,65	$1,42 \cdot 10^{3}$	0,00087	0,0081	$7,70 \cdot 10^{20}$	5,69
02Mn23 W	6	Leitsilber	10	291,34	$1,66 \cdot 10^{3}$	0,00087	0,0081	$7,74 \cdot 10^{20}$	4,87
02Mn23 W	6	Leitsilber	31,6	292,76	$1,65 \cdot 10^{3}$	0,00083	0,0077	$8,14 \cdot 10^{20}$	4,66
02Mn22 W	4	Leitsilber	3,16	295,93	$1,48 \cdot 10^{3}$	0,00521	0,0321	$1,94 \cdot 10^{20}$	21,65
02Mn22 W	4	Leitsilber	10	296,52		0,0052	0,0321	$1,95 \cdot 10^{20}$	18,55

Tabelle 5: Hall-Messungen mit der Methode von van der Pauw

Probe	d [µm]	Verbindung	I [mA]	T [K]	ρ [µΩcm]	R_H [Ω]	A_H [cm^3/C]	n [1/cm^3]	μ [cm^2/Vs]
02Co05 W	10	2K-Klebstoff	10	297,22	941,18	0,00113	0,0175	$3,57 \cdot 10^{20}$	18,58
02Co05 W	10	2K-Klebstoff	31,6	295		0,00113	0,0175	$3,57 \cdot 10^{20}$	15,93
02Co07 W	5	2K-Klebstoff	3,16	297,08	$1,14 \cdot 10^3$	0,00264	0,0203	$3,07 \cdot 10^{20}$	17,9
02Co07 W	5	2K-Klebstoff	10	293,95	$1,32 \cdot 10^3$	0,00263	0,0203	$3,07 \cdot 10^{20}$	15,35
02Co07 W	5	2K-Klebstoff	31,6	292,25	$1,32 \cdot 10^3$	0,0026	0,0201	$3,11 \cdot 10^{20}$	15,18
02Co07	5	2K-Klebstoff	3,16	296,57	769,97	0,00356	0,0275	$2,27 \cdot 10^{20}$	35,68
02Co07	5	2K-Klebstoff	10	295,21	897,32	0,00356	0,0274	$2,27 \cdot 10^{20}$	30,58
02Co07	5	2K-Klebstoff	31,6	294,5	869,43	0,00353	0,0272	$2,29 \cdot 10^{20}$	30,58

5.2 Röntgendiffraktometrie

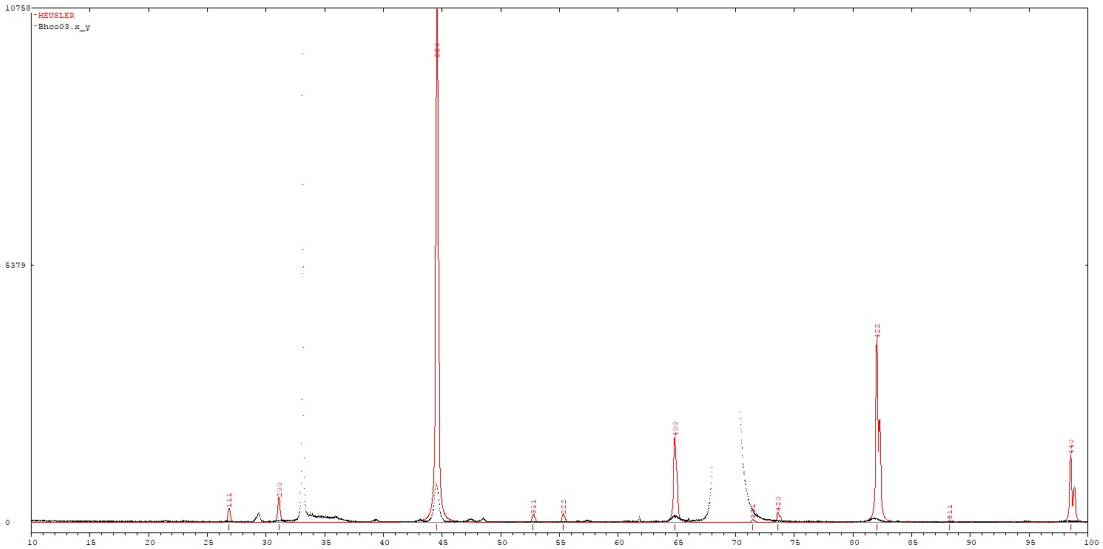


Abbildung 34: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02Co03, 2,5 µm, nicht wärmebehandelt. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Die Röntgendiffraktionsspektrometrie erfolgte zuerst bei bereits fertiggestellten Schichten der mit Cobalt dotierten Heuslerverbindung $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$. Es zeigten sich neben den erwarteten Peaks weitere, was darauf schließen lässt, dass noch Fremdphasen vorhanden sind.

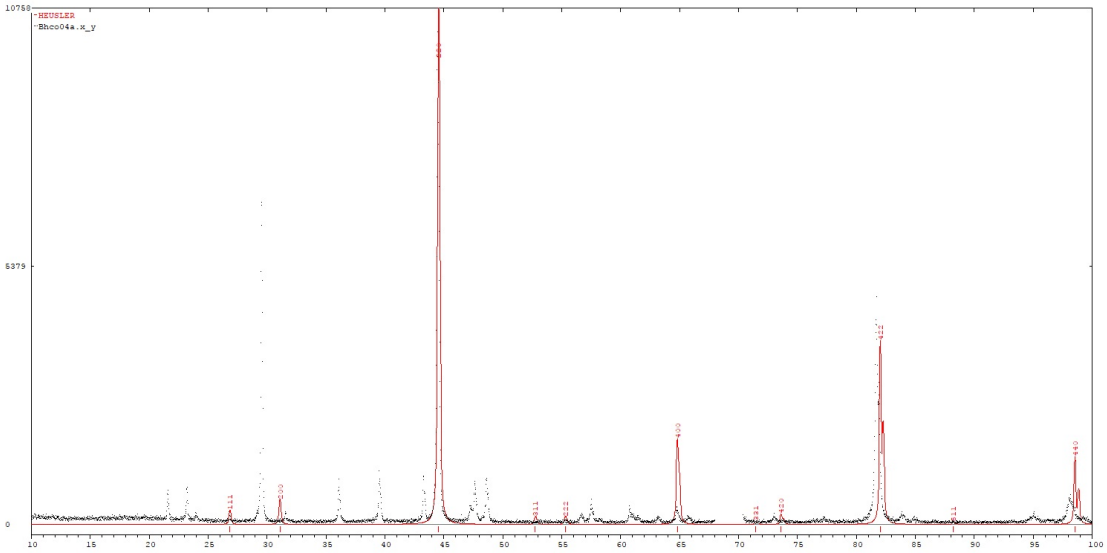


Abbildung 35: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02Co04, 7,5 µm, nicht wärmebehandelt. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Bei der weiteren Probe $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$ fanden sich ebenfalls einige Peaks, die nicht zur Heusler-Verbindung gehören.

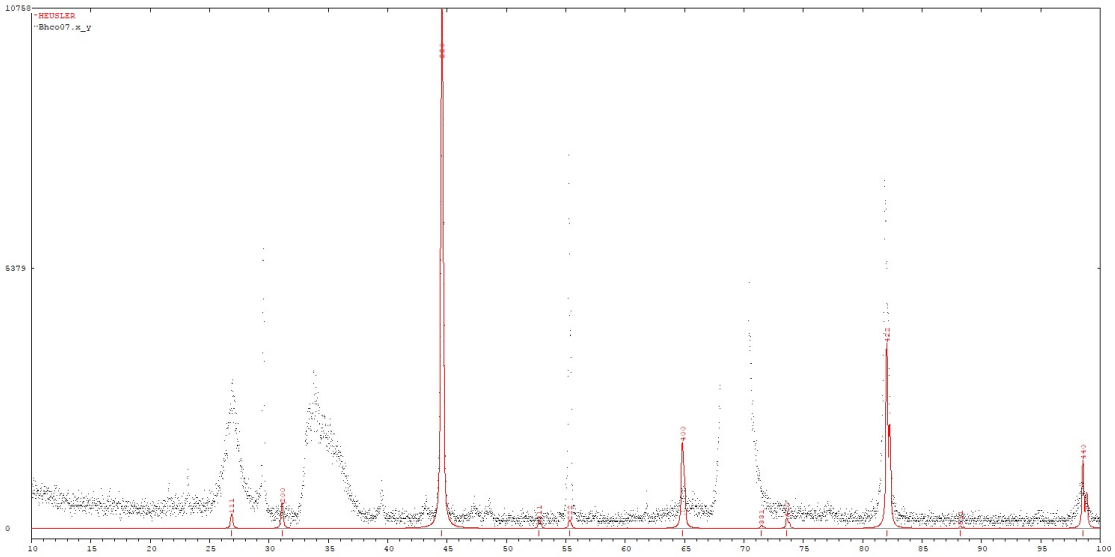


Abbildung 36: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02Co07, 5 µm, nicht wärmebehandelt. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Eine dritte Schicht aus $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$ wurde untersucht, auch hier zeigten sich fremde Peaks.

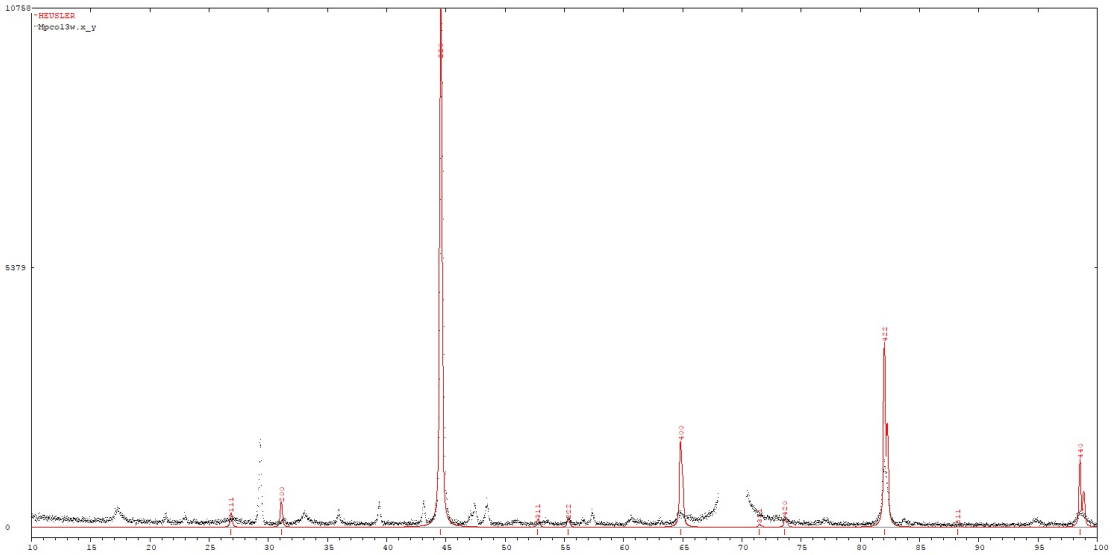


Abbildung 37: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02Co13, 1,5 µm, wärmebehandelt bei 500 °C. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Des weiteren wurden wärmebehandelte Schichten mit dem Röntgendiffraktometer untersucht, um zu sehen, wie das Tempern die Struktur beeinflusst. Wieder zeigten sich Fremdpeaks in den Bildern.

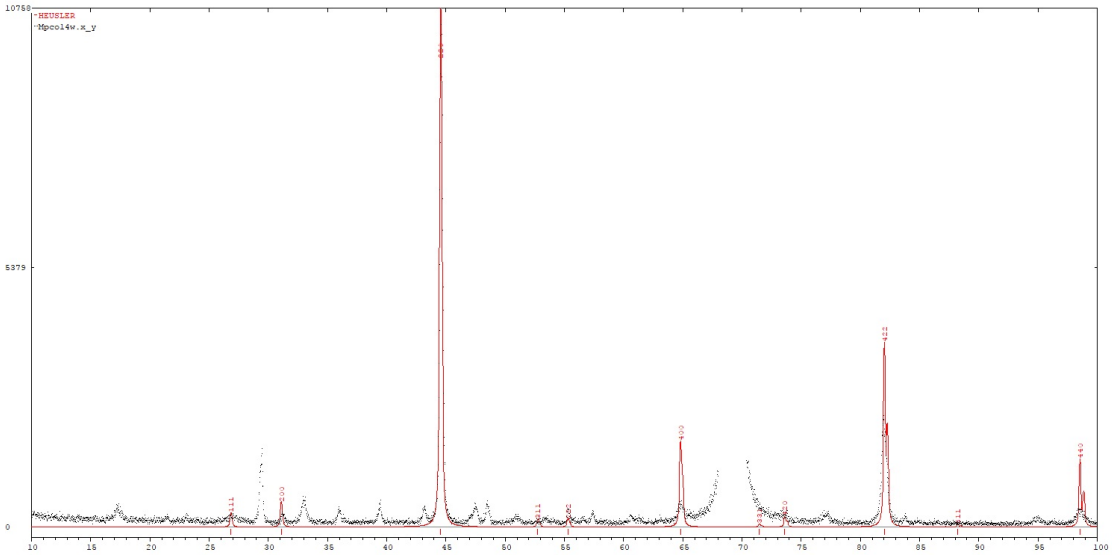


Abbildung 38: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02Co14, 1,5 µm, wärmebehandelt bei 500 °C. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Bei der zweiten wärmebehandelten Probe wurden Fremdpeaks gefunden, wie bei allen vorherigen Proben.

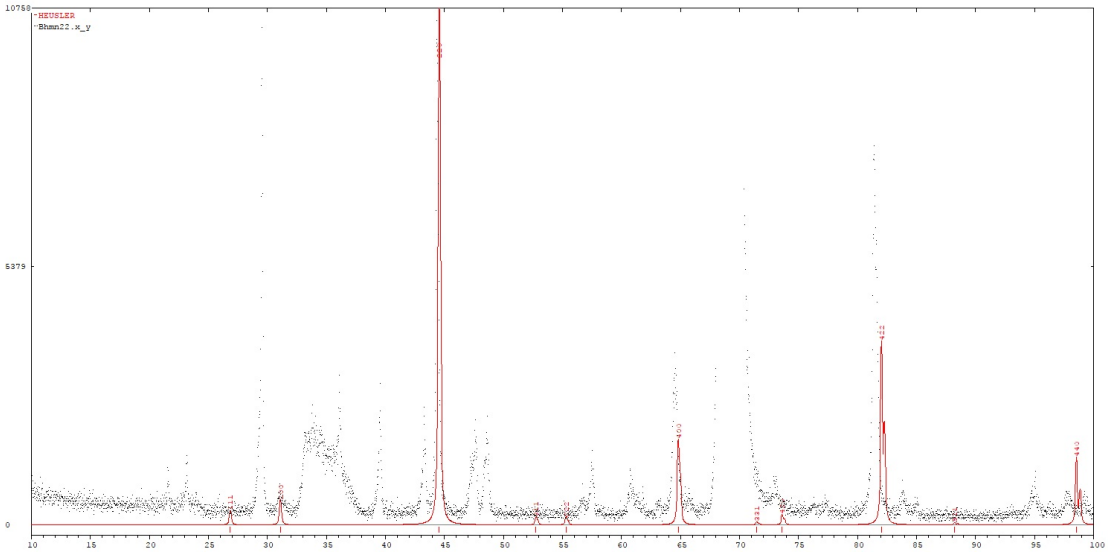


Abbildung 39: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02Mn22, 4 µm, nicht wärmebehandelt. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Schichten der Heuslerverbindung $Fe_{1,8}Mn_{0,2}Val$ wurden ebenfalls untersucht. Auch bei diesen zeigten sich neben den Peaks der Heuslerverbindung weitere Peaks, die auf andere Phasen oder Verunreinigungen schließen lassen, vor allem bei der noch nicht wärmebehandelten Schicht.

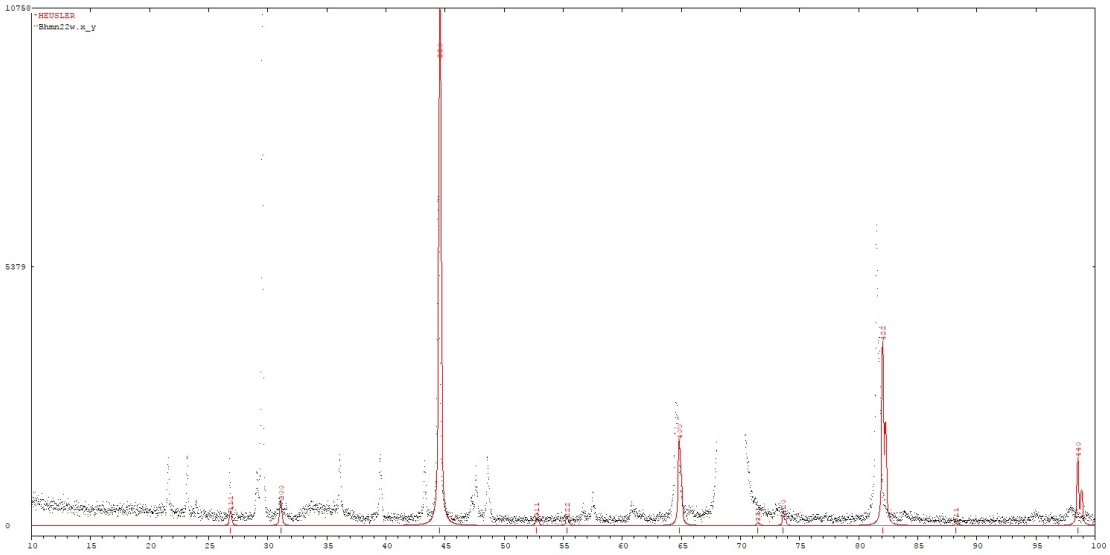


Abbildung 40: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02Mn22, 4 µm, wärmebehandelt bei 400 °C. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Eine Wärmebehandlung der $Fe_{1,8}Mn_{0,2}VAl$-Schicht bei 400 °C brachte, wie bei den Proben aus $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$ keine Verbesserung.

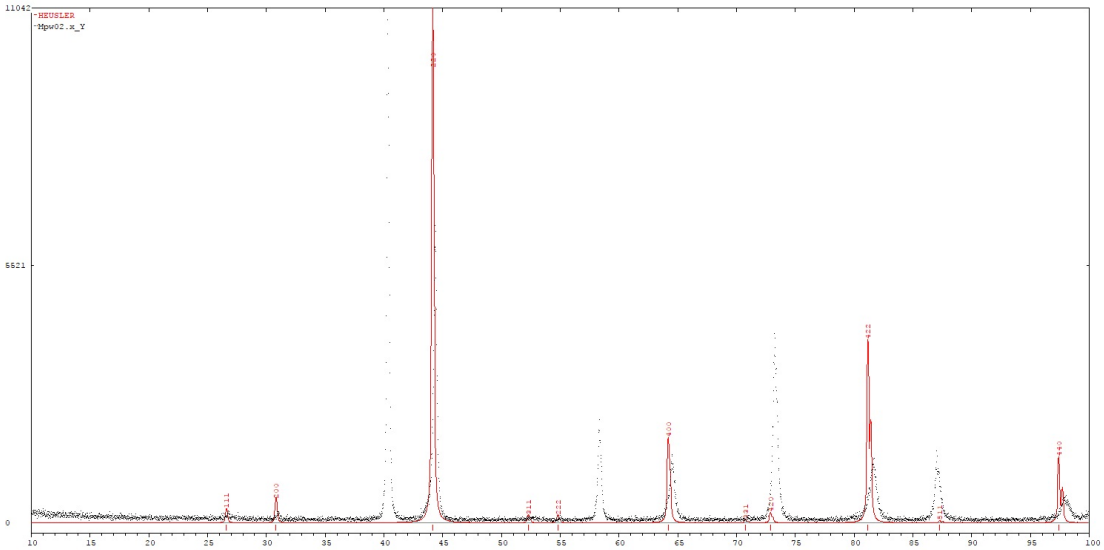


Abbildung 41: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02W02, 0,55 µm, nicht wärmebehandelt. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Die neu hergestellten Schichten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$ wurden ebenso untersucht. Bei Schichten aus dem zuerst geschmolzenen Target fanden sich wieder fremde Peaks.

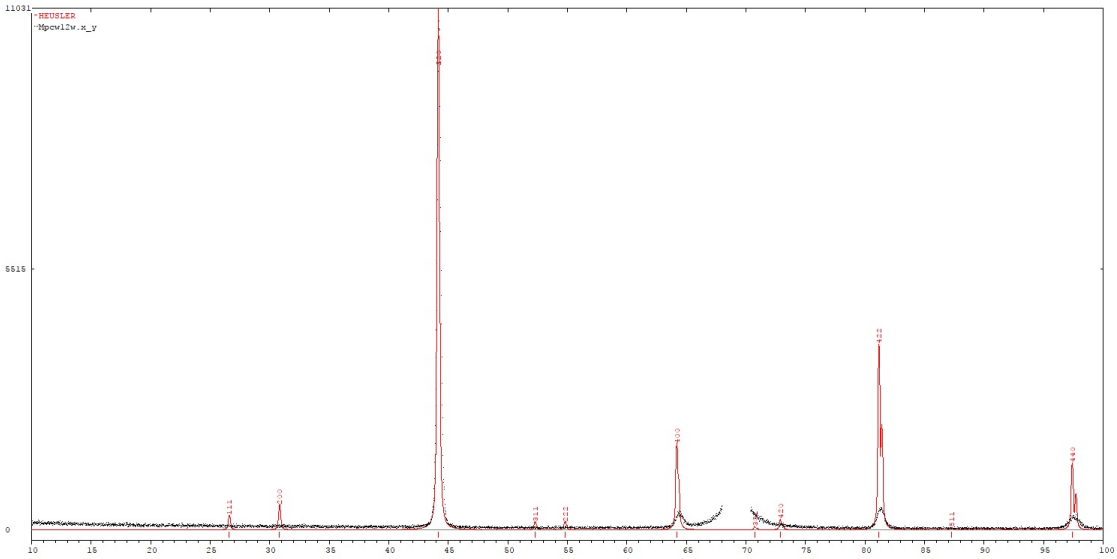


Abbildung 42: Röntgendiffraktionsergebnisse von 02cW12, 1 µm, wärmebehandelt bei 450 °C. Die durchgezogenen Linien stellen eine Rietveldverfeinerung bezüglich der Cu_2MnAl-Strukur dar

Das letzte $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Target wurde allerdings länger geschmolzen, und dessen Schichten zeigen keine Fremdpeaks mehr, sondern bestehen vollständig aus der Heusler-phase.

5.3 Elektrischer Widerstand

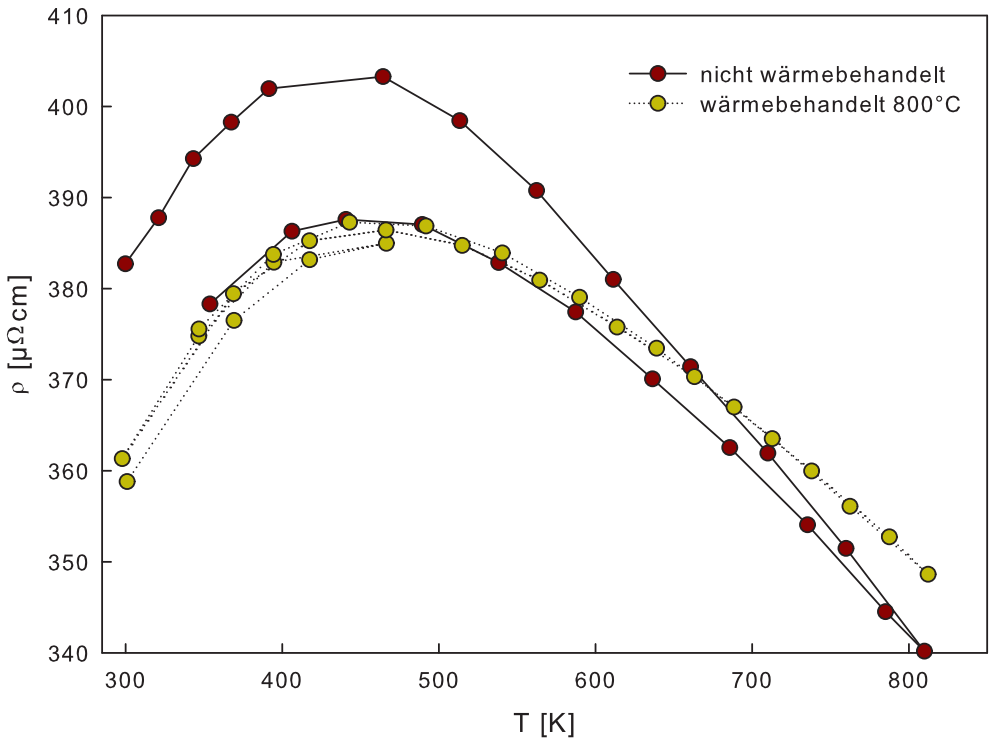


Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ρ von wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Stäbchen

Zuerst wurden in der ULVAC Stäbchen aus der Heuslerverbindung gemessen, um vor dem Anfertigen und Messen der Schichten die Eigenschaften des Bulkmaterial untersuchen zu können. Ein Stäbchen wurde nicht wärmebehandelt und eines für eine Woche bei 800 °C in den Ofen gegeben. Nach der Wärmebehandlung war der spezifische Widerstand etwas reduziert.

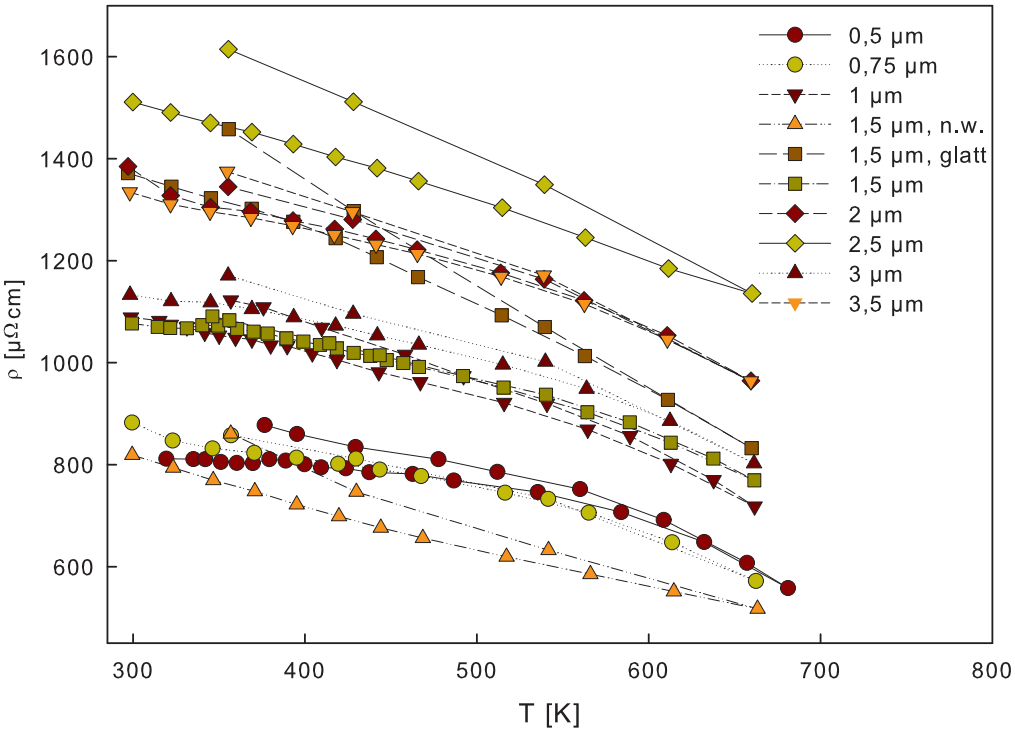


Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ρ von wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$-Schichten, n.w.=nicht wärmebehandelt

Mit Hilfe der ULVAC-Anlage wurden die Widerstände der Schichten nach der Vier-Punkt-Methode gemessen. Außer bei den zwei Schichten, die in der Legende als nicht wärmebehandelt und auf glatten Substrat vermerkt sind, wurden alle $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$-Schichten auf der unpolierten Seite des Silizium-Substrats hergestellt und für eine Woche bei 500 °C getempert. Die höchsten Widerstände gab es bei der 2,5 µm dicken Schicht. Bei allen Proben, die mit aufsteigender und dann mit absteigender Temperatur gemessen wurden, zeigt sich ein erhöhter Widerstand bei der absteigenden Messung, da in der Schicht durch die thermische Belastung bei der Messung Risse entstehen.

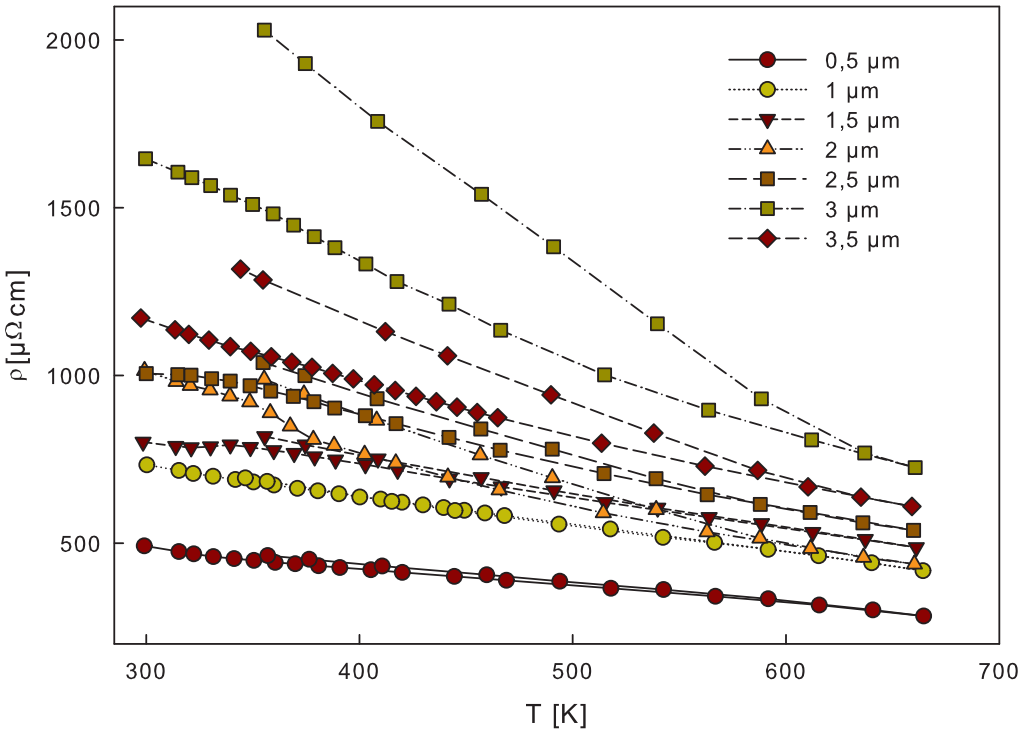


Abbildung 45: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ρ von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, erstes Target

Aus dem neu hergestellten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Target wurden Schichten auf rauhem Silizium gesputtert und für eine Woche im Ofen bei 500 °C wärmebehandelt. Hier sind ebenfalls die spezifischen Widerstände bei dickeren Schichten höher, am höchsten bei der 3 μm dicken Schicht.

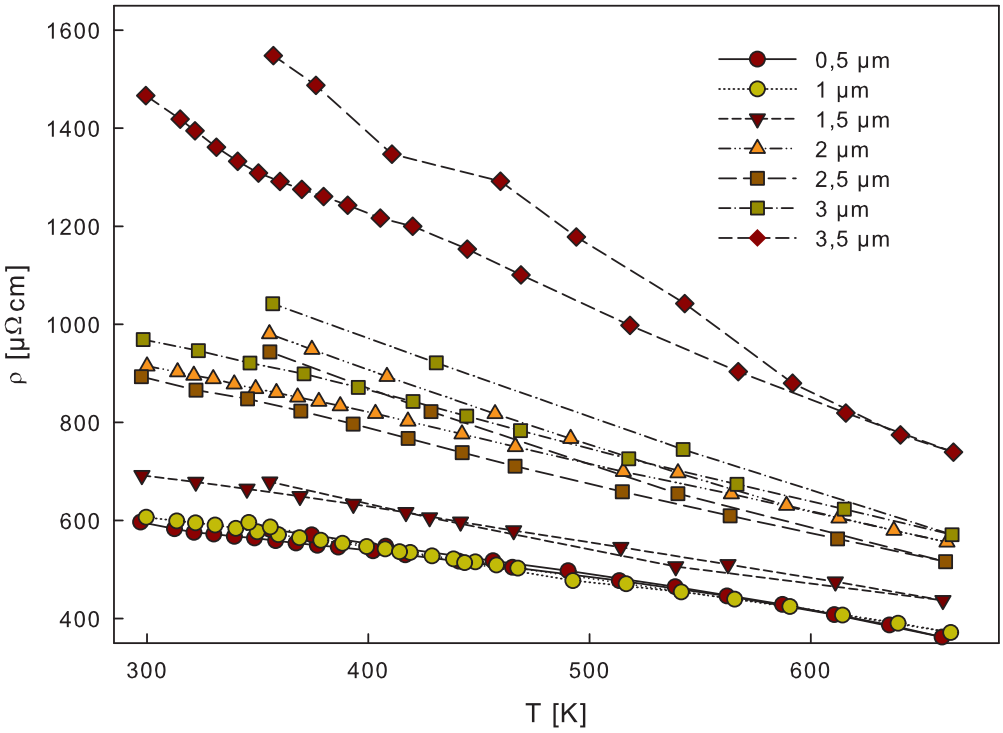


Abbildung 46: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ρ von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, zweites Target

Aus dem zweiten geschmolzenen Target wurde eine Serie von Schichten mit Dicken von 0,5 µm bis 3,5 µm hergestellt. Hier ist die Dicke mit dem spezifischen Widerstand korreliert, der Widerstand ist aber geringer als beim ersten Target.

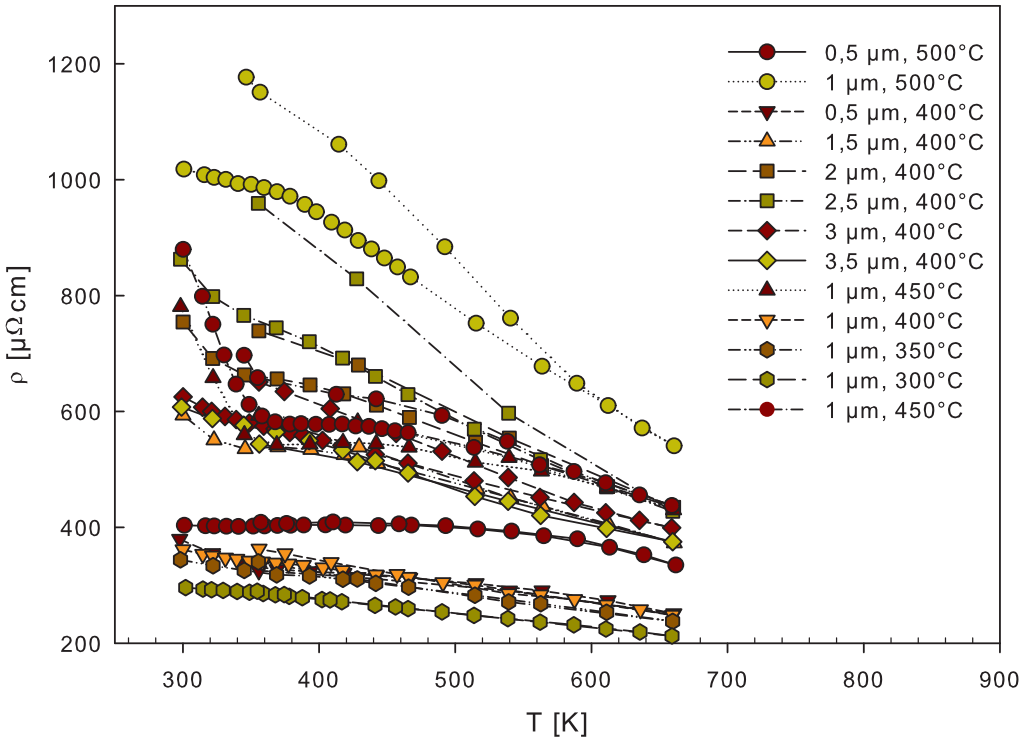


Abbildung 47: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ρ von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, drittes Target

Beim dritten Target, dessen Schichten besonders gute thermoelektrische Werte aufwiesen, wurden neben unterschiedlichen Dicken auch unterschiedliche Temperaturen der Wärmebehandlung getestet. Die Zeit der Schichten im Ofen blieb weiterhin konstant eine Woche. Bei den bei 400 °C getemperten Schichten wurde wiederum beobachtet, dass die Widerstände mit steigender Dicke anstiegen, aber mit unter 1000 µΩcm niedriger blieben als bei den Proben, die mit 400 °C behandelt wurden.

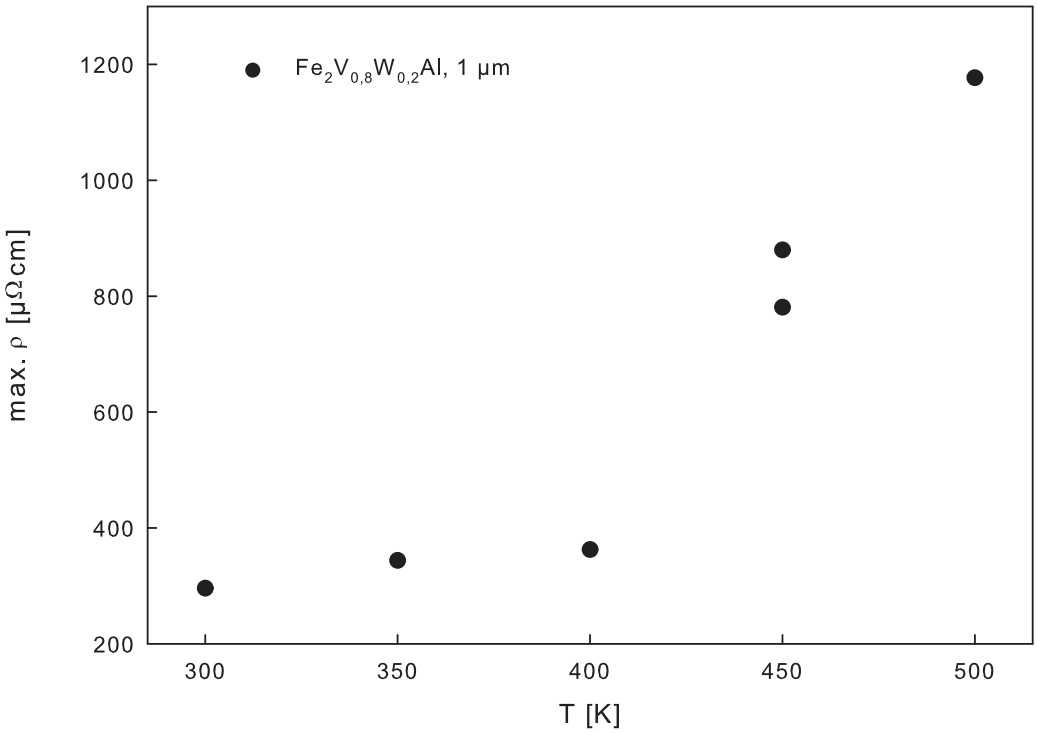


Abbildung 48: Maximale spezifische Widerstände der $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, drittes Target als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur

Die spezifischen Widerstände waren bei den wärmebehandelten Schichten höher, je höher die Temperaturen waren, bei denen die Wärmebehandlung stattgefunden hatte.

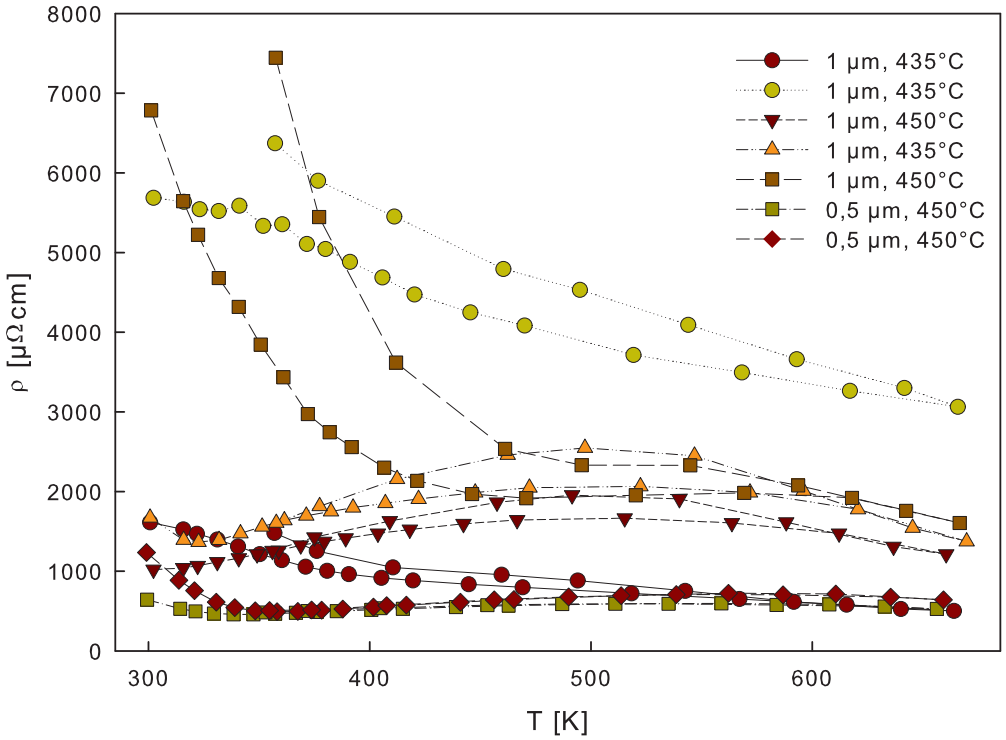


Abbildung 49: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ρ von wärmebehandelten $Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$-Schichten

Bei den mit Chrom dotierten Proben stiegen die spezifischen Widerstände mit der Schichtdicke bis etwa 2,5 µm, um dann bei noch dickeren Schichten wieder zu sinken.

5.4 Seebeck-Koeffizient

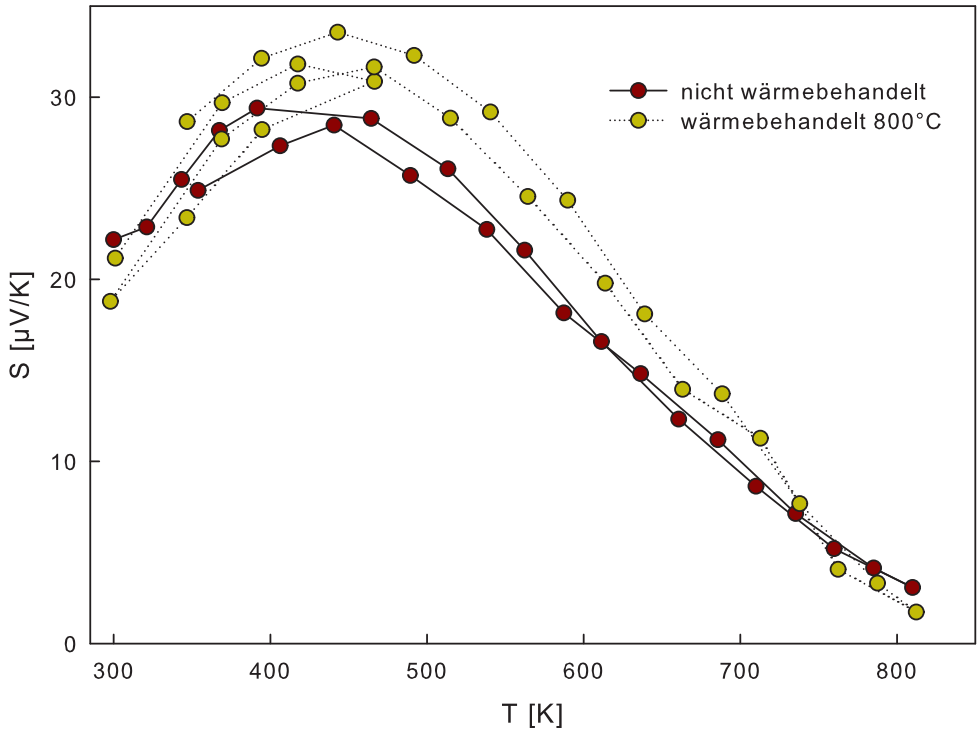


Abbildung 50: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten S von wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Stäbchen

Die Seebeck-Koeffizienten des Bulkmaterials wurden ebenfalls in der ULVAC-Anlage gemessen. Die Wärmebehandlung bei 800°C veränderte die Werte kaum.

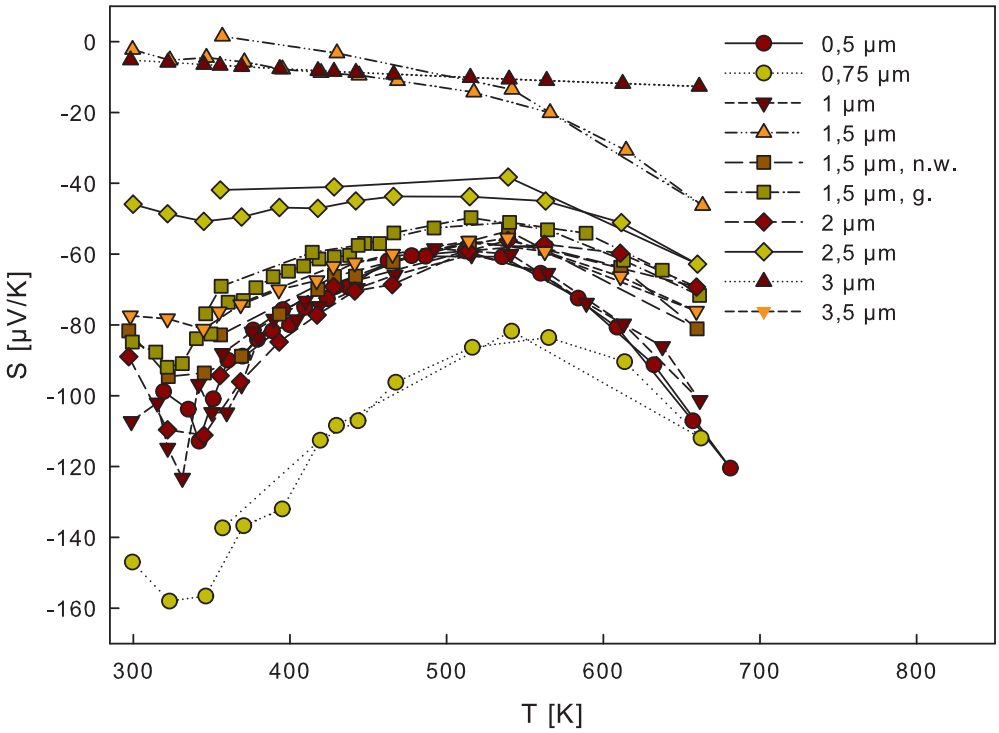


Abbildung 51: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten S von wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$-Schichten, n.w.=nicht wärmebehandelt, g.=glatt

Die $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$-Schichten wurden in der ULVAC-Anlage in verschiedenen Dicken gemessen. Der Seebeck-Koeffizient wies hierbei bei den dünneren Schichten die stärksten negativen Werte auf.

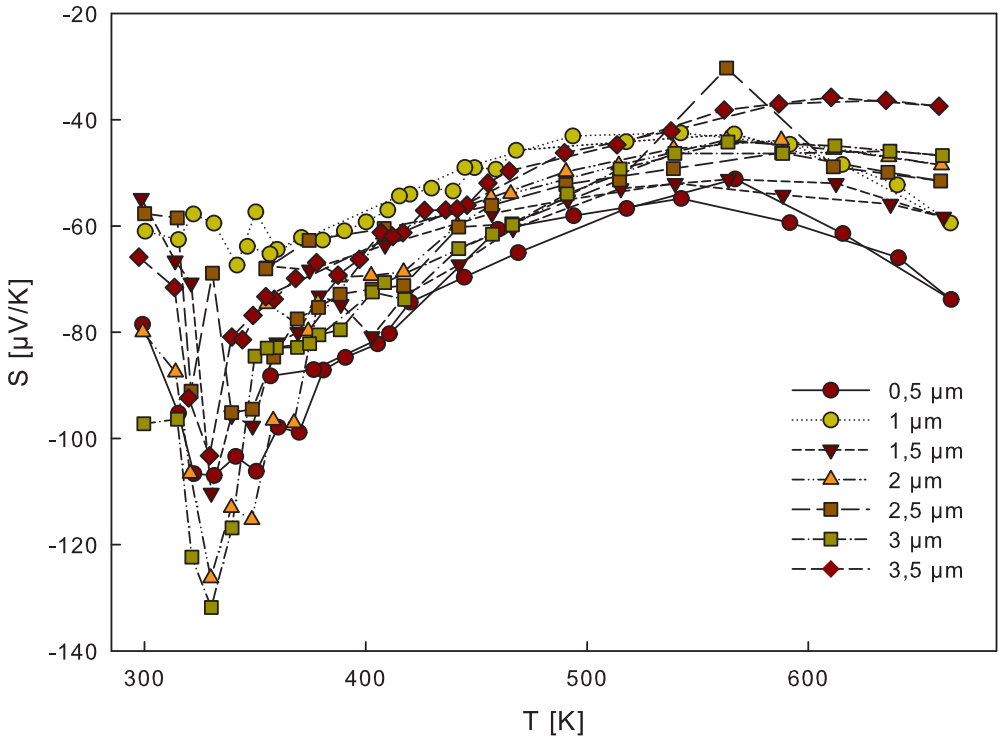


Abbildung 52: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten S von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, erstes Target

Alle Schichten aus dem ersten Target hatten einen negativen Seebeck-Koeffizienten, wie für die Zusammensetzung des Targets erwartet wurde, mit einem Minimum zwischen 300 und 350 °C.

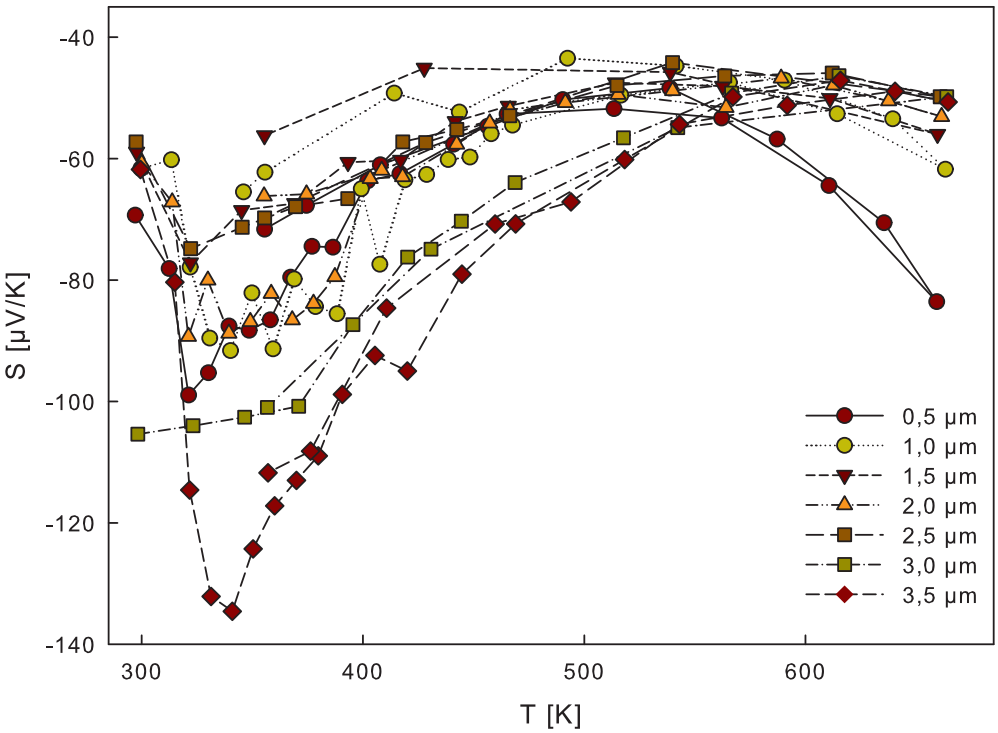


Abbildung 53: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten S von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, zweites Target

Die Schichten aus dem zweiten Target wiesen alle negative Seebeck-Koeffizienten auf. Die dickste Schicht hatte hierbei ein Minimum von -140 µV/K, während alle Schichten ein Maximum von etwa 0,40 µV/K hatten.

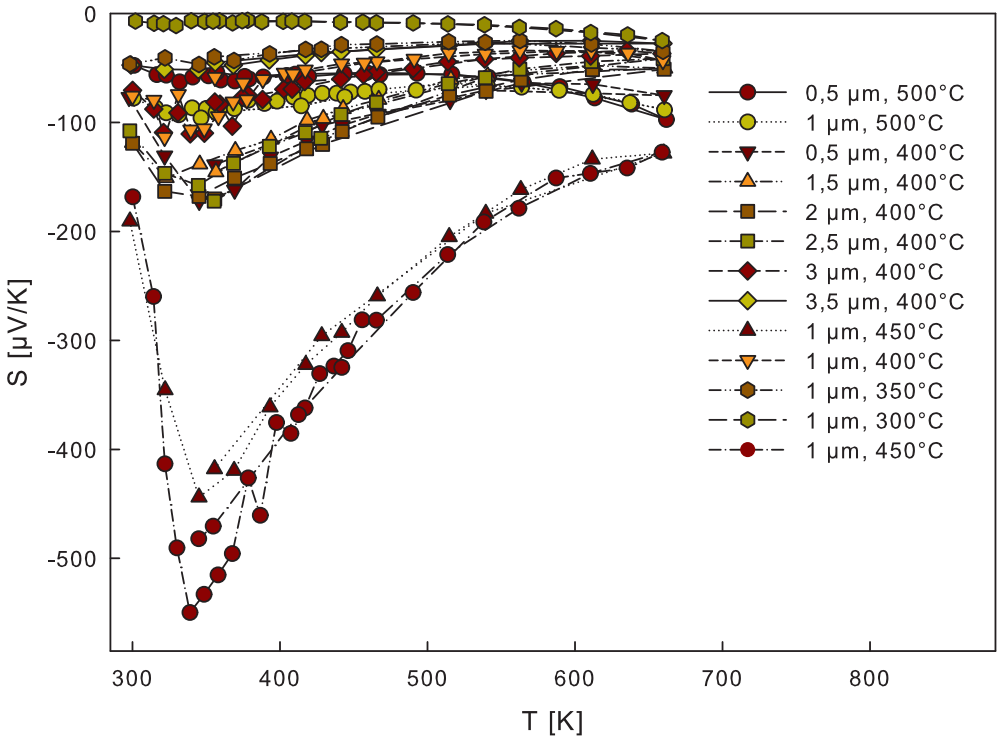


Abbildung 54: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten S von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, drittes Target

Auch die Schichten aus dem dritten Target zeigten negative Werte der Seebeck-Koeffizienten. Besonders hohe negative Werte gab es bei den beiden Schichten, die bei 450 °C wärmebehandelt wurden.

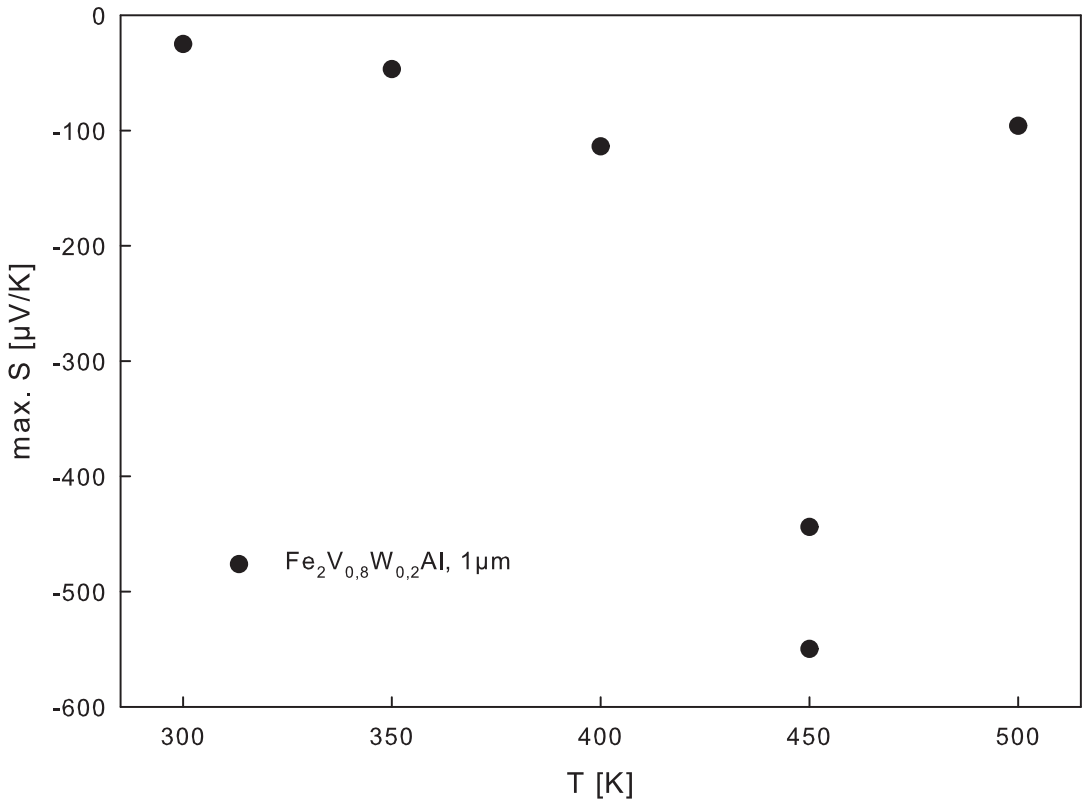


Abbildung 55: Extremwerte der Seebeck-Koeffizienten S der $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, drittes Target als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur

Wenn die Extremwerte des Seebeck-Koeffizienten der ein Mikrometer dicken Schichten als Funktion der Temperatur aufgetragen werden, mit der sie wärmebehandelt wurden, sieht man deutlich, dass die Wärmebehandlung bei 450 °C zu den höchsten negativen Seebeck-Koeffizienten führt.

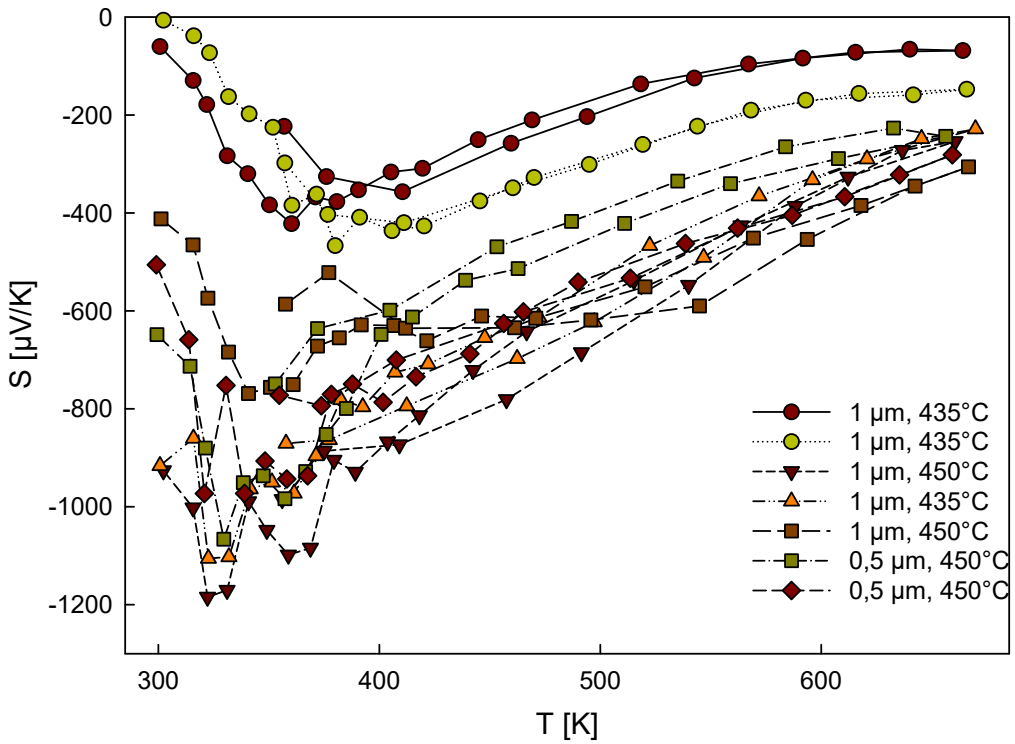


Abbildung 56: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten S von wärmebehandelten $Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$-Schichten

Die mit Chrom dotierten Schichten wurden bei verschiedene Temperaturen wärmebehandelt. Es zeigt sich wieder bei allen Messungen ein Maximum des negativen Seebeck-Koeffizienten bei Messtemperaturen von 300 bis 400 K.

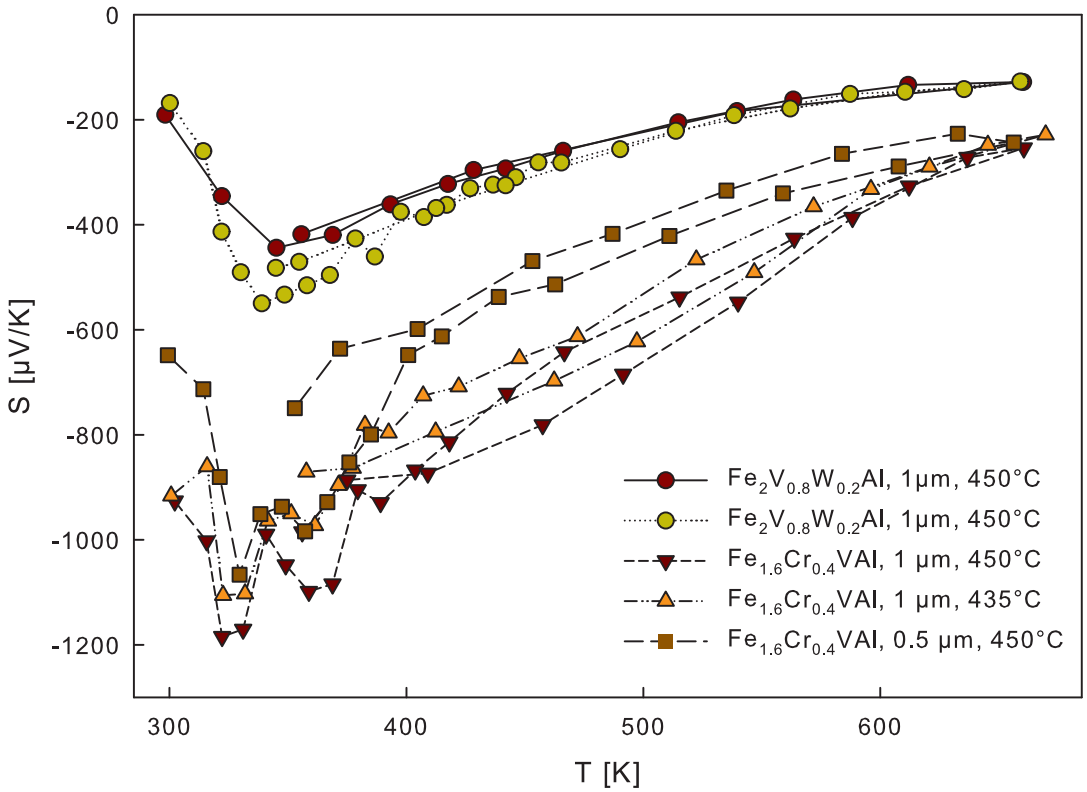


Abbildung 57: Schichten (Zusammensetzung, Dicke, Temperatur der Wärmebehandlung) mit den höchsten Seebeck-Koeffizienten als Funktion der Messtemperatur

Dieses Diagramm zeigt die Schichten mit besonders hohen negativen Seebeck-Koeffizienten. $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten haben Höchstwerte von -500 bis -600 µV/K, $Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$ sogar bis zu $-1200\,\mu V/K$. Diese Werte treten bei einer Messtemperatur von etwa 330 K auf.

5.5 Power-Faktor

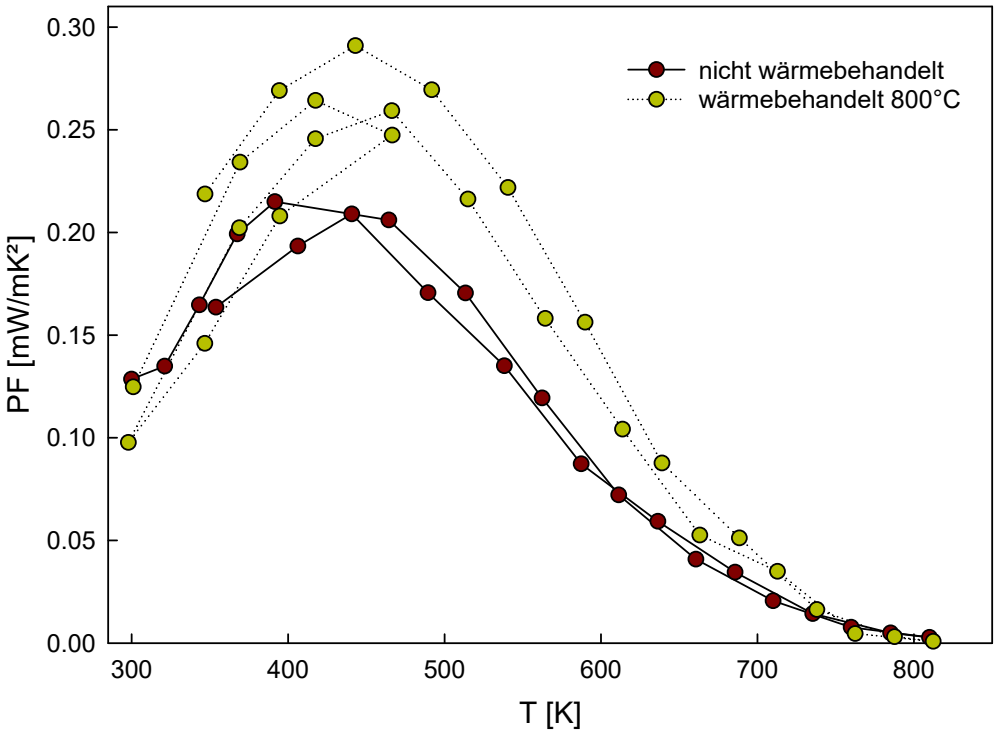


Abbildung 58: Temperaturabhängigkeit der Power-Faktoren von wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Stäbchen

Aus den in der ULVAC gemessenen Daten des spezifischen Widerstands und Seebeck-Koeffizienten lässt sich der Power-Faktor berechnen. Das Bulkmaterial hat einen niedrigen Power-Faktor, der bei der wärmebehandelten Probe für hohe Messtemperaturen etwas ansteigt auf 0,3 mW/mK^2

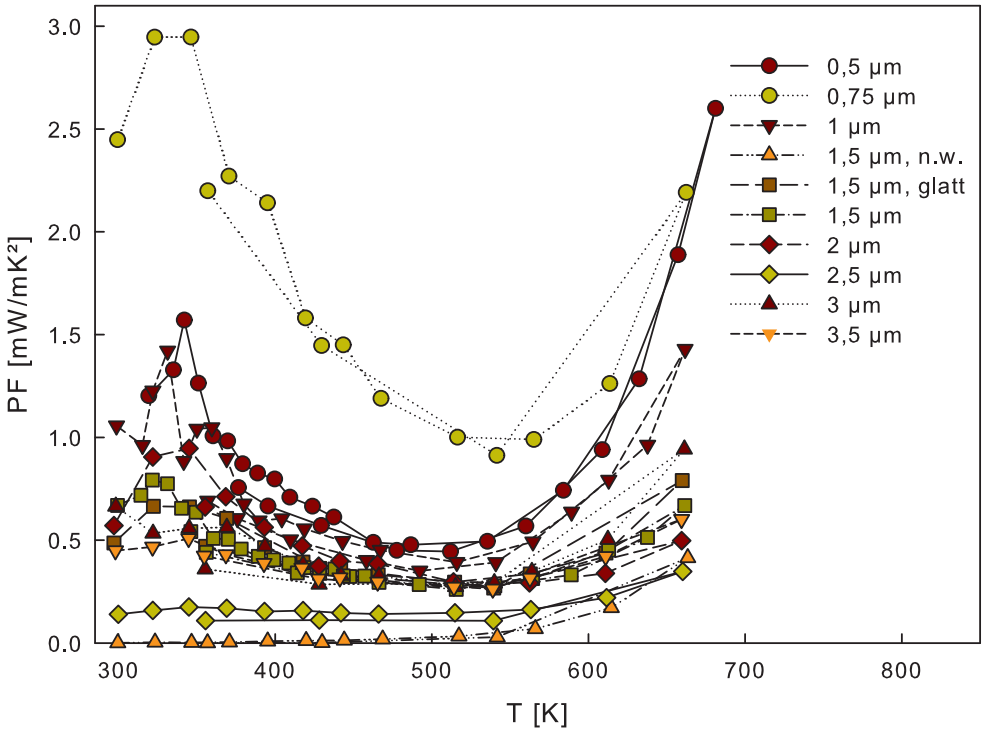


Abbildung 59: Temperaturabhängigkeit der Power-Faktoren von wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$-Schichten, n.w.=nicht wärmebehandelt, g.=glatt

Die $Fe_{1,8}Co_{0,2}VAl$-Schichten wurden in verschiedenen Dicken gemessen. Maxima traten bei etwa 350 K auf, besonders ausgeprägt waren diese bei der 0,75 µm dicken Schicht mit 3 mW/mK^2, und bei 0,5 µm und 1 µm Dicke immerhin mit 1,5 mW/mK^2.

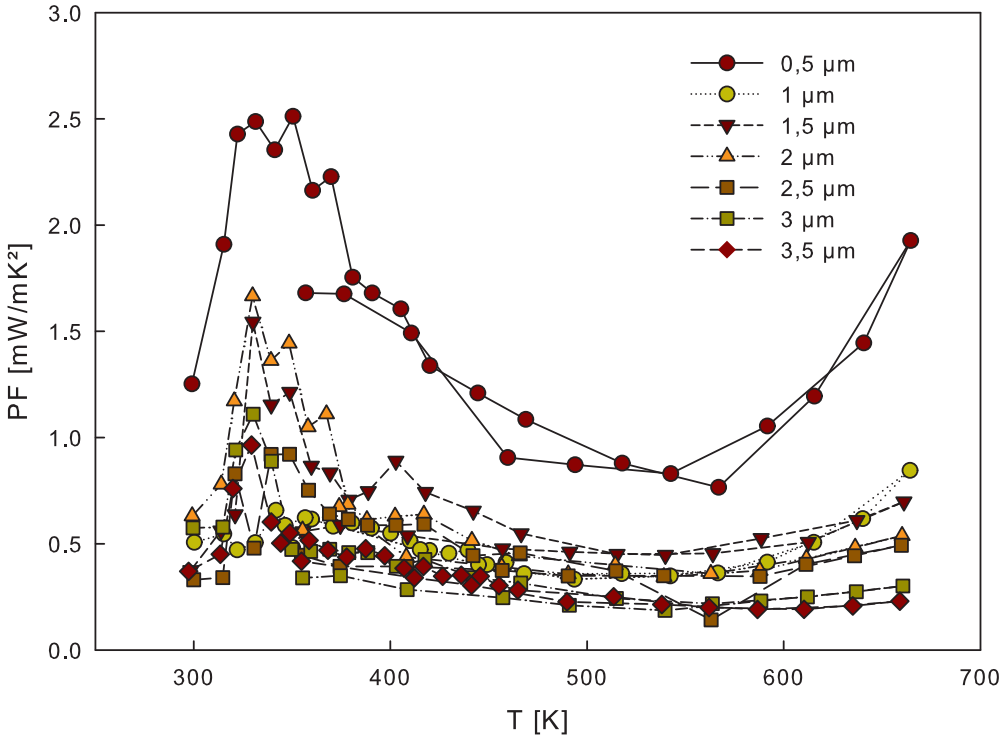


Abbildung 60: Temperaturabhängigkeit der Power-Faktoren von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, erstes Target

Die Maxima der Power-Faktoren der Schichten aus dem ersten Target blieben alle im einstelligen Bereich, wobei die höchsten Werte (2,5 µm) bei einer Schichtdicke von einem halben Mikrometer erzielt wurden.

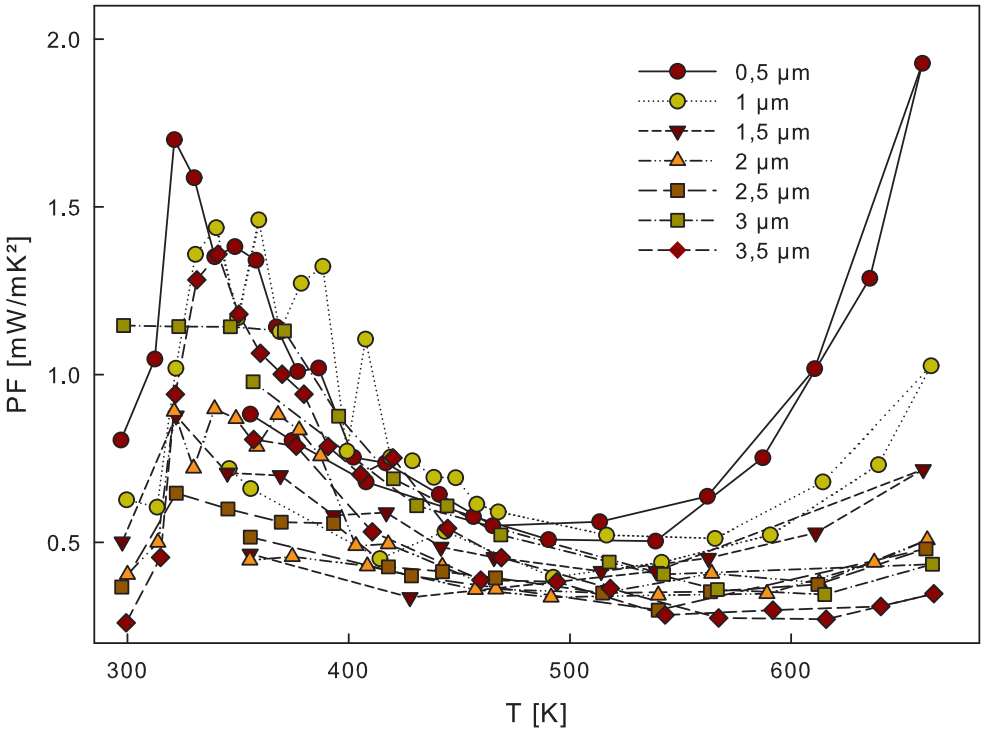


Abbildung 61: Temperaturabhängigkeit der Power-Faktoren von wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, zweites Target

Bei den Schichten aus dem zweiten Target blieben die Power-Faktoren unter $2\,mW/mK^2$. Die höchsten Werte wurden auch hier bei den dünnsten Schichten erreicht.

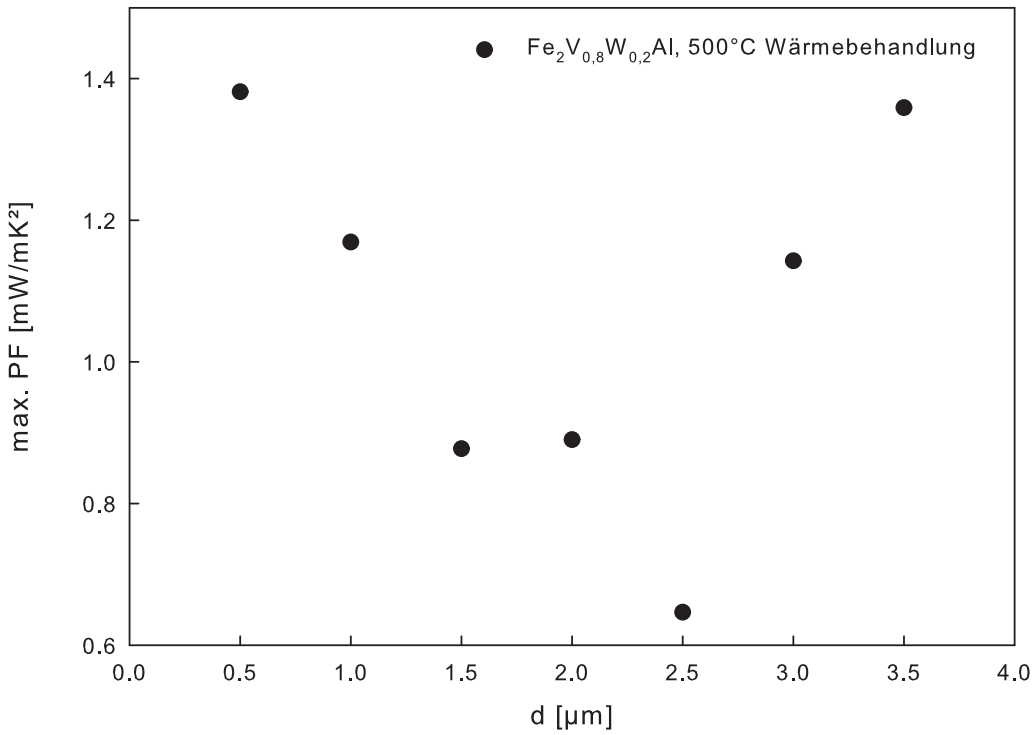


Abbildung 62: Maximale Power-Faktoren der $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, zweites Target als Funktion der Dicke

Wenn die Höchstwerte der Power-Faktoren in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen wurden, zeigten sich die größten Maxima bei den dünnsten und dicksten Schichten, wobei die Werte dazwischen abfielen.

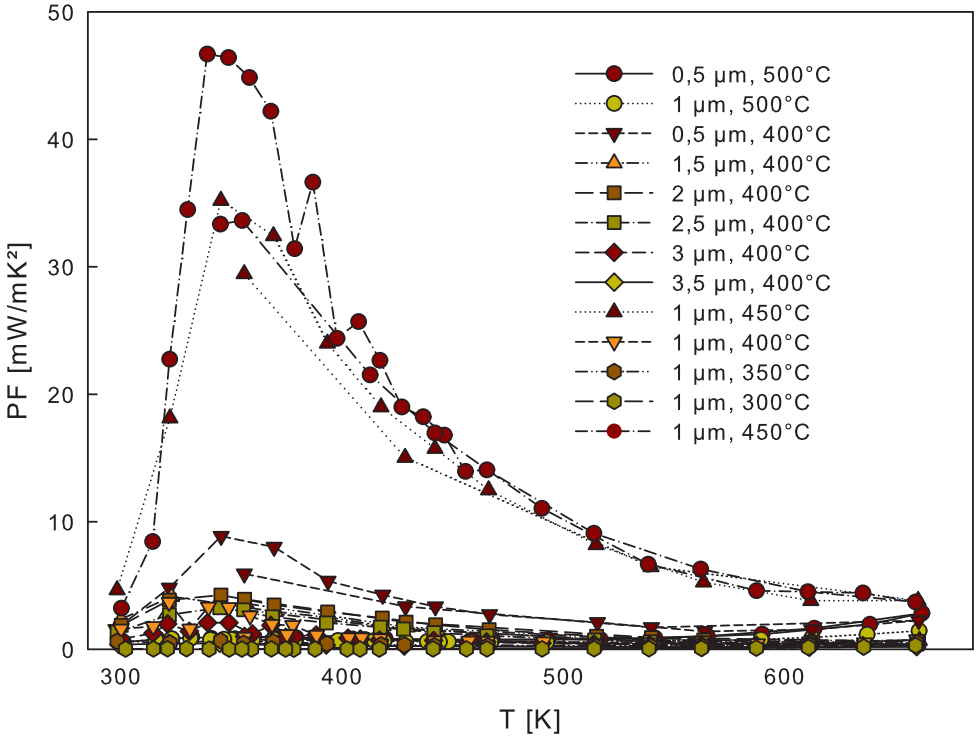


Abbildung 63: Temperaturabhängigkeit der Power-Faktoren von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, drittes Target

Die meisten Schichten aus dem dritten Target hatten ebenfalls Power-Faktoren im einstelligen Bereich. Besonders große Werte ließen sich bei der 0,5 µm dicken Schicht, die bei 500 °C wärmebehandelt wurde mit 50 mW/mK^2, und der 1 µm dicke Schicht, die bei 450 °C wärmebehandelt wurde, mit 35 mW/mK^2 messen.

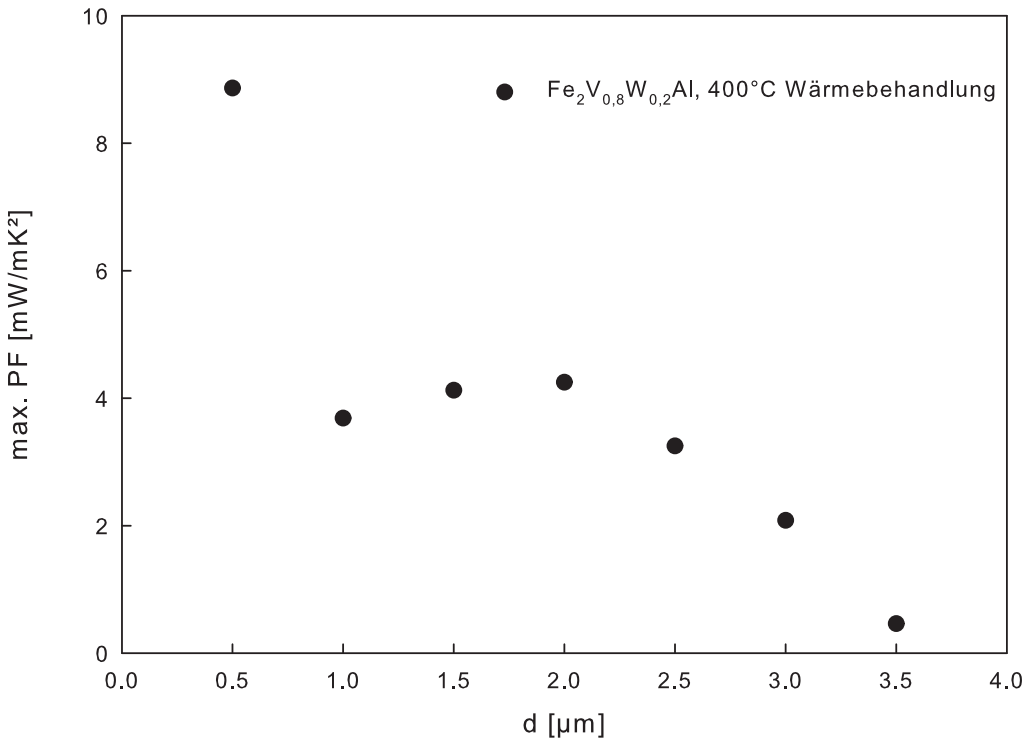


Abbildung 64: Temperaturabhängigkeit der Power-Faktoren von wärmebehandelten $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, drittes Target als Funktion der Dicke

Die Power-Faktoren der Schichten, die bei 400 °C wärmebehandelt wurden, sind als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Die einen halben Mikrometer dicke Schicht hatte einen besonders hohen Power-Faktor, bei steigender Dicke nahm dieser ab.

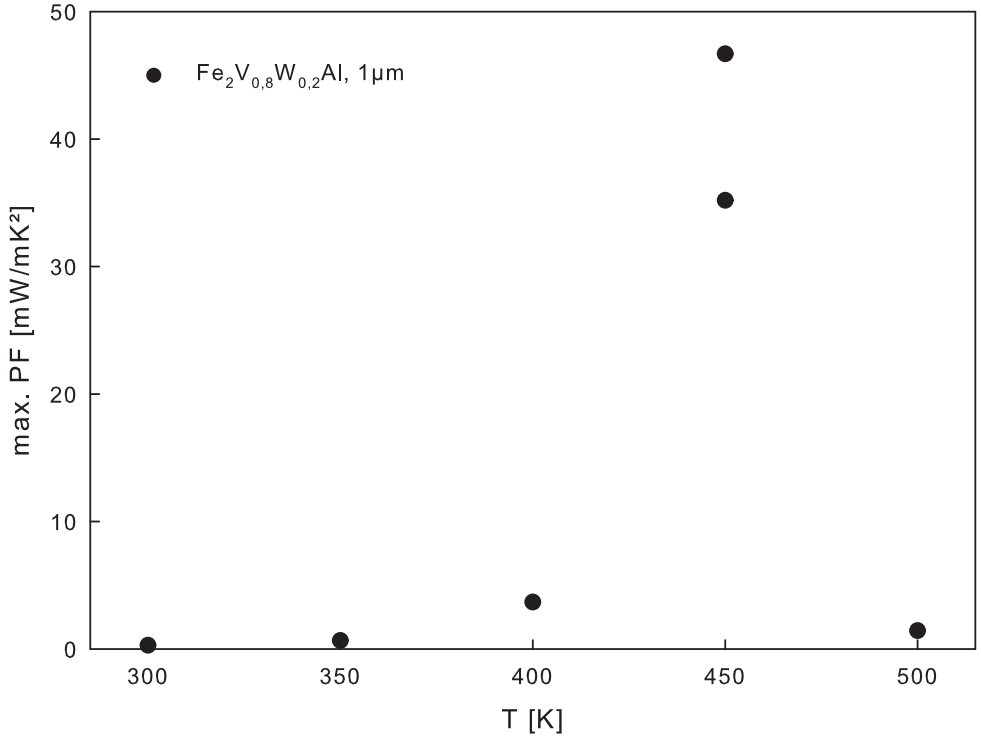


Abbildung 65: Maximale Power-Faktoren der $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$-Schichten, drittes Target als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur

Proben mit Schichten, die einen Mikrometer Dicke aufwiesen, wurden bei Temperaturen zwischen 350 und 500 °C in 50 °C Schritten wärmebehandelt. Das Maximum für den Power-Faktor ergab sich bei 450 °C.

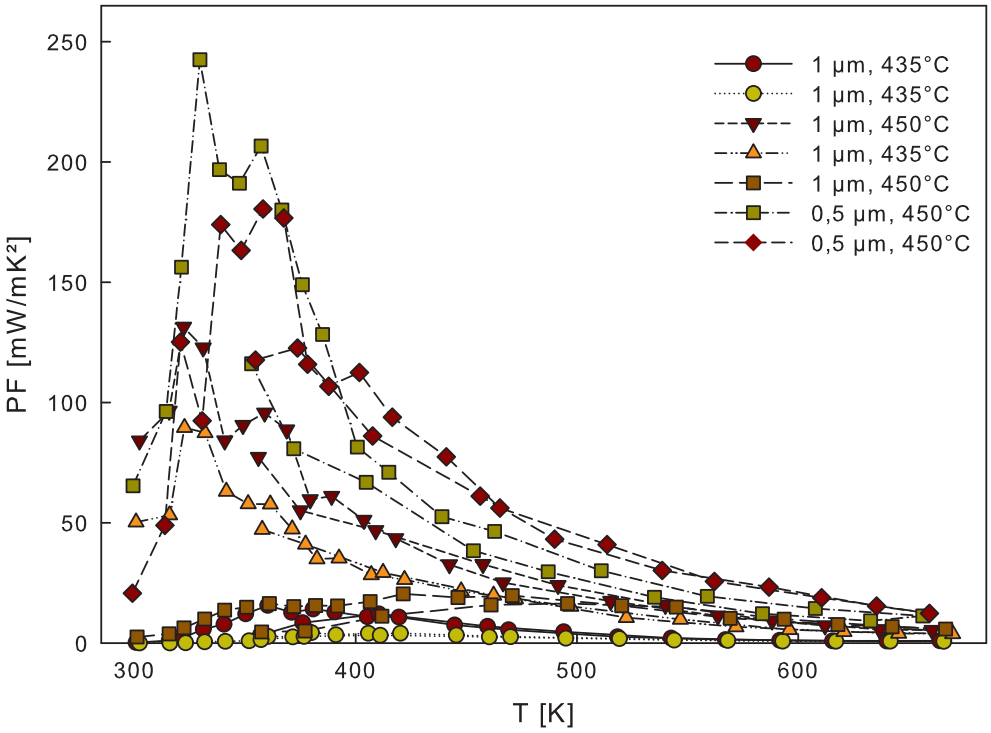


Abbildung 66: Temperaturabhängigkeit der Power-Faktoren von wärmebehandelten $Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$-Schichten

Bei den Schichten aus $Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$ wurden sehr hohe Power-Faktoren gemessen. Die Maxima lagen wieder bei 350 K. Bei den beiden 0,5 µm dicken Schickten wurden die höchsten Werte erzielt, mit bis zu 250 mW/mK^2, aber auch bei einer ein Mikrometer dicken Schicht wurde ein Power-Faktor von über 100 mW/mK^2 gemessen.

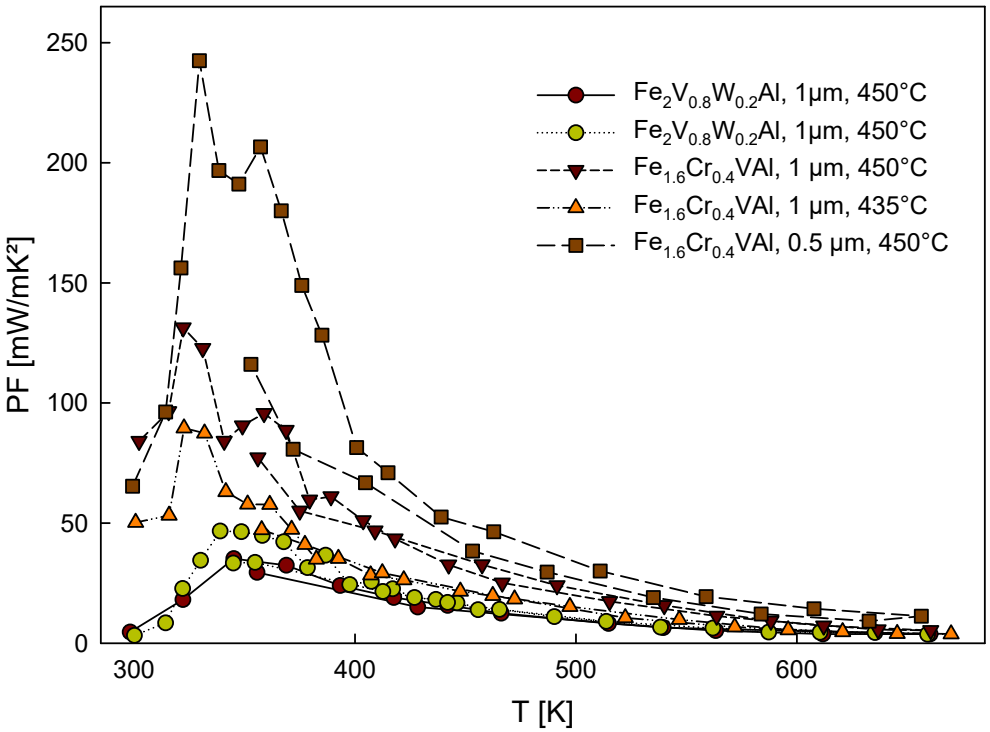


Abbildung 67: Schichten (Zusammensetzung, Dicke, Temperatur der Wärmebehandlung) mit den höchsten Power-Faktoren als Funktion der Messtemperatur

Hier sind die Schichten aufgezeichnet, die bereits die besten Seebeck-Koeffizienten ergaben. Der maximale Power-Faktor tritt bei Messtemperaturen im selben Bereich auf wie die maximalen Seebeck-Koeffizienten. Die Höchstwerte liegen für $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$ bei bis zu $50\,mW/mK^2$, bei den $Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$-Schichten noch höher bei einem Maximum von $250\,mW/mK^2$ für die $0.5\,\mu m$ dicke Schicht.

6 Diskussion und Schlussfolgerungen

Für die Messung des Magnetowiderstands und des Hall-Koeffizienten wurde ein Probenstab gebaut und ein Durchflusskryostat in Betrieb genommen. Messungen des Magnetowiderstands sind bereits möglich, für die Hall-Koeffizienten-Messung sind noch Modifikationen nötig. Die Temperatur im Kryostaten kann bis etwa 10 K stabil eingestellt werden. Um tiefere Temperaturen besser stabilisieren zu können, könnte es hilfreich sein, den vorhandenen Durchflussregler gegen einen für Helium auszutauschen, um kleinere Änderungen der Durchflussrate besser einstellen zu können.
Während die ersten Schichten noch niedrige Power-Faktoren aufwiesen, konnten schließlich durch Verbesserung des Schmelzvorgangs und Anpassung der Schichtdicke sowie der Temperatur der Wärmebehandlung sehr hohe Power-Faktoren erzielt werden, wie sie für thermoelektrische Elemente benötigt werden. Sowohl bei $Fe_2V_{0,8}W_{0,2}Al$ als auch bei $Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAl$ konnten die besten Eigenschaften bei Schichtdicken zwischen 0,5 und 1 µm und bei einer Woche Wärmebehandlung mit 450 °C erreicht werden. Um diese Werte unabhängig zu überprüfen, wurden Proben an ein weiteres Labor zur Messung des Widerstands und Seebeck-Koeffizienten geschickt.
Außerdem sollte auch die thermische Leitfähigkeit von dünnen Schichten dieser Materialien untersucht werden. Da die Messung nicht auf dem unpolierten Silizium-Substrat erfolgen konnte, muss die Haftung der Schichten auf glattem Untergrund weiter verbessert werden. Die Behandlung mittels Ionenätzen konnte hier nicht genügend Haftfestigkeit erzielen. Möglicherweise ist das Aufbringen einer haftvermittelnden Schicht auf das Substrat notwendig.
Nach Fertigstellung dieser Diplomarbeit wurden durch Transportmessungen in der Arbeitsgruppe von Prof. T. Mori (Tsuka, Japan) die hier gemessenen Ergebnisse bestätigt. Zusätzlich wurde an einigen Proben die thermische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur bestimmt. Sie liegt im Bereich von etwa 1-3 W/mK. Daraus kann ein ZT-Wert in der Größenordnung von 10 und darüber ermittelt werden. Diese Werte liegen jenseits aller in der Literatur bekannten Ergebnisse.
Die gemessenen Seebeck-Koeffizienten und spezifischen Widerstände zeigen bereits, dass die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von Heusler-Verbindungen lohnenswert ist.

Literatur

[1] Heusler, Friedrich: *Über magnetische Manganlegierungen.* Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Seite 219ff., 1903.

[2] Pöttgen, Rainer und Dirk Johrendt: *Intermetallics: synthesis, structure, function.* De Gruyter, Berlin, 2014.

[3] Graf, T., S. S. P. Parkin und C. Felser: *Heusler Compounds - A Material Class With Exceptional Properties.* IEEE Transactions on Magnetics, 47(2):367–373, Feb 2011.

[4] Kassing, Rainer [Hrsg.], Stefan Blügel, Ludwig [Begründer des Werks] Bergmann und Clemens Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik.* de Gruyter, Berlin [u.a.], 2., überarb. Auflage.

[5] Goldsmid, H. Julian: *Introduction to Thermoelectricity.* Nummer 121 in *Springer Series in Materials Science.* Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.

[6] Ahcroft, Neil W. und David N. Mermin: *Festkörperphysik.* Oldenbourg Verlag, München, 4. Auflage, 2013.

[7] Kittel, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik.* Oldenbourg Verlag, München, Wien, 14. Auflage, 2006.

[8] Gross, Rudolf und Achim Marx: *Festkörperphysik.* de Gruyter, Berlin, Boston, 2., akt. Auflage, 2014.

[9] Pauw, Leo J. van der: *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape.* Philips Research Reports, 13(1):1–9, 1958.

[10] Frey, Hartmut: *6 - Cathode Sputtering.* In: Frey, Hartmut und Hamid R. Khan (Herausgeber): *Handbook of Thin-Film Technology*, Seiten 133–165. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.

[11] Bergauer, Anton und Christoph Eisenmenger-Sittner: *Technologie Dünner Schichten, Physik Dünner Schichten.* Vorlesungsskript, Wien, 2014.

[12] Mattox, Donald M.: *6 - Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering).* In: Mattox, Donald M. (Herausgeber): *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Seiten 343 – 405. William Andrew Publishing, Westwood, NJ, 1998.

[13] Mattox, Donald M.: *3 - The Low-Pressure Gas and Vacuum Processing Environment.* In: Mattox, Donald M. (Herausgeber): *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Seiten 127 – 236. William Andrew Publishing, Westwood, NJ, 1998.

[14] Wasa, Kiyotaka: *3 - Sputtering Systems.* In: Wasa, Kiyotaka, Isaku Kanno und Hidetoshi Kotera (Herausgeber): *Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)*, Seiten 77 – 139. William Andrew Publishing, Oxford, Second Edition Auflage, 2012.

[15] Wasa, Kiyotaka: *2 - Sputtering Phenomena.* In: Wasa, Kiyotaka, Isaku Kanno und Hidetoshi Kotera (Herausgeber): *Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)*, Seiten 41 – 75. William Andrew Publishing, Oxford, Second Edition Auflage, 2012.

[16] Vollnhofer, Wolfgang: *Development of wear resistant coatings based on complex metallic alloys for functional application.* Dissertation, Technische Universität Wien, 2012.

[17] Frey, Hartmut und T. Helmut: *12 - Measurements of Thin Layers After The Coating Process.* In: Frey, Hartmut und Hamid R. Khan (Herausgeber): *Handbook of Thin-Film Technology*, Seiten 301–355. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.

[18] *Handbuch für Schwebekörper-Durchflussmesser.* ABB Automation Products GmbH, 2008.

[19] Corning Incorporated: *MACOR - Maschinell bearbeitbare Glaskeramik für Industrieanwendungen.* `http://www.corning.com/media/worldwide/csm/documents/ece8f0b2cadc4d60b2f5b26353ab379c.pdf`, 2012. Aufgerufen am 7.10.2017.

[20] Heinrich, Patrick-René: *Bestimmung der Ladungsträgerdichte in thermoelektrischen Materialien.* Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2012.