

Titandisilizid-Kontakte für hochtemperaturtaugliche thermoelektrische Generatoren

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informatik und Mathematik der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaft (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Fabian Assion, M.Sc.

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Krauter

Tag der mündlichen Prüfung: 07.Juli 2015

Paderborn 2015

Diss. EIM-E/316







I am all with you on this one.

Titanium disilicid contacts for high temperature suitable thermoelectric generators

from Mr. Fabian Assion

The aim of this thesis was to develop a high temperature suitable joining technology for thermoelectric generators (TEG). Therefore, Titanium disilicide (TiSi₂) was chosen as the electrical hot side joining material, tested in detail and successfully introduced into the thermoelectric technology.

Important material properties were analyzed under realistic environmental conditions by using several self-integrated demonstrator-TEGs. The thermal stability of the TiSi₂joint was tested up to 600 °C. The actual temperature limit is located at 800 °C due to oxidation. However the limit can be pushed to 940 °C through additional adjustments. The resistivity of TiSi₂ inside the target application is found to be $40 \,\mu\Omega$ cm. This applies for all three TE materials (FeSi₂, SiGe and silicon) independent of their doping type and for the TEGs out of them. The thermal expansion coefficient of TiSi₂ is located exactly between the promising TE material Mg₂Si and the substrate (Al₂O₃) which makes it an optimal joining material. Contact resistances to various different materials and its diffusion behavior were studied by extensive literature research and several experiments. The contact resistance were rated positively while the diffusion behavior was not critical. Substantial studies were done regarding the fabrication process of TiSi₂. In the end it can be said that with an oxygen-free process the TiSi₂-layer was achieved to a very high quality. An additional protection layer reduced the process requirements significantly and made the process much easier and robust. The integration of demonstrator-TEGs made out of iron disilicid and silicon/germanium showed that the TiSi₂ joining technology can be transferred unrestrictedly to both new materials. Hence it is most likely that this also applies for many more materials. Degradation analyzes using thermal shock testing did not reveal any effects on the TiSi₂-layer which considered the joining technology to be longterm stable. Preliminary investigations proved that thermal spraying is a cost efficient way to deposit TiSi₂. The demonstrator-TEGs confirm that TiSi₂ fulfils all demands placed on a hot side joining technology.

An implemented MATLAB calculation model as well as several FEM simulations lead to a completely novel micro-TEG-design which was theoretically evaluated.

Looking at the theoretical efficiency gain which arises from the change between a current recocommended joining technology and the one proposed here shows the potential of the decribed technology. Thus, making full use of the proposed TiSi₂ technology brings an efficiency gain from presently 9 % to 15 %. Hence, this is an improvement of more than 60 %.

Titandisilizid-Kontakte für hochtemperaturtaugliche thermoelektrische Generatoren

des Herrn Fabian Assion

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer hochtemperaturtauglichen Verbindungstechnik für thermoelektrische Generatoren (TEG). Hierfür wurde Titandisilizid (TiSi₂) als elektrisches Heißseiten-Verbindungsmaterial ausgewählt, detailliert getestet und erfolgreich in der Thermoelektrik eingeführt.

Wichtige Materialeigenschaften sind unter anderem an mehreren eigens integrierten Demonstrator-TEGs unter realistischen Umgebungsbedingungen analysiert worden. Dazu zählt die thermische Stabilität der heißseitigen TiSi₂-Verbindung, welche bis 600°C getestet wurde. Die tatsächliche Temperaturstabilität des Titandisilizids liegt oxidationsbedingt bei 800°C, wobei durch weitere Anpassungen auch 940°C möglich sind. Der spezifische Widerstand von TiSi₂ innerhalb der Zielapplikation beträgt $40\,\mu\Omega$ cm. Dies gilt für die drei jeweils unterschiedlich dotierten TE-Materialien (FeSi₂, SiGe und Silizium) bzw. für die daraus aufgebauten TEGs. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von TiSi2 liegt exakt zwischen dem des vielversprechenden TE-Materials Mg₂Si und des Substrats (Al₂O₃) und stellt damit eine optimale Verbindung zwischen diesen her. Kontaktwiderstände zu unterschiedlichen Materialien und das Diffusionsverhalten von verschiedenen Dotierstoffen sind anhand von umfangreichen Literaturrecherchen und eigenen Tests detailliert belegt und als positiv bzw. unkritisch eingestuft worden. Ausgiebige Testreihen wurden bezüglich der Herstellung von TiSi₂ unternommen, wobei festzuhalten ist, dass bei sauerstofffreier Prozessierung TiSi₂-Schichten mit sehr hoher Qualität erreichbar sind, und dass die Einführung einer Schutzschicht diese Prozessanforderung wiederum deutlich herabsetzt und den Gesamtprozess somit nennenswert vereinfacht und störungsresistent werden lässt. Die Integration der TEG-Demonstratoren aus Eisendisilizid und Silizium/Germanium zeigte, dass sich die TiSi₂-Verbindungstechnik uneingeschränkt auf die neuen Materialien übertragen lässt und somit höchstwahrscheinlich auch auf eine Vielzahl weiterer Materialien anwendbar ist. Degradationsanalysen mit Temperaturschocklagerungen konnten keine relevanten Auswirkungen auf die TiSi₂-Schichten sichtbar machen, weshalb die Verbindungstechnik als langzeitstabil angesehen werden kann. Vorversuche zu thermischen Spritzverfahren belegen, dass sich TiSi₂ damit kosteneffizient abscheiden lässt. Die Demonstrator-TEGs bestätigen somit, dass alle an die heißseitige TiSi₂-Verbindung gestellten Anforderungen erfüllt sind.

Ein implementiertes MATLAB-Berechnungsmodell sowie FEM-Simulationen haben zu einem völlig neuartigen Mikro-TEG-Design geführt, welches simulativ evaluiert wurde.

Ein abschließender Blick auf die theoretische Wirkungsgradsteigerung, welche durch den Wechsel von einer aktuell üblichen Verbindungstechnik zu dem hier dargelegten TiSi $_2$ -Verfahren möglich ist, zeigt das Potential der beschriebenen Entwicklung. So führt die Ausschöpfung der hier vorgeschlagen TiSi $_2$ -Verbindungstechnik zu einer Wirkungsgradsteigerung für thermoelektrische Generatoren von aktuell 9 % auf 15 % und somit zu einer Verbesserung um mehr als 60 %.

DANKSAGUNG

Als erstes möchte ich mich bei den Personen herzlich bedanken, die mich im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter im Fachgebiet Sensorik der Universität Paderborn in der Umsetzung der vorliegenden Arbeit unterstützt und diese überhaupt erst möglich gemacht haben. Daher gilt mein besonderer Dank:

- Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Hilleringmann als Leiter des Fachgebiets für die gute Ausbildung, Einwerbung von Fördermitteln und damit verbundene Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas. Er stellte mir eine umfangreiche Infrastruktur für die Durchführung der Experimente, war stets zu fruchtbaren Diskussionen bereit und neben großen Freiräumen für eigene Ideen gewährte er mir mehrfach die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen zu präsentieren.
- Prof. Dr.-Ing. habil. Stefan Krauter, Leiter des Fachgebiets für elektrische Energietechnik und nachhaltige Energiekonzepte der Universität Paderborn, für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Meinen aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen Sabine Schleghuber, Werner Büttner, Dipl.-Ing. Thomas Hett, Dipl.-Ing. André Kleine, M.Sc. Thorsten Meyers, Dipl.-Ing. Dmitry Petrov, Dipl.-Ing. Marcel Schönhoff, M.Sc. Fábio Fedrizzi Vidor, Dr.-Ing. Benjamin Ohms, M.Sc. Jumir Vieira De Carvalho, Dr.-Ing. Siegbert Drüe, Dr.-Ing. Torsten Frers, Dipl.-Wirt.-Ing. Sebastian Meyer zu Hoberge, M.Sc. Sandro César Silveira Jucá, Thomas Markwica und Dr.-Ing. Karsten Wolff, welche mir alle vielfältig mit Rat und Tat zur Seite standen.

• Den aktuellen Azubis Jana Rot und Sebastian Lappe sowie den bereits fertigen Mikrotechnologen Michael Knüpfer, Wiebke Hartmann, Andreas Brinkschröder und Bianca Grujic, die mir bei der Probenpräparation halfen.

- Externen Mitarbeitern, wie Dipl.-Ing. Volker Geneiß, Dr.-Ing. Christoph Fischer und B.Sc. Alexander Kokel (Fraunhofer ENAS-ASE) für die Unterstützung und die durchgeführten FEM-Simulationen; Dr.-Ing. Christian Kunze und M.Sc. Boray Torun (UPB, Fachgebiet TMC) für die Durchführung und die Hilfe bei der Interpretation von XPS-Analysen; Dipl.-Chem.Ing. Nadine Buitkamp (UPB, Fachgebiet CTB) für die Durchführung von ortsaufgelösten EDX-Messungen; M.Sc. Katharina Brassat (UPB, AG Lindner) für ein Journal-Cover-Paper; Dr.-Ing. Johannes de Boor (DLR, Institut für Werkstoff-Forschung, Köln) für die Bereitstellung von Mg2Si-Proben auch wenn sie nicht mehr in diese Arbeit eingeflossen sind; M.Eng. Maria Nölle Barbosa (Fraunhofer IWS Abteilung Thermisches Spritzen, Dresden) für die Herstellung der APS-gespritzten TiSi2-Proben; M.Sc. Michael Rüsing und B.Sc. Peter Mackwitz (UPB, AG Zrenner) für die Aufnahme von RAMAN-Spektren.
- Den eifrige Studenten, die ihr mich mit euren Arbeiten unterstützt habt: B.Sc. Andreas Engelbrecht, M.Sc. Lukas Drude, Dipl.-Ing. Marcel Schönhoff, Dipl.-Ing. Thomas Ruschemeier, M.Sc. Christian Lehde, M.Sc. Christian Drüke, B.Sc. Ibrahim Ilik, B.Sc. Richard Pahl, B.Sc. Sören Hanke, B.Sc. Florian Hemmelgarn, B.Sc. Axel Balke, B.Sc. Benedikt Bölte, B.Sc. Anastasius Getsopulos, B.Sc. Bernd Rother und M.Sc. Philipp Rathmann.
- Für die gewissenhafte Durchsicht und hilfreiche Anmerkungen von Dipl.-Ing. Marcel Schönhoff, meinem Vater Dr. Joachim Assion und meiner Frau, Verena.
- Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, welches im Rahmen des Thermopower-Programms das Projekt HOTGAMS (03X3547A) und somit auch meine Arbeit finanziert hat. Und der Firma Ferro Corporation, für die kostenlose Bereitstellung von Verbindungskeramiken und der Firma GTV Verschleißschutz mbH, welche die ersten thermischen Spritzversuche für mich durchführte.
- Und zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie und meinen Freunden für das entgegengebrachte Verständnis ("Ab jetzt nehme ich mir wieder Zeit für euch, versprochen!") und die trotzdem immerwährende Unterstützung bedanken. Insbesondere danke ich meinen Eltern für ihre Liebe, den starken Rückhalt und ihr Engagement, mir so vieles zu ermöglichen. Und letztlich meiner Frau Verena für einfach ALLES.

_____INHALTSVERZEICHNIS

Αŀ	ostrac	t	Ш						
	Kurz	zzusammenfassung	IV						
Da	anksagung nhaltsverzeichnis Einleitung								
In	haltsv	verzeichnis	VII						
1.	Einle	eitung	9						
	1.1.	Zielsetzung	14						
	1.2.	Gliederung	15						
2.	Grui	ndlagen	17						
	2.1.	Thermoelektrizität	17						
	2.2.	Standard TEG-Aufbau	23						
	2.3.	Stand der Technik	26						
	2.4.	Verbindungsmaterialwahl	36						
3.	Tita	ndisilizid	39						
	3.1.	Thermische Eigenschaften	40						
	3.2.	Elektrische Eigenschaften	46						
	3.3.	Diffusion	50						
	3.4.	Herstellung	53						
	3.5.	$TiSi_2$ in der Anwendung	68						

4.	Silizium-TEG				
	4.1.	Variante A	72		
	4.2.	Variante B	76		
		4.2.1. Charakterisierung und Optimierung	85		
		4.2.2. Degradationsanalyse	92		
5.	Mod	dellierung	97		
	5.1.	MATLAB Modell	97		
	5.2.	FE-Modell von ANSYS und CST	105		
	5.3.	Planar-Mikro-TEG	111		
6.	TEG	Ss mit weiteren TE-Materialien	117		
	6.1.	Aufbau und Integration	117		
		6.1.1. Weitere Bondverfahren	118		
		6.1.2. Kontaktierung	122		
	6.2.	Kaltseitensubstrat	125		
		6.2.1. Eloxal- und Galvanik-Verfahren	128		
	6.3.	Heißseitensubstrat	132		
		6.3.1. AlN-Abscheidung	133		
	6.4.	Charakterisierung	134		
		6.4.1. Degradation	139		
7.	Zur	industrietauglichen Verfahrenstechnik	143		
	7.1.	Thermisches Spritzen	143		
	7.2.	Vergleich HVOF und APS	147		
8.	Zusa	ammenfassung	153		
Lit	eratı	urverzeichnis	157		
Fo	rmelz	zeichen und Abkürzungen	185		
Δn	hang	,	191		
~1	A.	Susätzliche Tabellen, Abbildungen und Diagramme			
	В.	Material- und Geometriedaten zu Simulationen und Berechnungen			
Pu	ıhlika	tionsliste	199		

KAPITEL 1	
1	
	EINLEITUNG

Abgase von Verbrennungsprozessen, wie sie bis heute beispielsweise nahezu jedes Automobil ausstößt, sind unerwünschte Begleiterscheinungen unserer modernen und energiehungrigen Welt. Sie enthalten einerseits umweltschädigende Stoffe, die es ohne Frage zu reduzieren gilt, aber andererseits eine bisher an vielen Stellen völlig ungenutzte Ressource - die darin zurückgebliebene Abwärme.

Nach Schätzungen des *U.S. Department of Energy* belief sich im Jahre 2010 die allein in den Vereinigten Staaten von Amerika verlorene Energiemenge durch Industrieabwärme auf 7,4 EJ (2 Billionen kWh) [Adm10]. Das übersteigt die jährliche Bruttoleistung aller in Europa aktiven Atomkraftwerke [Umw15]. Trotz großer Anstrengungen, den von uns allen nachgefragten Energiebedarf ressourcenschonender und umweltfreundlicher bereitzustellen, zeigen aktuelle Hochrechnungen zum Verbrauch von flüssigen Treibstoffen, z.B. Rohöl, einen weiterhin streng monotonen Anstieg (vgl. Abbildung 1.1). Auch der Fahrzeugfundus in Deutschland hat im Jahre 2014 mit insgesamt 61,5 Millionen Einheiten einen neuen Höchststand erreicht. Dieser nahm innerhalb eines Jahres um rund 700.000 Fahrzeuge zu. Die Fahrzeugdichte liegt zur Zeit bei 658 Kraftfahrzeugen (Kfz) je 1.000 Einwohner, wobei alternative Antriebe, welche zumindest teilweise¹ ohne Verbrennungsmotoren auskommen, nur 1,6 Prozent des Pkw-Bestandes ausmachen [KB14]. Dementsprechend würde eine weitere Effizienzsteigerung von Verbrennungsmotoren durch die Nutzbarmachung der

¹ darunter fallen auch Erdgas (79.065 Fahrzeuge) und Flüssiggas (500.867 Fahrzeuge)

1 Einleitung Universität Paderborn

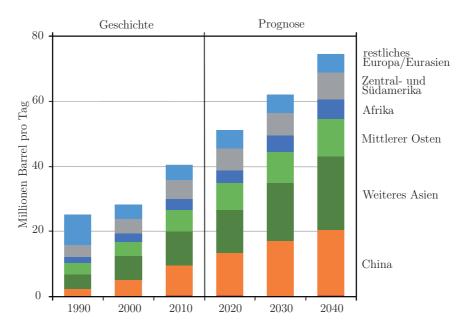


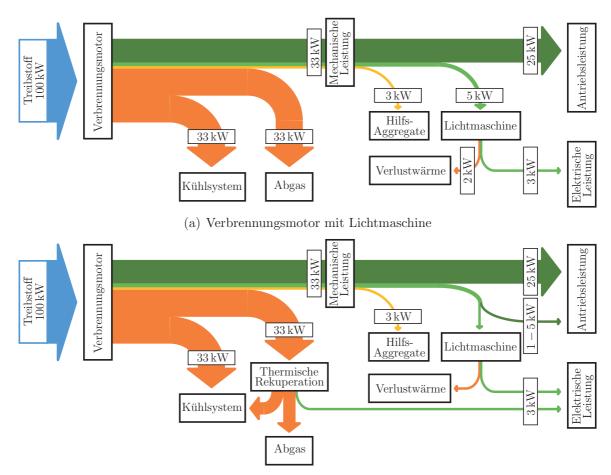
Abbildung 1.1.: Verbrauch von Erdöl und anderen flüssigen Treibstoffen der Nicht-OECD²-Länder unterteilt in Regionen (vgl. [Adm14])

im Abgas enthaltenen Restwärme auch zu Zeiten von aufkommender Elektromobilität einen nennenswerten Teil zu einer nachhaltigeren Zukunft beitragen.

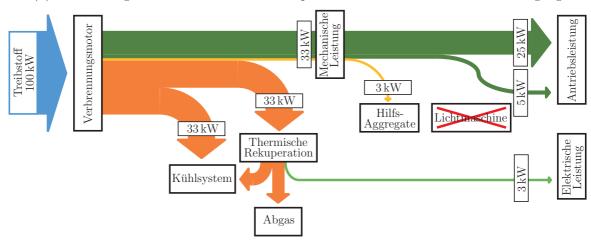
Am Beispiel des Automobils soll hier veranschaulicht werden, wie eine solche Nutzbarmachung von Abgasrestwärme anhand von thermischer Rekuperation³ aussehen kann. Hierfür stellt das Flussdiagramm 1.2(a) den Leistungsfluss innerhalb eines verbrennungsmotorgetriebenen Kraftfahrzeugs dar. Von der im Treibstoff enthaltenen Energie bzw. Leistung steht, bedingt durch verschiedene Verluste und Hilfsaggregate, nur ca. ein Viertel für den Vortrieb des Fahrzeugs zur Verfügung. Ein Drittel der im Treibstoff chemisch gebundenen Energie und Leistung geht als Abwärme im Abgas verloren. Hier kann, wie im Flussdiagramm (b) dargestellt ist, durch thermische Rekuperation Energie beispielsweise in Form von elektrischem Strom zurückgewonnen werden, welcher die Lichtmaschine entlastet und somit die für den Vortrieb zur Verfügung stehende Leistung erhöht. Dies ist speziell daher sinnvoll, da die Lichtmaschine selbst, bedingt durch ihren großen Arbeitsbereich, einen schlechten Wirkungsgrad (ca. 55 %) besitzt [Pat09]. Sofern die thermische Rekuperation ausreichend elektrische Leistung für das gesamte Fahrzeug abwirft, ließe sich das System, wie im Flussdiagramm (c) gezeigt, sogar insgesamt vereinfachen, da die Lichtmaschine entfallen könnte.

² Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (engl. Organisation for Economic Co-operation and Development)

³ (vom lateinischen recuperare = wiedererlangen) ein technisches Verfahren zur Energierückgewinnung



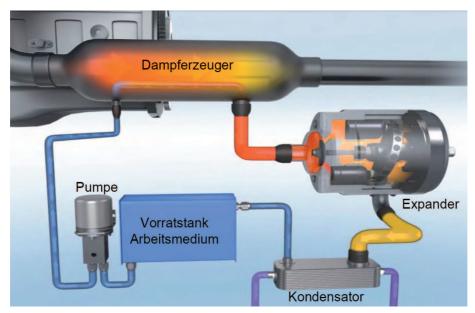
(b) Verbrennungsmotor mit thermischer Rekuperation als unterstützende Stromversorgung



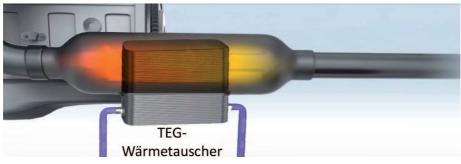
(c) Verbrennungsmotor mit thermischer Rekuperation zur vollständigen elektrischen Versorgung

Abbildung 1.2.: Flussdiagramm zum Leistungstransport innerhalb eines Kraftfahrzeugs (vgl. [Pat09])

Auch wenn die folgenden Zahlen aus einem stark vereinfachten System stammen, welches sowohl einige positive und also auch negative Nebeneffekte⁴ vernachlässigt, zeigt sich trotzdem das große Potenzial thermischer Rekuperation. Zusammengenommen ergibt sich im betrachteten Beispiel ein Systemwirkungsgradzuwachs von zuvor 28 auf 33 %, was einer Effizienzsteigerung um mehr als 17 % entspricht, welche allein durch thermische Rekuperation des Abgases entsteht.



(a) Organische Rankine Zyklus [Cle13]



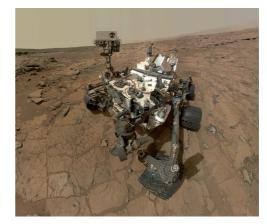
(b) Thermoelektrischer Generator

Abbildung 1.3.: Schematischer Aufbau von unterschiedlichen thermischen Rekuperationsverfahren im Abgasstrang eines Verbrennungsmotors

Für die technische Umsetzung eines solchen Systems stehen aktuell zwei konkurrierende Verfahren zur Verfügung, welche schematisch in der Abbilung 1.3 dargestellt sind. Ein klassischer Dampf-Turbinen-Prozess, in diesem Fall (a) repräsentiert durch den organi-

⁴ u.a. eine schnellere Motoraufheizphase, das zusätzlich eingebrachte Gewicht sowie die Auswirkungen eines angepassten Kühlsystems





(a) Voyager 1 [Bec13]

(b) Curiosity Rover [Lab13]

Abbildung 1.4.: Beispiele für die Nutzung von thermoelektrischer Energieversorgung

schen Rankine Zyklus (*Organic Rankine Cycle* - ORC), erzeugt aus der Abwärme zunächst Dampf. Dieser lässt sich anschließend über eine Turbine in Rotationsenergie und letztlich in Verbindung mit einen daran gekoppelten Generator (in Abbildung nicht dargestellt) in elektrischen Strom wandeln. Die größten Probleme eines solchen Systems bestehen sowohl im zusätzlichen Gewicht als auch im dafür benötigten Bauraum (beim Ersatz des Mittelschalldämpfers ergibt sich ein Netto-Zusatzgewicht im PKW von $30-40\,\mathrm{kg}$) [Cle13].

Vergleichsweise einfach wirkt hingegen der Ansatz mit einem sogenannten thermoelektrischen Generator (vgl. Abbildung 1.3(b)). Dieser ist im Stande, ohne Umwege und/oder bewegliche Teile aus einer Temperaturdifferenz beispielsweise zwischen Abgas und Kühlwasser elektrischen Strom zu generieren. Weiterhin positiv ist, dass verglichen mit dem ORC-Prozess das Verfahren unsensibler gegenüber Abgastemperatur- und Volumenstromschwankungen reagiert, die während einer üblichen Autofahrt zwangsläufig auftreten.

Hierbei handelt es sich jedoch keineswegs um reine Zukunftsvisionen, denn thermoelektrische Generatoren, kurz TEGs, versorgen schon seit mehreren Jahrzehnten Weltraumsonden und andere weit entfernte Forschungseinrichtungen zuverlässig mit Energie. Zwei Beispiele hierfür sind die Voyager 1 - das erste von Menschen erzeugte Objekt im interstellaren Raum [BC13] - und das Mars Science Laboratory - Curiosity, welches seit dem 6. August 2012 die Mars-Oberfläche erforscht [Lab12]. Der Transfer und die Weiterentwicklung dieser hochspezialisierten Lösung auf irdische Verhältnisse sind die Aufgabenstellungen, mit denen sich vielen Forschungsgruppen im Bereich der Thermoelektrik beschäftigen. Damit das realisierbar ist, müssen sich aus wirtschaftlichen Gründen die Herstellungskosten um Größenordnungen verringern, während gleichzeitig die Effizienz weiter steigen soll.

1 Einleitung Universität Paderborn

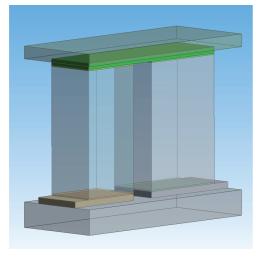
Würde die am Anfang des Kapitels genannte jährlich anfallende Verlustwärme der amerikanischen Industrie thermoelektrischen Generatoren zugeführt, ließe sich davon bei einem aktuellen Systemwirkungsgrad⁵ von nur 3 % ganz Niedersachsen mit elektrischer Energie versorgen. Das Verhältnis Niedersachsen zu USA mag an dieser Stelle eher klein wirken, jedoch sollte man bedenken, dass der thermoelektrisch gewonnene Strom vollkommen aus bisher ungenutzten Ressourcen entspringt, also kein einziger Liter Rohöl oder sonstige Energieträger dafür aufgewendet wurden. Mit steigendem Wirkungsgrad der Technologie wird das Verhältnis wachsen, ebenso wie die Menge an einsparbaren Primärenergieträgern und die damit verbundenen Kosten. Ein möglicher Weg, um die Effizienz zu steigern, ist es, wie im folgenden Kapitel noch genauer erklärt wird, thermoelektrische Generatoren für höhere Betriebstemperaturen tauglich zu machen. Hieraus entstand auch die Idee beziehungsweise die Aufgabenstellung zu der vorliegenden Arbeit.

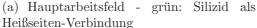
1.1. Zielsetzung

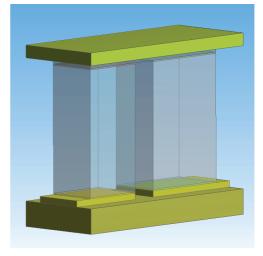
Das Ziel dieser Arbeit ist es, hochtemperaturtaugliche TEGs mit Hilfe eines geeigneten Materials als Heißseiten-Verbindungsmaterial (in Abb. 1.5(a) markiert) zu realisieren und dieses als wirtschaftliches, hochtemperaturtaugliches elektrisches Verbindungsmaterial in der Thermoelektrik einzuführen und anwendbar zu machen. Die Integration und Charakterisierung eines Demonstrators soll die Tauglichkeit und die Anwendung belegen.

Da sich ein thermoelektrischer Generator bzw. die Einführung eines neuen Verbindungsmaterials nicht auf das Verbindungsmaterial alleine reduzieren lässt, gibt die vorliegende Arbeit einen möglichst ganzheitlichen Überblick von der Aufbau- und Verbindungstechnik von TEGs bzw. den Anforderungen und möglichen Verbesserungen. Letztere sollen über eine theoretische Betrachtung hinaus auch praktisch umgesetzt und demonstriert werden. Die schematische Abbildung 1.5(b) zeigt die Bereiche eines TEGs in denen Verbesserungen durch die vorliegende Arbeit vorgenommen werden sollen. Expliziert als Aufgabenbereich ausgeschlossen wird das in der Mitte liegende TE-Material. Die trotzdem aufgeführten TE-Materialien (Si, FeSi₂, SiGe und Mg₂Si) wurden zugekauft oder sind Gegenstand anderer Forschungsarbeiten.

 $^{^5}$ benötigter Systemwirkungsgrad: 7846 kWh/a ($a\,\widehat{=}\,Jahr)$ jährlicher Pro-Kopf-Stromverbrauch (inkl. Industrie) [Bun13b] mal 7,79 Mio. Einwohner Niedersachsens [Bun13a] durch zur Verfügung stehende Energiemenge $2\cdot 10^{12}$ kWh/a gleich 3,0 %







(b) Nebenarbeitsfelder - gelb: Kaltseiten-Substrat und Heißseiten-Isolation

Abbildung 1.5.: Schematische Zeichnung eines TEGs beziehungsweise Betätigungsfelder der vorliegenden Arbeit

1.2. Gliederung

Zunächst folgt ein allgemeines Grundlagenkapitel, das, beginnend mit ausgewählten physikalischen Effekten, die Funktionsweise und den Standardaufbau von thermoelektrischen Generatoren erklärt. Ein Abschnitt über den aktuellen Stand der Technik inklusive einer Vorauswahl von möglichen Siliziden schließt das Kapitel ab.

Kapitel drei befasst sich mit den Eigenschaften des ausgewählten Titandisilizids. Hierbei werden eigene Messergebnisse und Daten zusammen mit Literaturwerten präsentiert, um ein detailreiches Bild des vorgeschlagenen Verbindungsmaterials zu ergeben. Eine Einordnung in die existierenden Verbindungsverfahren und Materialien plus Beleuchtung der Vor- und Nachteile runden das Bild ab.

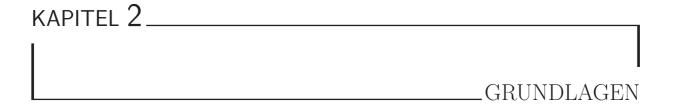
Die Herstellung eines Silizium-basierten Demonstrators und die damit verbundenen Herausforderungen sowie deren Lösungen beschreibt das Kapitel vier. Besonderes Augenmerk wird hier auf die angewandte Verfahrenstechnik gelegt, wobei zwei unterschiedliche Aufbauten mit nur teilweise übertragbaren Methoden verwendet wurden.

Das Kapitel fünf zeigt und vergleicht ein eigens implementiertes MATLAB-Berechnungsmodell mit verschiedenen Simulationsverfahren für thermoelektrische Generatoren. Hieraus ergeben sich verschiedene Optimierungsmöglichkeiten, welche im Folgenden diskutiert werden. Darüber hinaus wird ein neuartiger Aufbau für Mikro-TEGs vorgestellt,

welcher die aus den vorangegangenen Simulationen erarbeiteten Erkenntnisse konsequent fortführt.

Das als thermoelektrisches Material eher ungeeignete Silizium wurde in einem nächsten Schritt durch effizientere TE-Materialien ersetzt und damit die Transferierbarkeit von der Silizidverbindung unter Beweis gestellt. Die Integration von Eisendisilizid- und Germanium/Silizium-TEGs sowie die daraus gewonnenen Erkenntnisse fasst das Kapitel sechs zusammen. Darüber hinaus fließen in den hierfür genutzten Aufbau praktische Umsetzungen von theoretischen Erkenntnissen aus den Simulationen zu den heiß- und kaltseitigen Substraten mit ein.

Ein möglicher Schritt für TiSi₂ in ein massenfertigungstaugliches und somit wirtschaftliches Verbindungsmaterial wird im Kapitel sieben vorgestellt. Hierfür wurde in einer Zusammenarbeit mit dem Dresdener Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS) und der Firma GTV Verschleißschutz mbH TiSi₂-Pulver in unterschiedlichen Verfahren thermisch gespritzt und in seinen Eigenschaften untersucht.



Das folgende Kapitel soll helfen, den Leser zum Thema der vorliegenden Arbeit hinzuführen. Hierfür wird als erstes eine kurze Einführung in die Thermoelektrik gegeben, welche die Grundlage für das Verständnis von thermoelektrischen Generatoren darstellt. Der generelle Aufbau solcher Generatoren ist Thema des nächsten Unterkapitels. Abschließend beleuchtet der letzte Abschnitt den aktuellen Stand der Technik bezüglich Kontaktierungstechniken innerhalb besagter Generatoren und ordnet die vorliegende Arbeit in den Gesamtkontext ein.

2.1. Thermoelektrizität

Der Grundstein der Thermoelektrizität wurde 1821 von Thomas Johann Seebeck gelegt [See21]. 13 Jahre später fand Jean Peltier heraus, dass auch die Umkehrung des zuvor entdeckten Seebeck-Effektes möglich ist. Der später zum Ritter geschlagene William Thomson Baron Kelvin⁶ verknüpfte die beiden Effekte und postulierte 1856 den dritten und letzten thermoelektrischen Effekt, welcher nach ihm benannt wurde, aber jedoch erst 1931 experimentell bestätigt werden konnte.

Alle drei Effekte entstehen durch sich frei bewegende Ladungsträger innerhalb von Metallen und Halbleitern, die sowohl elektrische Ladungen als auch Wärme transportieren.

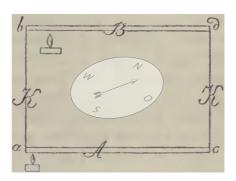
⁶ benannt nach dem durch Glasgow führenden Fluss Kelvin

Das konnte Thomas Johann Seebeck jedoch noch nicht wissen, als er Anfang des vorletzten Jahrhunderts das Ausrichten einer Kompassnadel innerhalb einer aus Antimon und Wismut bestehenden Leiterschleife bemerkte, nachdem er eine der beiden Kontaktstellen (aus Kupfer) erhitzte, wie in Abbildung 2.1(a) dargestellt. Wenn ein Temperaturunterschied über einem Material anliegt, diffundieren freie Ladungsträger vom heißen zum kalten Ende. Die Ladungsträgeransammlung resultiert in einer Aufladung des kalten Endes (negativ für Elektronen/ positiv bei Löchern in Halbleitern) und erzeugt ein elektrostatisches Potential bzw. eine elektrische Spannung zwischen den beiden Enden des Materials (vgl. Abbildung 2.1(b)). Daraufhin stellt sich zwischen dem chemischen Potential der Diffusion und der elektrostatischen Abstoßung ein Gleichgewicht ein. Diese Eigenschaft ist heute bekannt als der Seebeck-Effekt und bildet die Grundlage der thermoelektrischen Energiewandlung.

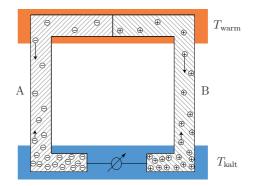
Werden, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, zwei verschiedene Materialien A und B miteinander verbunden und einem Temperaturunterschied $\Delta T = T_{\rm warm} - T_{\rm kalt}$ ausgesetzt, lässt sich eine Spannung

$$U = \int_{T_{\text{kalt}}}^{T_{\text{warm}}} (S_{\text{B}}(T) - S_A(T)) dT$$
 (2.1)

abgreifen, welche abhängig von den Seebeck-Koeffizienten S_A und S_B der beiden verwendeten Materialien ist. Im historischen Experiment war die Leiterschleife geschlossen, und so kam ein Stromfluss zustande, welcher wiederum ein magnetisches Feld erzeugte und somit die Kompassnadel bewegte.



(a) Historisches Experiment [See21] (Kompass hinzugefügt)



(b) Schema zur Thermospannung mit Ladungsträgern

Abbildung 2.1.: Seebeck-Effekt- und Thermopaar-Schema

Um 1910 entwickelte Altkirchen eine phänomenologische Theorie zur Bestimmung des Wirkungsgrads von thermoelektrischen Prozessen. Er führte einen thermoelektrischen Gütefaktor Z ein, welcher den Seebeck-Koeffizienten S, die elektrische Leitfähigkeit σ sowie die thermische Leitfähigkeit κ miteinander verknüpft. Um einen dimensionslosen Faktor zu erhalten, wird Z noch mit der Temperatur T multipliziert, wodurch die heute übliche Schreibweise

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \tag{2.2}$$

entsteht. Der frei definierte Faktor lässt sich zum Vergleich unterschiedlicher thermoelektrischer Materialien verwenden, da er direkten Einfluss auf die Wandlungseffizienz hat. Sein Einfluss wird im Wirkungsgrad von thermoelektrischen Effekten

$$\eta_{\rm ZT} = \frac{\sqrt{1 + ZT_{\varnothing}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\varnothing}} + T_{\rm kalt}/T_{\rm warm}}$$
(2.3)

deutlich, wobei $T_{\varnothing}=\frac{T_{\text{warm}}+T_{\text{kalt}}}{2}$ die Durchschnittstemperatur des Prozesses darstellt. Zusammen mit dem CARNOT-Wirkungsgrad ergibt sich somit der Gesamtwirkungsgrad eines thermoelektrischen Prozesses als

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \cdot \eta_{\text{ZT}} = \frac{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_{\varnothing}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\varnothing}} + T_{\text{kalt}}/T_{\text{warm}}}.$$
 (2.4)

Hieraus lassen sich direkt wünschenswerte Eigenschaften für thermoelektrische (TE) Materialien ableiten, z.B. eine hohe elektrische und gleichzeitig geringe thermische Leitfähigkeit. Aufgrund der Tatsache, dass jedoch Elektronen sowohl elektrische als auch thermische Energie transportieren, sind die elektrische und thermische Leitfähigkeit über das WIEDEMANN-FRANZ-Gesetz

$$\frac{\kappa}{\sigma \cdot T} = \text{konst.} \tag{2.5}$$

miteinander gekoppelt [KAKH96].

Bis heute werden viele Wege erprobt, um höhere ZT-Werte zu erreichen. Angefangen von theoretischen Überlegungen bezüglich der Ladungsträgerdichte (vgl. Abbildung 2.2), welche durch Goldsmid und Douglas zu dem bis heute am stärksten vertretenen Materialsystem der Chalkogenide (speziell die Tellur-haltigen Verbindungen) führten [GD54]. Hervorzuheben sind hier das lange Zeit einzige kommerziell erhältliche TE-Material Bismuttellurid (Bi₂Te₃) [Ind14, the14b] und Bleitellurid (PbTe), welches bis heute in der Raumfahrt Anwendung findet [Bec13]. Ein möglichst großes Verhältnis zwischen der La-

2 Grundlagen Universität Paderborn

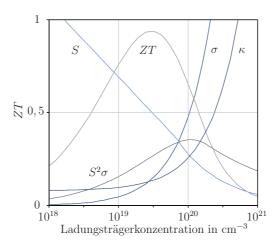


Abbildung 2.2.: Abhängigkeit verschiedener, thermoelektrischer Eigenschaften von der Ladungsträgerdichte [ST08]

dungsträgerbeweglichkeit und der phononischen Wärmeleitung erhöht die Effizienz weiter und lässt sich durch partielle Substitution von Gitteratomen realisieren. Fremdatome mit großer Masse einzubringen, ohne die Gitterstruktur zu stören, dienen als Streuzentren für Phononen und ermöglichen somit eine Entkopplung von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit [Bir58].

Ein neuer theoretischer Ansatz von HICKS und DRESSELHAUS, Nanostrukturen zu nutzen, führte zu großer Resonanz in der Thermoelektrik [HD93]. Auch wenn die erhoffte große Steigerung des Leistungsfaktors ($S^2\sigma$) experimentell noch nicht im berechneten Umfang gezeigt werden konnte, führten die Experimente trotzdem zu großen ZT-Steigerungen durch die weitere Reduktion der phononischen Wärmeleitung [BFK10, BHZ⁺11, AR13].

Ein weiteres Beispiel für thermoelektrische Materialgruppen sind Skutterudite. Hierbei handelt es sich um Kristalle mit großen Elementarzellen aus 32 Atomen, die eine korrespondierende ternäre Verbindungsgruppe der Form RM_4X_{12} besitzen, welche sehr interessante Eigenschaften besitzt [BJ80]. Innerhalb dieser Zellen sind die R-Atome nur relativ schwach gebunden, so dass diese in den großen Kuboktaedern des starren Grundgerüsts der M- und X-Atome sehr beweglich sind (vgl. Abbildung 2.3). Diese hohe Beweglichkeit resultiert in einer "lokalen" Dämpfung der Gitterschwingungen und senkt dadurch die phononische Wärmeleitfähigkeit [ZPJT11]. Aktuelle Co_4Sb_{12} -basierte Skutterudite zeigen beispielsweise Spitzen-ZT-Werte von 0,75 für p- bzw. 1,0 für n-leitendes Material bei 500 °C [ONS+14].

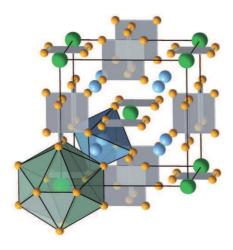


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Struktur der aufgefüllten Skutterudite RM_4X_{12} . Die orangenen Kugeln stellen die X-, die grünen Kugeln die R- und die blauen Kugeln die M-Atome dar. [ZPJT11]

Zu den aktuell hoffnungsvollen Materialgruppen zählen Halb-Heusler-Verbindungen. Heusler-Phasen im Allgemeinen sind intermetallische Verbindungen der Form X_2YZ , wobei X und Y meist aus Übergangsmetallen bestehen und Z entweder ein nicht magnetisches Metall oder ein Nichtmetall ist [WNL⁺01]. Eine Besonderheit dieser Phasen stellt das Vorhandensein ferromagnetischer Eigenschaften dar, ohne dass die Einzelbestandteile diese aufweisen. Als interessant für die Thermoelektrik gelten die Halb-Heusler-Legierungen mit der Form XYZ (anstatt X_2YZ). Da es sich hierbei im Gegensatz zu den hochkomplexen Kristallstrukturen der Skutterudite um einfache metallische Legierungen handelt, lassen sie sich schon heute im Kilogramm-Maßstab herstellen. Die dabei erreichten Spitzen-ZT-Werte liegen bei 0,7 für n- und 0,5 für p-leitende Materialien bei knapp 600 °C [BBZ⁺14].

Die vorliegende Aufzählung unterschiedlicher thermoelektrischer Materialgruppen erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und verzichtet daher auf nähere Beschreibungen weiterer Gruppen, beispielsweise oxidische (Zinkoxid [HGK⁺13]) oder organische Thermoelektrika (Polyanilin [LTL⁺10]). Die letzte hier Erwähnung findende Materialgruppe ist die der Silizide. Unter anderem König⁷ sieht darin die zukunftsträchtigste Gruppe von allen [KÏ4a]. Eine umfangreiche Übersicht zu dieser Gruppe findet sich unter [Fed09]. Wie im Diagramm 2.4 zur Häufigkeitsverteilung von Elementen in der Erdkruste deutlich zu erkennen ist, sind die bisher am stärksten in der Thermoelektrik vertretenen Elemente äußerst selten und darüber hinaus teils sehr aufwendig zu fördern. Dies wird bei einem vermehr-

⁷ Gruppenleiter für thermoelektrische Energiewandlung beim Fraunhofer IPM und Vorstandsmitglied der Deutschen und der Internationalen Thermoelektrik-Gesellschaft

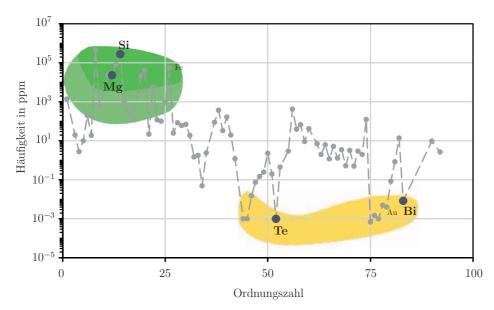


Abbildung 2.4.: Geschätzte Häufigkeit unterschiedlicher Elemente in der Erdkruste; insbesondere sind in grün die Gestein-formenden und in gelb die seltensten Elemente hervorgehoben. (vgl. [SE07])

ten Einsatz von thermoelektrischen Geräten unweigerlich zu deutlichen Preissteigerungen führen, welche schon heute spürbar sind (bedingt durch die Solarindustrie, speziell der dort verwendeten Cadmium-Tellurid-Photovoltaik-Zellen [AR12, Zwe10]). Dieser erhebliche Nachteil trifft jedoch nicht auf den vielversprechendsten Vertreter der Silizide, das Magnesiumsilizid (Mg₂Si), zu. Die Grundbestandteile Magnesium und Silizium gehören zu den am häufigsten vorkommenden Elementen der Erde und liegen somit in nahezu unbeschränkter Menge vor. Darüber hinaus ist das Material im Gegensatz zu vielen anderen TE-Materialien ungiftig und besitzt eine relativ geringe Dichte, was es für Anwendungen in Kraftfahrzeugen weiter hervorhebt. Anfängliche Probleme mit der Stabilität der Verbindung sind inzwischen überwunden [OIS+13]. SAKAMOTO et.al. konnten schon 2010 bei kommerziellem, dotierten Mg₂Si ZT-Werte von 0,77 bei knapp 600 ℃ messen [SIM+10]. Zwei Jahre später präsentierte die Volvo-Gruppe das von der DGIS⁸ geförderten RE-NOTER Projekt, in dem heiß-gepresste 50 mm Mg₂Si-Ingots mit ZT=0.98 bei 550 °C gefertigt wurden [Gro12]. Elektronen-Transport-Modelle machen Hoffnung auf eine weitere Steigerung, da sie ZT-Werte oberhalb von 2 für beispielsweise n-leitendes Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} bei 427 °C erwarten lassen [BBS14]. Mittlere ZT-Werte im Bereich von 1,5 bis 2 ermöglichen viele Abwärme-Energie-Rückgewinnungsanwendungen und bringen somit viele wirtschaftliche Applikationen mit sich [Bel08].

⁸ Direction Générale de la Compétitivité, de l'Industrie et des Services

2.2. Standard TEG-Aufbau

Um aus den bisher beschriebenen Effekten und Materialien jedoch tatsächlich elektrischen Strom zu gewinnen, bedarf es weiterer Anstrengungen. Als erstes müssen, wie aus der Gleichung 2.1 ersichtlich wird, zwei Materialien mit größtmöglich entgegengesetzten SEEBECK-Koeffizienten miteinander zu einem Thermopaar verbunden werden. Eine Kombination aus einem p- und einem n-leitenden Stoff erfüllt diese Forderung. Die Verschaltung von mehreren Thermopaaren, elektrisch in Reihe und thermisch parallel, führt zum klassischen Aufbau eines TEGs (vgl. Abbildung 2.5). Um diese Thermopaare miteinander zu verschalten, werden einerseits Substrate für ausreichende mechanische Stabilität sowie andererseits elektrische Verbindungen benötigt. Die Verbindungen bestehen zumeist aus Metallen, die mit den TE Materialien verlötet werden. Da das Thema der Kontaktierung sehr umfangreich und gleichzeitig bezüglich der vorliegenden Arbeit ein wesentlicher Forschungsgegenstand ist, befasst sich der Abschnitt 2.3 ausführlich mit dem Stand der Technik.

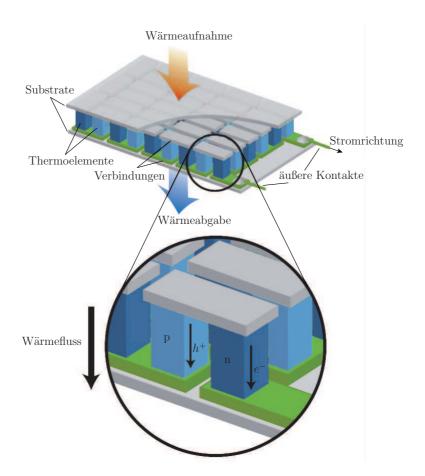


Abbildung 2.5.: Schematischer thermoelektrischer Generator (vgl. [ST08])

2 Grundlagen Universität Paderborn

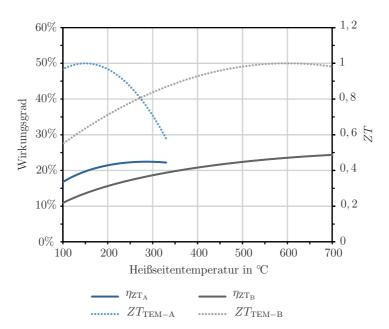


Abbildung 2.6.: ZT-Werte und daraus hervorgehende Effektwirkungsgrade in Abhängigkeit zur Prozesstemperatur

Das folgende Gedankenexperiment soll zeigen, dass der Gütefaktor ZT der TE-Materialien nicht der einzig ausschlaggebende Einflussfaktor für einen thermoelektrischen Generator ist. Man nehme zwei TEGs aus zwei verschiedenen TE-Materialien, die dasselbe ZT-Maximum von ZT=1 haben. Jedoch unterscheiden sie sich dadurch, dass das Maximum von Material A bei 150 °C und von Material B bei 600 °C liegt. Nach Gleichung 2.3 ergeben sich somit die im Diagramm 2.6 abgebildeten Effektwirkungsgrade. Die Wirkungsgradmaxima sind absolut betrachtet identisch, jedoch liegen sie entsprechend ihrer ZT-Werten auseinander. Dies lässt Material A im unteren Temperaturbereich überlegen erscheinen.

Was das Bild jedoch grundlegend verändert, ist der jedem thermischen Prozess unterworfene Carnot-Wirkungsgrad. Dieser ist der nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik höchste theoretisch mögliche Wirkungsgrad bei der Umwandlung von Wärmeenergie in (mechanische) Energie [LR11]. Der nach 2.4 berechnete Prozesswirkungsgrad, welcher den Carnot-Wirkungsgrad beinhaltet, ist im Diagramm 2.7 dargestellt. Dieser Einfluss lässt den zuvor bestehenden Vorsprung von Material A stark schrumpfen und führt dazu, dass Material B letztlich mit großem Abstand Material A überlegen ist. Wie dies verdeutlicht, hat die Heißseitentemperatur einen erheblichen Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad.

Um ein möglichst effizientes TEG-System zu erhalten, sollte die Heißseitentemperatur hoch sein. Das vorgestellte Experiment betrachtet jedoch die Temperatur direkt am TE-Material, welche nicht mit der Heißseitentemperatur einer eventuellen Anwendung

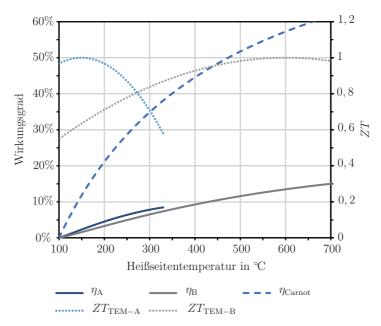


Abbildung 2.7.: Carnot-Wirkungsgrad und Prozesswirkungsgrade

übereinstimmt. Der wichtigste Parameter hierfür ist die Wärmeleitfähigkeit κ , welche den Zusammenhang zwischen einem Temperaturgradienten ΔT und der hieraus resultierenden Wärmestromdichte

$$\vec{q} = -\kappa \cdot \Delta T \tag{2.6}$$

beschreibt [LR11]. Da der Wärmestrom nur in eine Raumrichtung (senkrecht zur Querschnittsfläche A) fließt, lässt sich die Wärmestromdichte ab hier als Skalar weiterverwendet. Die Wärmestromdichte ist über die geometrischen Abmaße des zur Anwendung kommenden TEGs proportional mit dem Wärmestrom

$$\dot{Q} = q \cdot A \tag{2.7}$$

verknüpft [LR11]. Letzterer geht wiederum inklusive des Wirkungsgrads direkt in die Ausgangsleistung

$$P = \eta \cdot \dot{Q} \tag{2.8}$$

des TEGs ein [LR11]. Hierdurch lassen sich zwei unterschiedliche Optimierungsstrategien ableiten. Bei einer möglichst geringen Wärmeleitfähigkeit entsteht bei gleichem Wärmestrom ein größeres ΔT , was, wie zuvor beschrieben, gleichzeitig die Effizienz des TEGs steigen lässt. Somit führt eine Minimierung der Wärmeleitfähigkeit des TE-Materials zu der größtmöglichen Effizienz des Systems. Da hierbei aber, bedingt durch die schlechte Wärmeleitung des Systems, in der späteren Applikation ein geringerer Wärmestrom durch

den TEG zustande kommen wird, ist die maximal entnehmbare Leistung bei diesem System eher gering. Wird mehr Leistung benötigt, sollte die zweite Optimierungsstrategie zur Anwendung kommen. Wie aus elektrischen Schaltungen bekannt, kann auch das thermische System von Quelle und Verbraucher aneinander angepasst werden. In diesem Fall ist es Ziel der Optimierung, den Wärmestrom zu maximieren. Der Punkt des maximalen Wärmestroms ist bei Gleichsetzung der thermischen Widerstände des TE-Materials und der Zu- und Ableitung erreicht. Hierdurch fällt jedoch die Hälfte des anliegenden Temperaturunterschieds an der Zu- und Ableitung ab und steht somit nicht mehr für die thermoelektrische Energiewandlung zu Verfügung, was die Effizienz deutlich schmälert. Die eigentliche Optimierung hierbei besteht darin, zwischen den beiden zuerst vorgestellten Strategien abzuwägen, um für eine gegebene Anwendung ein möglichst gutes Ergebnis zu erzielen. Hierbei gehen darüber hinaus auch weitere Optimierungen in der elektrischen Anpassung mit ein [YS12a]. Hierzu passend werden Simulationen und theoretischer Berechnungen in Kapitel 5 näher beleuchtet. Die praktische Umsetzung dieser Optimierungen besteht zum großen Teil aus der Auswahl einer geeigneten Verbindungs- und Kontaktierungstechnik bzw. der Anpassung einer solchen.

2.3. Stand der Technik

Kontaktierungen gehören zum Themenblock Modulbau, welcher wiederum im November 2013 auf der europäischen Konferenz zur Thermoelektrik (ECT'13) von einem großen Automobilhersteller als aktuell wichtigster Forschungsbereich der Thermoelektrik bezeichnet wurde [BZ13]. Das gleichzeitig vorherrschende Problem hierbei ist jedoch, dass gerade die großen Forschungsteilnehmer ihre jeweils eigenen Verbindungstechniken nicht veröffentlichen, sondern ganz im Gegenteil diese gezielt geheim halten. Trotzdem soll in diesem Abschnitt ein Überblick über die aktuell verfügbaren Kontaktierungsmöglichkeiten innerhalb thermoelektrischer Generatoren gegeben werden.

Löttechnik

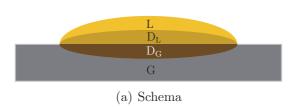
Die Abbildung 2.8 veranschaulicht die in der Thermoelektrik mit Abstand weitverbreiteste Verbindungstechnik - das Löten. Generell lässt sich die Technologie aufteilen in Weich- und Hartlote, welche sich durch ihre jeweilige Verflüssigungstemperatur (Liquidus) unter- oder

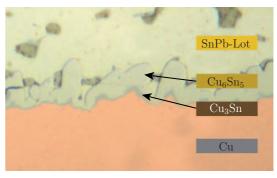
L: Lot

D_L: Diffusionszone im Lot

D_G: Diffusionszone im Grundwerkstoff

G: Grundwerkstoff





(b) Mikroskop-Aufnahme

Abbildung 2.8.: Schematische Zeichnung und Mikroskop-Aufnahme einer typischen Lötverbindung (vgl. [BT14, umi14b])

oberhalb von 450 °C unterscheiden. Beim Löten bilden sich intermetallische Phasen, welche die unterschiedlichen Werkstoffe miteinander verbinden. Dies führt unweigerlich dazu, dass Lot und Grundwerkstoff ineinander diffundieren. Solche Diffusionsprozesse beinhalten jedoch eine große Gefahr. Dotierstoffe, welche vielfältig in TE-Materialien zum Einsatz kommen, können abhängig von ihrer Löslichkeit innerhalb des TE-Materials bzw. des verwendeten Lotes aus dem Halbleiter herausgelöst oder an der Oberfläche angereichert werden. Dieser Segregation genannte Prozess kann zu starken Effizienzverlusten führen. Die Diffusion von Dotierstoffen wird durch die FICK'schen Gesetze beschrieben und führt bei einer erschöpflichen Quelle (Dotierstoffmenge/cm² Q = konst.), wie in diesem Beispiel gegeben, zu einer Konzentrationsverteilung

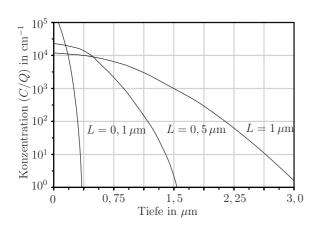
$$C(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}},\tag{2.9}$$

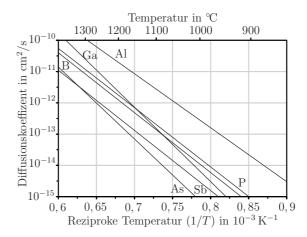
welche für unterschiedliche Diffusionslängen L in Abbildung 2.9(a) zu sehen ist [Hil14]. Wie deutlich zu erkennen ist, hängt die Verteilung stark von der Diffusionslänge

$$L = 2\sqrt{Dt} \tag{2.10}$$

ab, wobei diese wiederum durch den Diffusionskoeffizienten D bestimmt wird [Hil14].

Der Diffusionskoeffizient selbst ist ein temperatur- und materialabhängiger Parameter, dessen Abhängigkeit das Diagramm 2.9(b) für ausgewählte Dotierstoffe aus der Siliziumtechnologie beispielhaft darstellt. Die starke Materialabhängigkeit der Diffusion in Verbindung mit der sehr großen Anzahl verschiedener zum Einsatz kommender Dotierstoffe in der Thermoelektrik ist der Grund, warum Verbindungstechniken geheim gehalten werden.





(a) Konz.-verlauf nach Diffusion aus erschöpflicher Quelle, für verschiedene Diffusionslängen

(b) Diffusionskoef. verschiedener Dotierstoffe in Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 2.9.: Konzentrationsverlauf (a) und Diffusionskoeffizienten (b) aus [Hil14]

Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, ist eine langwierige und kostenintensive Aufgabe, was das Ermitteln einer funktionstüchtigen Materialkombination schwierig macht. Eine solche Materialkombination ist somit ein Wettbewerbsvorteil, welcher daher aus rein wirtschaftlichen Gründen meist geheim gehalten wird.

Unter Materialkombinationen wird an dieser Stelle die Zusammenstellung aus Substrat-, TE- und Verbindungsmaterial sowie möglicherweise nötigen Diffusionsbarrieren verstanden. Um die zuvor genannten Diffusionsprobleme zu minimieren, werden heute zudem fast immer Pufferschichten, sogenannte Diffusionsbarrieren, eingesetzt. Da sich Material- bzw. Dotierstoffdiffusion nicht vollständig verhindern lässt, die Eindringtiefe wegen der (für Diffusionsprozesse relativ geringen) maximalen Betriebstemperatur jedoch als begrenzt angesehen werden kann, ist es möglich, diffusionsbedingte negative Effekte durch Einfügen einer auf die Eindringtiefe angepassten zusätzlichen Schicht zu eliminieren. In der Thermoelektrik vorkommende Diffusionsbarrieren bestehen beispielsweise aus Nickel (Ni) [SIO+14] oder Molybdän (Mo) [McC14]. Wie zuvor schon erwähnt, müssen diese sowohl an das Verbindungs- als auch an das TE-Material angepasst sein, was bei geschichteten Schenkeln (verschiedene TE-Materialien innerhalb eines Schenkels) dazu führen kann, dass innerhalb eines TEGs auch mehrere unterschiedliche Diffusionsbarrieren verbaut werden [FCN+12]. Ein weiterer Grund hierfür sind die teilweise stark unterschiedlichen Temperaturniveaus, bei denen die ausgewählten Materialien als Diffusionsbarriere fungieren müssen.

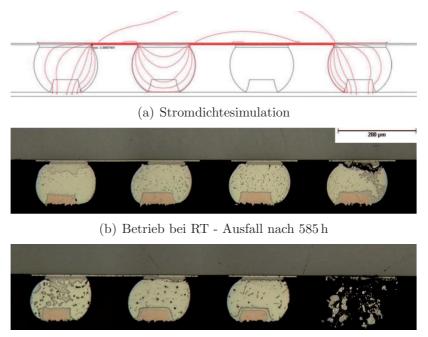
Darüber hinaus müssen thermoelektrische Generatoren während des Betriebs häufig nicht nur hohen Temperaturen standhalten, sondern gleichzeitig mechanischen Belastungen, beispielsweise Vibrationen im Kraftfahrzeug, widerstehen. Lötverbindungen erleiden jedoch bei erhöhten Betriebstemperaturen fast immer einen erheblichen Festigkeitsrückgang [umi14a]. Maximale Dauerbelastungstemperaturen von üblichen Lötverbindungen liegen daher meist unter 50 % der Liquidustemperatur [umi14b]. Die in der später folgenden Vergleichstabelle 2.1 aufgeführten (und mit * gekennzeichneten) Werte zu Lötverbindungen sind positive Schätzungen von 65 % der Liquidustemperatur, welche für moderate Anwendungen in Frage kommen.

Hieraus ergibt sich jedoch noch ein weiteres Problem. Die zu verbindenden Materialien müssen während des Lötprozesses das Doppelte ihrer späteren Einsatztemperatur aushalten. Gerade für die zum Einsatz kommenden TE-Materialien ist dies eine große zusätzliche Einschränkung, da diese für eine hohe Effizienz optimalerweise im späteren Betrieb nahe ihrer maximal zulässigen Belastungstemperatur arbeiten sollen und so während des Lötprozesses schaden nehmen können. Abgesehen von speziellen Hartloten, welche häufig nur in inerter Atmosphäre verarbeitet werden dürfen [Cer14a], ist die Löttechnik daher eher im unteren Temperaturbereich angesiedelt. Eine beachtenswerte Ausnahme hierzu stellt die vom Fraunhofer Institut für physikalische Messtechnik (IPM) entwickelte und geheim gehaltene Lötverbindungstechnik dar, welche nach eigenen Aussagen bis 600 °C temperaturstabil ist und gleichzeitig in inerter Atmosphäre bei "« 600 °C" hergestellt wird [KÏ4a].

Doch auch diese Verbindungstechnik unterliegt einer in der Löttechnik generell vorhandenen Problematik. Während inhomogene Legierungen unter konstanter Temperatur und Druck homogen werden, geschieht mit (anfänglich) homogenen Lot unter einem (in der Thermoelektrik grundsätzlich vorhandenen) Temperaturgradienten das Gegenteil, es entmischt sich [Tu07]. Dieses Phänomen wird Thermomigration oder auch nach seinen Entdeckern als Ludwig-Soret-Effekt bezeichnet [Rag95]. Thermomigration ist jedoch aus verschiedenen Gründen⁹ schwierig zu analysieren [Tu07]. Elektromigration, Materialtransport aufgrund hoher Stromdichten[Hil14], ist der Thermomigration jedoch sehr ähnlich und deutlich einfacher zu studieren. In den Abbildungen 2.10 verdeutlichen die beschriebene Problematik. Das Simulationsergebnis unter 2.10(a) zeigt die Strompfade bzw. -dichte in der untersuchten Flip-Chip-Struktur. Die Schliffbilder (b) und (c) lassen die Entmischung

 $^{^9}$ Einerseits ist es schwierig über übliche Flip-Chip-Lötpunkte von rund $100\,\mu\mathrm{m}$ einen reproduzierbaren und definierten Temperaturgradienten einzuprägen. Andererseits ist die theoretische Betrachtung der Verbindung und der Temperaturverteilung aufgrund der zwei unterschiedlichen Kontaktbereiche durch komplexe Rand- bzw. Oberflächenbedingungen sehr schwierig zu simulieren.

2 Grundlagen Universität Paderborn



(c) Betrieb bei 125 °C - Ausfall nach 105 h

Abbildung 2.10.: Simulation und Schliffbilder zur Alterung von Lötverbindungen unter Elektromigration [Now11]

der Lote entlang der Strompfade deutlich erkennen. Zusätzlich offenbaren die stark unterschiedlichen Zeiten bis zum Ausfall zwischen der Lagerung bei Raumtemperatur (RT) bzw. 125 °C den großen Einfluss der Betriebstemperatur, welche die Entmischung verstärkt.

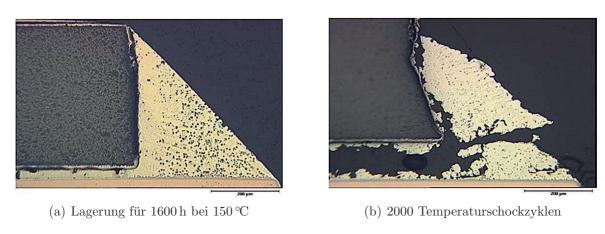


Abbildung 2.11.: Schliffbilder zur Analyse der Alterung von Lötverbindungen [WZW09]

Die Folgen einer solchen Lotentmischung sind auch anhand der Schliffbilder 2.11 zu erkennen. Während die reine Lagerung bei hohen Temperaturen das Lot kaum verändert (a), zeigt sich bei einer Temperaturschocklagerung (b), dass durch die Entmischung das unterschiedliche Wärmeausdehnungsverhalten der beteiligten Materialien letztlich zum Ausfall der Verbindungstechnik führt. Da die, der Problematik zugrundeliegenden, Temperaturgardienten ein notwendiger Bestandteil der Thermoelektrik bleiben, sind Lötverbindung trotz ihrer weiten Verbreitung prinzipbedingt gefährlich für die Anwendung in TEGs.

Thermisches Spritzen

Um, wie in der Thermoelektrik gewünscht, thermisch und elektrisch hoch leitfähige Kontaktschichten herzustellen, wird heute auch thermisch gespritztes Aluminium (Al) eingesetzt. Das Verfahren des thermischen Spritzens ist ein Oberflächenbeschichtungsverfahren. Nach Definition umfasst es Verfahren, bei denen Spritzzusätze (in diesem Fall Al-Pulver) innerhalb oder außerhalb von Spritzgeräten an-, auf- oder abgeschmolzen und auf vorbereitete Oberflächen aufgeschleudert werden [DIN EN 657]. Die zu beschichtende Oberfläche wird dabei nicht aufgeschmolzen. Je nach Verfahren finden sowohl unterschiedliche Temperaturen als auch Spritzgeschwindigkeiten Verwendung, die den Beschichtungsprozess maßgeblich beeinflussen. Das Beschichtungsmaterial wird durch Wärmeeinkopplung mit Hilfe beispielsweise einer Flamme, einem Plasma oder einem Lichtbogen bis über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt. Dabei bilden sich feine Tröpfchen, welche anschließend auf ein Werkstück gesprüht werden. Eine Zuführung des Spritzwerkstoffes kann dabei als Draht, Stab, Pulver, Schnur oder, bei speziellen Verfahren (z.B. beim Schmelzbadspritzen), bereits als geschmolzenes Material erfolgen [Wag02]. Abbildung 2.12 verdeutlicht das Verfahren anhand einer schematischen Skizze.

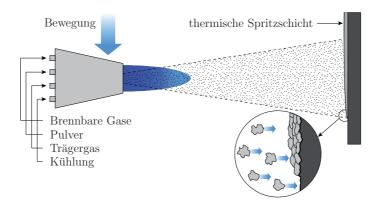


Abbildung 2.12.: Schematisches Funktionsprinzip des thermischen Spritzens

Die Firma *Hi-Z Technology, Inc.* kontaktiert mit Hilfe dieses Verfahrens kommerziell erhältliche TEGs. Ein Querschnitt durch einen solchen TEG ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Hier sind auch die (durch Pfeile gekennzeichneten) Diffusionsbarrieren zum Schutz

2 Grundlagen Universität Paderborn

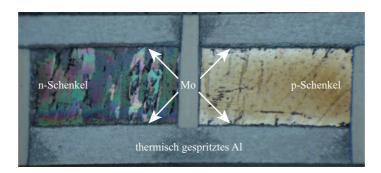


Abbildung 2.13.: Schnittbild eines TEGs mit thermisch gespritzten Aluminium-Kontakten inklusive Molybdän-Diffusionsbarrieren (vgl. [McC14])

des TE-Materials erkennbar. Die thermische Stabilität von Aluminium ist jedoch aufgrund des frühen Erweichens laut Hersteller auf 250 °C begrenzt [Inc14].

Versintertes Nanopulver

Um höheren Temperaturen standzuhalten, bedarf es daher anderen Materialien. Wird Silber (Ag) verwendet, steigt die maximale Betriebstemperatur beträchtlich. KAHLER et.al. beschreiben ein Verfahren, bei dem nanoskaliges Ag-Pulver zu einer Paste verarbeitet und danach über eine Art Siebdruck (vgl. Abbildung 2.14a) in Form gebracht wird. Nachdem die Lösungsmittel zur Herstellung der Paste über eine Heizplatte ausgetrieben worden sind (b), kann die nun feste und vorstrukturierte Masse auf einen Chip oder Thermoschenkel übertragen werden (c). Über ein Kleinserien-taugliches *Pick-and-Place*-Verfahren lassen sich mehrere Thermoschenkel beliebig auf einem Substrat mit zuvor strukturierten Kontakten anordnen (d). Nach dem Sintern ist eine feste Verbindung zwischen dem Substrat und den darauf platzierten Thermoschenkeln entstanden (e) [KHS⁺12].

Durch die extrem große Oberfläche des aus Nanopartikeln bestehenden Materials und dem damit verbundenen, hohen Reaktionsvermögen genügen für das Versintern der Partikel Temperaturen zwischen 200 °C und 250 °C. Silber-Vollmaterial hingegen hat eine Schmelztemperatur von 960 °C [Goo14b]. Einen Vergleich der Oberflächenstruktur vor und nach dem Sintern zeigt die Abbildung 2.15. Nach dem Sinterschritt bleibt eine gewisse Restporösität erhalten, welche über die Wahl der Prozessparameter beeinflusst werden kann. Für eine hohe Festigkeit der Verbindung ist es jedoch sehr wichtig, dass das gesamte Verbindungsmaterial die gewünschte Temperatur erreicht. Nach Abschluss des Prozesses hält die Verbindung Dauertemperaturbelastungen von 380 °C stand und liegt damit ähn-

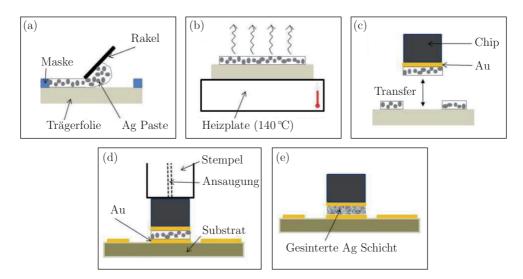


Abbildung 2.14.: Vorbereitungen für Nanosilber-Sintern: (a) Strukturieren der Paste; (b) Ausheizen; (c) Chip-Transfer; (d) Chip-Platzierung; (e) auf dem Substrat fest gesinterter Chip (vgl. [KHS⁺12])

lich hoch wie kommerzielle Hartlote [Cer14a], jedoch mit deutlich besseren thermischen und elektrischen Eigenschaften. Trotzdem bleibt eine große Lücke zwischen dieser maximalen Betriebstemperatur der Verbindungstechnik und der maximalen Einsatztemperatur üblicher Mittel- $(600\,^{\circ}\text{C})$ oder Hochtemperaturthermoelektrika.

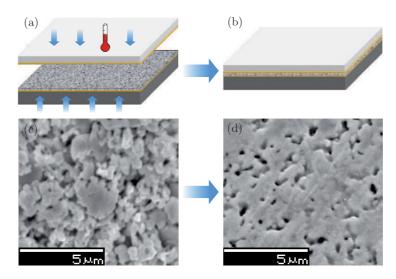


Abbildung 2.15.: Verarbeitung von Nanosilber-Paste: Vor dem Drucksintern (a) schematischer Aufbau und (c) REM-Aufnahme von Nanosilber und (b)/(d) jeweils nach dem Sintern (vgl. [Pei13])

2 Grundlagen Universität Paderborn

Vergleichsübersicht

In Tabelle 2.1 werden nochmals alle zuvor beschriebenen Verbindungsmaterialien bzw. Verfahren inklusive ihrer jeweiligen Kennwerte aufgeführt. Die Einträge sind sortiert nach ihrer maximalen Betriebstemperatur. Farbliche Unterlegungen der Zellen geben eine Tendenz des Wertes bezüglich seiner thermoelektrischen Eignung. Je stärker die Grünfärbung, desto besser ist die Eigenschaft für eine Anwendung in der Thermoelektrik geeignet. Für die maximale Betriebstemperatur und elektrische Leitfähigkeit gilt, wie zuvor detailliert beschrieben, je höher, desto besser. Da das Verbindungsmaterial innerhalb des Moduls Teil der thermische Zuleitung zum TE-Material ist, soll hierüber ein möglichst geringer, parasitärer Temperaturgradient entstehen. Somit muss die thermische Leitfähigkeit auch möglichst hoch liegen. Umgekehrt verhalten sich jedoch die letzten beiden Vergleichsparameter aus der Tabelle.

Tabelle 2.1.: Vergleich unterschiedlicher Verbindungsmaterialien für thermoelektrische Generatoren

Verbindungs- material	Bleifreies Lot $Sn_{96,5}Ag_{3,5}$	Bleihaltiges Lot $Pb_{92,5}Sn_5Ag_{2,5}$	Thermisch gespritztes Al	Nano-Ag- Sinterschicht	Ag-Cu- Hartlot Incusil TM ABA
Max. Betriebs- temperatur in °C	143*	192*	250	380	393*
Elektrische Leitfähigkeit in $10^3 \mathrm{Scm}^{-1}$	80	50	417	400	106
Thermische Leitfähigkeit in W/mK	60	25	237	250	70
Wärmeausdehnungskoef. in $10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$	25	29	23,5	20	18,2
Herstellungstemp. Einsatztemperatur	1,5 - 2	1,5 - 2	0,4 - 0,6	0,53 - 0,66	1,5 - 2
Quellen	[Pei13, umi14b]	[Pei13, umi14b]	[Inc14, McC14]	[Pei13, KSWP14]	[Cer14a]
Anmerkung	* = abgeschätzt als 65% der Liquidustemperatur				

Die spezifische Wärmeausdehnung, welche aufgrund der vielen Temperaturwechsel in späteren Anwendungen einen großen Einfluss auf die Lebensdauer der Module hat, soll-

te einerseits eine möglichst hohe Ähnlichkeit zu den Ausdehnungskoeffizienten aller im Modul verwendeten Materialien besitzen, und andererseits ein möglichst geringes Gesamtniveau haben, damit deren Auswirkungen möglichst klein bleiben. Der letzte aufgeführte Wert stellt das Verhältnis zwischen der benötigten Herstellungstemperatur und der maximalen Betriebstemperatur dar. Dieser sollte auch sinnvollerweise niedrig sein, um die TE-Materialien während der Integration nicht unnötig zu gefährden.

Bei einem ersten Blick auf die Tabelle fallen das thermisch gespritzte Aluminium und die Nano-Silber-Sinterschicht auf, da deren elektrische und thermische Leitfähigkeit positiv herausstechen. Darüber hinaus haben beide Verfahren den Vorteil, größeren Einsatztemperaturen zu widerstehen als bei der Herstellung benötigt werden. Das Gegenteil gilt für die Lötverbindungen, was auch deren größter Nachteil ist, da es die maximal mögliche Betriebstemperatur begrenzt. Für die Zielanwendung im Abgasstrang eines Verbrennungsmotors sind die maximalen Betriebstemperaturen aller vorgestellten Verbindungstechniken von unterhalb 400 °C somit nicht ausreichend. Die Abbildung 2.16 zeigt typische Abgastemperaturen für einen mit Benzin-Motor betriebenen PKW. Bei einem Diesel-Motor liegen die Temperaturen je nach Betriebszustand um 100 bzw. 200 °C niedriger (vgl. A.1).

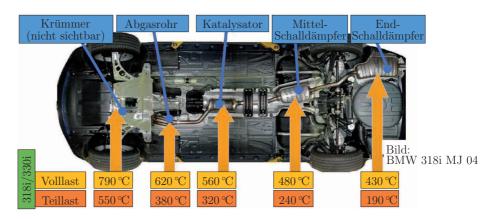


Abbildung 2.16.: Temperaturen im Abgasstrang eines Benzin-Motors am Beispiel des BMW 318i (vgl. [LCE05])

Zwar existieren weitere Hartlote mit höheren zulässigen Betriebstemperaturen, jedoch liegen dann auch die Herstellungstemperaturen noch deutlich höher und somit oberhalb der Zersetzungstemperatur vieler TE-Materialien [Cer14b]. Dementsprechend muss eine neue Verbindungstechnik für die oben genannte Anwendung gefunden werden.

2.4. Verbindungsmaterialwahl

Um die prinzipbedingten Schwierigkeiten von Legierungen, wie Entmischung und Diffusion, grundsätzlich zu vermeiden, soll als Verbindungsmaterial kein Stoffgemisch sondern eine chemische Verbindung als Reinstoff gewählt werden. Die einfachste Lösung für diese Bedingung ist ein einzelnes Element. Hierbei stellt sich jedoch die Frage, wie eine hohe thermische Stabilität erreicht werden soll ohne die Verarbeitungstemperatur gleichzeitig zu erhöhen oder schon bekannte Verfahren zu nutzen (siehe Nanosilber - Abschnitt 2.3). Es wird daher eine Verbindung gesucht, welche im vollständig reagierten Zustand eine höhere thermische Stabilität besitzt als die zur Herstellung nötige Prozesstemperatur. Aus der Silizium-Technologie sind Silizide als selbstjustierende Kontakte schon seit mehreren Jahren bekannt, die diese Eigenschaft besitzen [MRDF82]. Sie verfügen darüber hinaus in der Regel über eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine thermische Stabilität im Bereich bis 1000 °C. Aufgrund dieser, für die Zielanwendung im TEG gut geeigneten, Eigenschaften sind Silizide für die vorliegenden Arbeit als Verbindungsmaterial ausgewählt worden.

Allgemein sind Silizide binäre metallische Verbindungen mit Silizium. Viele verschiedene Metalle bilden Silizide, deren Anwendungsvielfalt von der Stahlindustrie (Calciumsilizide) über die Silan-Gewinnung (Magnesiumsilizid) bis hin zur Raumfahrt als Infrarotdetektor (Platinsilizid) reicht [GV87, Gmb14, Mah99]. Darüber hinaus entwickelt sich Magnesiumsilizid (Mg₂Si), wie unter Abschnitt 2.2 schon erwähnt, zu einem vielversprechenden thermoelektrischen Material.

Als temperaturstabile, thermisch und elektrisch hochleitfähige Vertreter sind Kobalt- (CoSi, CoSi₂), Nickel- (NiSi, NiSi₂) und Titansilizid (TiSi₂) aus der Halbleitertechnologie bekannt. Nach der Vorauswahl werden diese Silizide nach denselben Maßstäben wie die zuvor beschriebenen Verbindungstechniken charakterisiert. In Tabelle 2.2 sind alle dafür nötigen Zahlenwerte zusammengefasst. Die aus dieser Gruppe höchste elektrische Leitfähigkeit von NiSi fällt nach dem Phasenübergang zu NiSi₂, welcher ab 650 °C einsetzt, auf einen mittelmäßigen Wert ab. Bei weiterer Temperatursteigerung besteht die Gefahr, dass das NiSi₂ bei selbst kurzzeitiger Überschreitung von 800 °C (agglomeriert und) sich seine Leitfähigkeit sprunghaft erheblich weiter verschlechtert [Hu98, KCC⁺09]. Temperaturspitzen oberhalb von 800 °C können im vorderen (und favorisierten) Teil des Abgassystems zumindest kurzzeitig auftreten [LCE05], was den Einsatz von Nickelsilizide ausschließt.

Darüber hinaus erzeugt die Formation von Nickelsilizid sehr rauhe Oberflächen [LVRM+02], was sich auf die später benötigte gute thermische Ankopplung ungünstig auswirkt.

Tabelle 2.2.: Vergleich unterschiedlicher Silizide

Verbindung	NiSi	NiSi ₂	CoSi	CoSi ₂	TiSi2 (C49)	$TiSi_2$ $(C54)$
Max. Betriebs- temperatur in °C	650	800 ^{a)}	600-750 ^{b)}	950°)	400-700 ^{b,d)}	800 ^{e)}
Elektrische Leitfähigkeit in $10^3 \mathrm{Scm}^{-1}$	95	29	7	66	17	45
Thermische Leitfähigkeit in W/mK	-	10	14	37	12	40
Wärmeausdehnungskoef. in $10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$	12	14	11	10	9	8
Oxidreduzierend [GC98]	ja	ja	nein	nein	ja	ja
Quellen	[Hu98, [Hu98, [ZÖ03, [ZÖ03, siehe Kapitel 3]] ZÖ03, Nes68, Kos90, Kos90, GNA+95, TMG+01, SV80] SV80, CM04] KCC+09, SVDV09]					pitel 3
Anmerkungen	a) = sprunghafte Agglomeration (inkl. Schichtswiderstands-					
	änderung von 5 auf 240 Ω/□); b) = abhängig vom Temperatur/Zeit-Budget c) = [ACC+97] lässt vermuten, dass ab 750 °C strukturelle Degradation zu erwarten ist; d) = obere Grenze abhängig von geometrischen Abmessungen; e) = Langzeitstabilität begrenzt durch Agglomeration (Kurzzeitstabilität bis 850 °C wegen Oxidation)					

Die Niedertemperatur-Phasen von Kobalt- (CoSi) und Titansilizid (TiSi $_2$ (C49)) werden hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Die für thermoelektrische Anwendungen interessanten Phasen sind die beiden verbleibenden Silizide. Auch wenn CoSi $_2$ bezüglich der Zahlenwerte überlegen erscheinen mag, reagiert es sehr sensibel auf dünnste Oberflächenoxide [GC98]. Diese können im Gegensatz zu TiSi $_2$ nicht reduziert werden und führen

2 Grundlagen Universität Paderborn

zu sehr hohen Kontaktwiderständen, welche sich durch die in TEGs übliche Vielzahl von Serienschaltungen beträchtlich summieren. Darüber hinaus lässt das Patent US5624869-A vermuten, dass bei kleineren Abmessungen schon ab 750 °C strukturelle Degradation zu erwarten ist [ACC+97]. Zusätzlich hat TiSi₂ gegenüber den beiden anderen Siliziden noch einen weiteren Vorteil. Bei der Formation von TiSi₂ wandert das Silizium in das Metall (nicht anders herum, wie bei CoSi₂ und NiSi), was es beispielsweise ermöglicht, lokal oxidierte Substratstellen gezielt überwachsen zu lassen und somit trotz problematischem Untergrunds flächig Kontakte auszubilden [MOM+95]. Beide dieser Möglichkeiten werden bei der Integration von TEGs angewendet, was in den folgenden Kapiteln noch detailliert erläutert wird. Letztlich ist der organisatorische und dem Gesundheitsschutz genügende Umgang mit Kobalt aufwendig bzw. kostspielig, da Kobalt-Pulver beim Einatmen krebserregend wirkt [Co.14]. Aus der Summe der zuvor genannten Vor- und Nachteile wird TiSi₂ in seiner temperaturstabilen C54-Konfiguration als das geeignetste Material für robuste und leistungsfähige Kontakte auf der Heißseite von thermoelektrischen Generatoren ausgewählt.

KAPITEL 3	
1	
	ı
	TITANDISILIZID

Das dritte Kapitel befasst sich mit dem Material Titandisilizid selbst. Angefangen mit allgemeinen physikalischen Beschaffenheiten werden sowohl die thermischen als auch die elektrischen Eigenschaften detailliert behandelt. Diffusionsparameter von Dotierstoffen in TiSi₂ und den Elementen Titan und Silizium selbst beschreibt der Abschnitt 3.3. Das vorletzte Unterkapitel befasst sich mit der Herstellung von Titandisilizid und den damit verbundenen Materialveränderungen. Abschließend werden alle Eigenschaften noch einmal zusammengefasst und bezüglich der geplanten Anwendung eingeordnet.

Titandisilizid besitzt die chemische Summenformel TiSi₂ und bildet eine orthorhombische Kristallstruktur [MR95]. Diese kann jedoch je nach Herstellungsverfahren und thermischer Belastung variieren. Im unteren Temperaturbereich entsteht zuerst die C49-Phase, welche in Abbildung 3.1(a) dargestellt wird. Sie ist instabil und wechselt sprunghaft bei höheren Temperaturen in die C54-Phase. Letztere verhält sich stabil und bildet ein flächenzentriertes Gitter, wie in Abbildung 3.1(b) zu sehen ist. Außer der Form des Gitters verändern sich bei dem Phasenwechsel die Gitterparameter und aufgrund dessen auch die Dichte des Materials. Zahlenwerte hierzu führt die Tabelle 3.1 auf. Darüber hinaus verändern sich viele weitere für die Anwendung im TEG ausschlaggebende Materialeigenschaften durch diese Umwandlung, z.B. die thermische und die elektrische Leitfähigkeit. Dies führt dazu, dass nur die C54-Phase von TiSi₂ für thermoelektrische Anwendungen interessant ist.

3 Titandisilizid Universität Paderborn

Material	Raumgruppe	Kristallparameter			Dichte	Quelle
		a	b	c		
C49-TiSi ₂	Cmcm	3,62	13,76	3,61	3,85	[CKP56]
C54-TiSi ₂	Fddd	8,2687	8,5534	4,7983	4,07	[MME ⁺ 85]

Tabelle 3.1.: Orthorhombische Kristallparameter für C49- und C54-TiSi₂

Im Folgenden sollen die mechanischen Eigenschaften von TiSi₂ kurz beleuchtet werden. Das Elastizitätsmodul von TiSi₂ liegt zwischen $255-264\,\mathrm{GPa}$ und damit oberhalb von ferritischem Stahl, was Titandisilizid zu einem sehr steifen Material macht [SV80]. Beim Erhitzen des Materials sinkt das E-Modul, bleibt jedoch weiterhin mit 200 GPa auf dem hohen Niveau von Stahl [RF92]. Die Festlegung einer allgemeinen Poissonzahl ist in der Praxis nicht ganz einfach, da diese stark von der Kristallausrichtung des TiSi₂ abhängt [Nak94] (vgl. A.2). Die Literatur liefert einen gemittelten Wert von $\nu=0,22$ [WJJ⁺88]. Die Werte für C49 unterscheiden sich dabei von bisher genannten Werten für C54-TiSi₂ [JLJR93]. Da diese Kristallphase aber nur eine untergeordnete Rolle spielt, finden sich dazugehörige Zahlenwerte sowie mechanischen Belastungsgrenzen von TiSi₂ und verschiedene Härte-Werte im Anhang unter A.1.

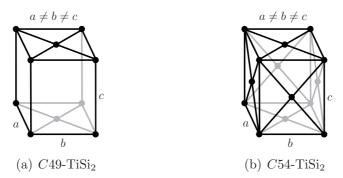


Abbildung 3.1.: Orthorhombische Kristallsysteme als (a) basiszentriertes Bravaisgitter von C49 TiSi₂ [Roc07] und (b) dem flächenzentrierten Gitter von C54-TiSi₂ [DrB07]

3.1. Thermische Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, sollte der thermische Widerstand zwischen Wärmequelle und TE-Material möglichst klein sein, um den Temperaturunterschied über die eigentlichen Thermoschenkel nicht unnötig zu reduzieren und schlussendlich die Effizienz des TEGs dabei herabzusetzen. Somit muss die Wärmeleitfähigkeit des Kontaktierungs-

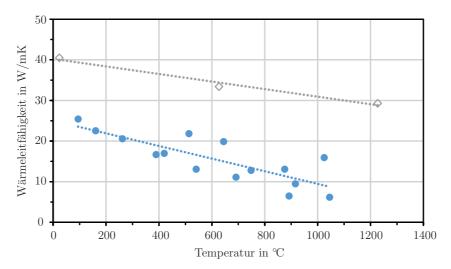


Abbildung 3.2.: Wärmeleitfähigkeit von porösem TiSi₂ (Kreis) [SPL⁺75] und von Vollmaterial (Raute) [Kos90] jeweils mit linearer Regression

materials möglichst hoch sein. Diese Anforderung erfüllt $TiSi_2$ im Vergleich zu anderen üblichen Verbindungstechniken. Abgesehen von der Tatsache, dass es bei einer Arbeitstemperatur von $600\,^{\circ}$ C nur wenige noch funktionsfähige Lote gibt, liegt die Wärmeleitfähigkeit von $TiSi_2$ mit $37\,\text{W/mK}$ in der selben Größenordnung wie die Werte üblicher Hartlote [Cer14a].

Während die Wärmeleitfähigkeit für stationäre Prozesse, d.h. bei zeitlich konstanten Temperaturen, die maßgebliche Größe zur quantitativen Bestimmung von Wärmeströmen ist, wird die Temperaturleitfähigkeit bei dynamischen Prozessen (zeitlich veränderlichen Temperaturen) interessant. Die Temperaturleitfähigkeit

$$\alpha_{\text{Templeit}} = \frac{\kappa}{d \cdot c_{\text{p}}} \tag{3.1}$$

stellt ein Maß für die Schnelligkeit des Wärmetransports dar und definiert sich aus dem Quotienten von Wärmeleitfähigkeit zum Produkt aus spezifischer Wärmekapazität $c_{\rm p}$ und Materialdichte d [KAKH96]. Dass der Einfluss von Dynamiken bei thermoelektrischen Anwendungen groß ist, zeigt eine durch das DLR¹⁰ vorgestellte erhebliche Effizienzsteigerung durch den Einbau eines Phasenwechselmaterials zur Wärmespeicherung in einem thermoelektrischen System [KARF13]. Für die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit laut 3.1 fehlt noch die Wärmekapazität. Die im Diagramm 3.3 dargestellte Wärmekapazität von TiSi₂ ähnelt der von Titan, wächst aber stärker mit steigender Temperatur [Hol63].

¹⁰ Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

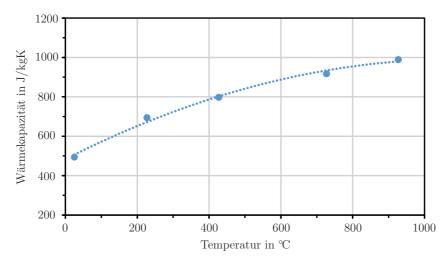


Abbildung 3.3.: Wärmekapazität von TiSi₂ mit quadratischer Regression (vgl. [Kos90])

Dies ist eine weitere gute Eigenschaft, da hohe Wärmekapazitäten sich positiv auf die Systemeffizienz auswirken.

Die Lebensdauer des Gesamtsystems wird von der thermischen Ausdehnung des Verbindungsmaterials entscheidend beeinflusst [TCVM10, NCS+13]. Eine besondere Rolle spielt die Wärmeausdehnung speziell auch in der Raumfahrt, weshalb die amerikanische Raumfahrtagentur NASA¹¹ sich diesem Problem schon deutlich früher angenommen hat und bis heute daran arbeitet [FBCE97, RFC+09]. Die thermische Ausdehnung eines Festkörpers ist eine Funktion der Temperatur. Der typischerweise angegebene lineare Ausdehnungskoeffizient α definiert sich unter konstantem Druck p als

$$\alpha = \frac{1}{l_o} \left[\frac{dl}{dT} \right]_p, \tag{3.2}$$

wobei l_0 für die Länge der Probe bei einer bestimmten Bezugstemperatur (z.B. 273, 15 K) steht [KAKH96]. Diagramm 3.4 stellt diesen Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Kristallorientierung dar. Die thermische Ausdehnung von TiSi₂ ist generell eher niedrig, was sich positiv auf die Lebenszeit daraus hergestellter TEGs auswirkt.

Grundsätzlich kommt es hierbei jedoch nicht auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines einzelnen Materials, sondern auf das Zusammenspiel der verschiedenen Materialien bzw. ihrer Wärmeausdehnungskoeffizienten an. Daher zeigt das Diagramm 3.5 zusätzlich zur Wärmeausdehnung von TiSi₂ einerseits auch den Ausdehnungskoeffizienten des sehr aussichtsreichen thermoelektrischen Materials Mg₂Si (blau) und andererseits (in

¹¹ (National Aeronautics and Space Administration) genauer das JPL (Jet Propulsion Laboratory)

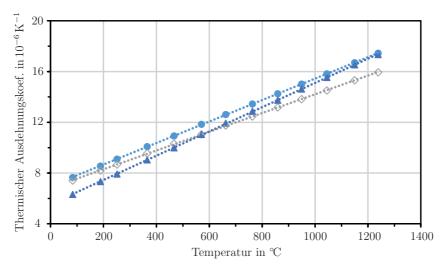


Abbildung 3.4.: Orientierungsabhängiger thermischer Ausdehnungskoeffizient von C54 TiSi₂ entlang der a- (Kreis), b- (Raute) und c-Axe (Dreieck) [EL88]

grau) die Koeffizienten der in einem typischen TEG vorkommenden Materialien. Kupfer ist weiterhin das meistverbreitetste Verbindungsmaterial, welches jedoch zwingend eine Diffusionsbarriere benötigt. Diese besteht häufig aus Nickel, welche das TE-Material Bismuttellurid schützt. Die Verbindung zwischen den einzelnen Teilen stellt ein Hartlot her. Zu beiden Materialgruppen kommt noch die Substratkeramik aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) hinzu. Allein die große Menge an aufeinander anzupassenden Materialien verkompliziert die Abstimmung des üblichen Systems. Umgekehrt ist das Magnesium-/Titansilizid-System übersichtlicher und besser aneinander angepasst und damit in dieser Beziehung überlegen.

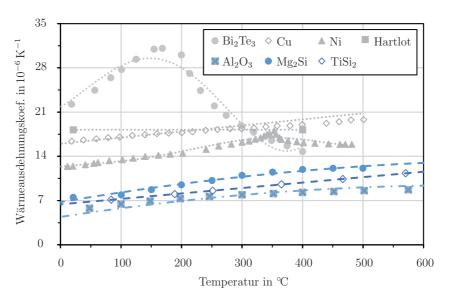


Abbildung 3.5.: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von $Mg_2Si\text{-TEG}$ (blau) und $Bi_2Te_3\text{-TEG}$ (grau) und dem gemeinsamen $Al_2O_3\text{-Substrat}$ (grau/blau)

3 Titandisilizid Universität Paderborn

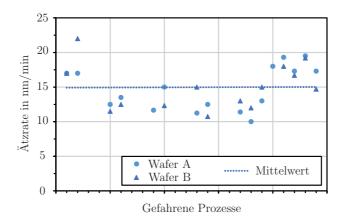
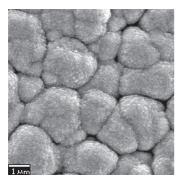


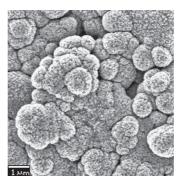
Abbildung 3.6.: Variation der Ätzrate von oxidiertem TiSi₂ bei mehreren gleichartigen Prozessen

Die thermische Belastungsgrenze verbleibt als letzte und wichtigste Eigenschaft bezüglich der Anwendung in Hochtemperatur-TEGs. Als die oberste thermische Belastungsgrenze ist der Schmelzpunkt von TiSi2 zu nennen. Das kongruent schmelzende Material verflüssigt sich erst bei rund 1500 °C [Lid05, MO90]. Jedoch ist dieser Wert erstens für eine praktische Anwendung eher zweitrangig, und zweitens darf ein Material nicht für sich allein genommen auf seine maximale thermische Belastung beurteilt werden. Auf Silizium abgeschiedene TiSi₂-Schichten beginnen ab 850 °C Spikes in dem Silizium auszubilden, welche zu rauen Kontaktgebieten zwischen den beiden Materialien führen [WWMT86, CGH96]. Sofern sich Sauerstoff in der Umgebung befindet, kann die Spike-Bildung als sekundär betrachtet werden, da oberhalb von 850 °C das TiSi₂ zu oxidieren beginnt [CH80]. Die Oxidation von TiSi₂ läuft, sofern genügend weiteres Silizium zur Verfügung steht, ohne nennenswerten Verlust der TiSi₂-Schichtdicke ab [CH80]. Dadurch dass TiSi₂ für Silizium durchlässig ist, oxidiert an der Oberfläche nur das Silizium (Si) zu Siliziumdioxid (SiO₂), während sich das freiwerdende Titan (Ti) sofort wieder mit freien Si-Atomen zu TiSi₂ verbindet. Die Rückätzung¹² der auf einem Silizium-Wafer gezielt (bei 1100°C in Sauerstoffatmosphäre) oxidierten TiSi₂-Schicht, zeigte nur geringe Abweichungen gegenüber einer reinen SiO₂-Schicht-Ätzung. Diagramm 3.6 listet die Ätzraten mehrerer der oben beschriebenen Rückätzprozesse auf. Die große Streuung zwischen den einzelnen Ätzungen ist auf kurze Prozesszeiten zurückzuführen, welche statistischen Effekten, z.B. Einschwingvorgängen innerhalb der Prozesskammer, unterliegen. Der durch die gestrichelte Linie angezeigte Mittelwert von 14,9 nm/min weicht jedoch nur um 6 % von der zuvor ermittelten Ätzrate von reinem SiO_2 ab. Die TiSi_2 -Ätzrate dieses Prozesses liegt mit $160\,\mathrm{nm/min}$ deutlich

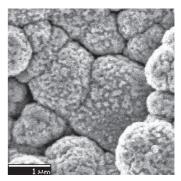
 $^{^{12}}$ per reaktivem Ionen-Ätzen mit einem Gasfluss von 10,5 sccm Fluoroform (auch Trifluormethan - CHF $_3$) und 3,6 sccm Sauerstoff bei einem Druck von 26,7 Pa und 100 W Hochfrequenzleistung



(a) Al₂O₃-Oberfläche (10.000x Vergrößerung)



(b) $TiSi_2$ (10.000x Vergrößerung)



(c) TiSi₂ (20.000x Vergrößerung)

Abbildung 3.7.: REM-Aufnahmen von TiSi₂-Schichten auf Al₂O₃ nach einer 900 °C Temperung

höher [Cad86]. Daher kann darauf geschlossen werden, dass die Oberfläche in SiO_2 umgewandelt und das $TiSi_2$ darunter vergraben wurde.¹³

Neben Oxidation können Titandisilizidschichten bei hohen Temperaturen auch agglomerieren [MCAW95], was laut LASKY oberhalb von 800 °C eintritt und sich meist negativ auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkt [JNCP91]. Um die Folgen einer solchen Agglomeration sichtbar zu machen, wurde auf Al₂O₃-Keramiken, deren Oberfläche in Abbildung 3.7(a) dargestellt ist, eine 800 nm dicke TiSi₂-Schicht abgeschieden und durch eine 900 °C Temperung agglomeriert. Die Bildern (b) und (c) zeigen, dass sich eine raue, verklumpte Oberfläche ausbildet. Diese erhöht den Schichtwiderstand, was auch der untere Graph des Diagramms 3.8 wiedergibt.

Solchen Agglomerationen kann jedoch durch Beimischung von Niob (Nb) oder Tantal (Ta) entgegengewirkt werden [Cab98]. Der Einfluss der Beimischungen ist in den unteren Graphen des Diagramms 3.8 dargestellt. Hier wird deutlich, dass sich die Beimischungen gleich in zwei Richtungen positiv auswirken. Denn zum einen begünstigen sie den Phasenwandel in die C54-Phase, was die maximal notwendige Herstellungstemperatur um rund 100 °C herabsetzt, und zum anderen verzögert sie die Agglomeration und reduziert den negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit, wodurch sich die maximale Betriebstemperatur um rund 100 °C auf 940 °C erhöht. Die Beimischung hat jedoch keinen Einfluss auf die Oxidation des Materials und entfaltet somit nur in Sauerstoff-freier Umgebung ihren vollen Nutzen.

 $^{^{13}}$ Für die Richtigkeit dieser Aussage muss der Prozess über eine ausreichende Selektivität zwischen SiO₂ und TiSi₂ verfügen, was durch den gezielt hohen Druck und die geringe Leistungseinspeisung sichergestellt war, da sich das kristalline TiSi₂ mit dem geringen Energieeintrag kaum abtragen lässt.

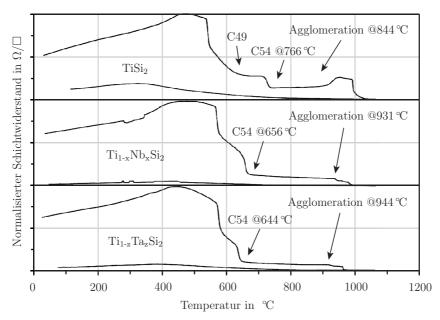


Abbildung 3.8.: Relative Widerstandsänderung von $TiSi_2$ (ohne und mit Niob (x=5.6%) oder Tantal (z=4.9%) Beimischung) während einer Ofenfahrt in Helium-Atmosphäre mit 15 °C/min bis 1050 °C (vgl. [Cab98])

Die thermische Stabilität von TiSi₂ lässt sich somit bei kurzzeitigen Belastungen begrenzt durch Oxidation auf 850 °C festlegen. Langzeitbelastungen führen jedoch zu Agglomeration und Diffusionsproblemen [SCW⁺87] und begrenzen die Maximaltemperatur auf 800 °C. Diese Problematik wird aufgrund ihrer Wichtigkeit im Abschnitt 3.3 nochmals näher beleuchtet. Die Anhebung der Langzeitbelastungsgrenze auf 850 °C wäre durch die zuvor genannte Beimischung von Nb oder Ta und einer zusätzlich eingebrachten Diffusionsbarriere technisch möglich. Aufgrund des unpassenden Kosten/Nutzen-Verhältnisses ist in der vorliegenden Arbeit davon abgesehen worden.

3.2. Elektrische Eigenschaften

Für die Anwendung von TiSi_2 als Kontakt für thermoelektrische Generatoren spielen die elektrischen Eigenschaften des Materials eine wichtige Rolle. Um den Innenwiderstand des Generators nicht unnötig zu erhöhen, sollte der elektrische Widerstand der Kontakte vernachlässigbar gegenüber dem Widerstand der Schenkelmaterialien sein. Die ausschlaggebende Eigenschaft hierfür ist die elektrische Leitfähigkeit σ , welche für TiSi_2 im Diagramm 3.9 darstellt ist. Ab ca. $-150\,^{\circ}\mathrm{C}$ zeigt sich das lineare (und klassisch-metallische) Verhalten

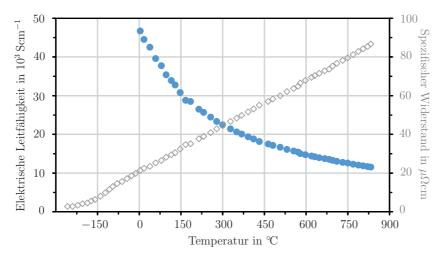


Abbildung 3.9.: Elektrische Leitfähigkeit (Kreise) und spezifischer Widerstand (Rauten) von TiSi $_2$ als Dünnfilm in Abhängigkeit der Temperatur [GNA $^+$ 95]

des spezifischen Widerstands von Titandisilizid [GNA $^+$ 95]. Die Regressionsgerade über die Celsius-Skala besitzt die Form

$$\rho = 0,0789 \,\mu\Omega \,\text{cm/K} \cdot T + 20,528 \,\mu\Omega \,\text{cm}. \tag{3.3}$$

Mit seiner elektrischen Leitfähigkeit liegt TiSi₂ nicht an der Spitze der aktuell genutzten Verbindungstechniken, aber die Werte sind auch im Hochtemperaturbereich ausreichend, um durch leichte Erhöhung der Schichtdicke die benötigten Vorgaben zu erreichen.

Um die Ladungsträgerdichte und den Ladungsträgertyp zu identifizieren, lassen sich Hall-Messungen vornehmen, bei denen der Hall-Koeffizient bestimmt werden kann, welcher letztlich Aufschluss über die beiden gesuchten Werte gibt. Bei TiSi $_2$ ergibt sich eine Ladungsträgerdichte von bis zu $n=400\cdot 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Ein negatives Vorzeichen des Hall-Koeffizienten stuft es als Löcher-leitendes Material ein¹⁴ [Mal84]. Die Ladungsträgerdichten von NiSi $_2$ oder CoSi $_2$ liegen beide eine Größenordnung unter diesem Wert [GNA+95]. Weitere Informationen zum temperaturabhängigen Hall-Koeffizient bzw. der Ladungsträgerdichte von TiSi $_2$ befinden sich im Anhang unter A.3.

Wie die Messergebnisse aus Diagramm 3.10 zeigen, entsteht zwischen Titan und Silizium ein dotierstoffabhängiger Kontaktwiderstand. Allgemein wird die sich zwischen Metallen und Halbleitern ausbildende Barriere als Schottky-Barriere bezeichnet, wobei auch zwischen Siliziden und Silizium eine solche Potenzialbarriere $\phi_{\rm B}$ entsteht. Solche Barrieren können zu parasitären Effekten, beispielsweise unsymmetrisches Kontaktverhalten, führen

 $[\]overline{}^{14}$ Im Tieftemperaturbereich unterhalb von $-170\,^{\circ}\mathrm{C}$ wechselt das Vorzeichen in den positiven Bereich.

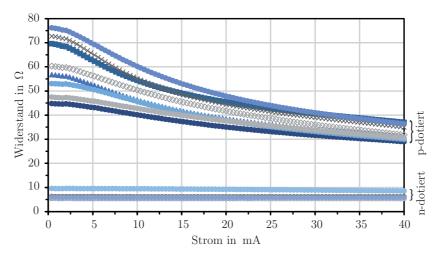


Abbildung 3.10.: Kontaktverhalten von Ti zu p- und n-dotiertem Silizium

und sollten daher so gering wie möglich sein. Für TiSi₂ auf n-dotiertem Si liegt diese bei $e\phi_{\rm B}=0,6\,{\rm eV}$ [Mur83]. Im Vergleich zu anderen Siliziden ist der TiSi₂-Wert eher gering. NiSi₂ (0,66\,{\rm eV}) oder CoSi₂ (0,64\,{\rm eV}) besitzen beispielsweise beide höhere Potenzialbarrieren [Mur83, Tun85]. Wie stark diese Barrieren Einfluss auf den spezifischen Kontaktwiderstand nehmen, ist an dem Diagramm 3.11 zu erkennen. Das doppelt logarithmisch aufgetragene Diagramm stellt die theoretisch berechneten Kontaktwiderstände dar, deren Werte abhängig von der Substrat-Dotierstoffkonzentration und der vorliegenden Potenzialbarriere um mehrere Größenordnungen variieren. Die gegenüber den anderen in Frage kommenden Siliziden geringer ausfallende Barrierenhöhe von TiSi₂ bringt diesem somit einen weiteren nennenswerten Vorteil ein. In den beiden Diagrammen 3.12 werden experimentelle Messergebnisse verschiedener Labore von TiSi₂-Kontakten auf n- und p-leitendem Silizium mit dem theoretischen Modell verglichen. Für die vorliegenden Umstände¹⁵ kann von einer akzeptablen Übereinstimmung der Messwerte mit dem theoretischen Modell gesprochen werden.

Abgesehen von der Barrierenhöhe, welche einen großen Einfluss auf den Kontakt hat (sich jedoch außer von der Wahl des Materials kaum beeinflussen lässt), zeigen die Diagramme 3.12(a und b), dass die Dotierung des Substrates mindestens ebenso wichtig ist, um einen hoch leitfähigen Kontakt zu erhalten. Wenn die Dotierung passend gewählt worden ist, erreicht TiSi₂ spezifische Kontaktwiderstände im unteren Bereich von $10^{-10} \,\Omega \text{m}^2$ für p-leitende und sogar $10^{-11} \,\Omega \text{m}^2$ für n-leitende Substrate. Jedoch sind die Kontakte

¹⁵ Die in den Diagrammen 3.12 dargestellten Werte stammen aus unterschiedlichen Experimenten, die Proben sind mit verschiedenen Herstellungsprozessen verarbeitet und mit Hilfe von unterschiedlichen Messvorrichtungen charakterisiert worden.

selbst bei richtiger Wahl der Dotierungskonzentration stark vom Herstellungsprozess abhängig [SCW⁺87]. Durch Dotierstoffdiffusion während des Herstellungsprozesses oder im späteren Betrieb können sich Kontakte aufgrund von Abweichungen in der oberflächennahen Dotierung auch noch nachträglich verändern [HWM85]. Die Diffusion von Titan bzw. von TiSi₂ und Dotierstoffen innerhalb des Silizids wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

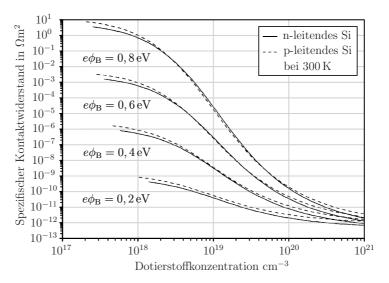


Abbildung 3.11.: Theoretische Kurven des spezifischen Kontaktwiderstands über der Dotierstoffkonzentration des Substrates für verschiedene Potenzialbarrieren zwischen Silizid und Halbleiter [VV96]

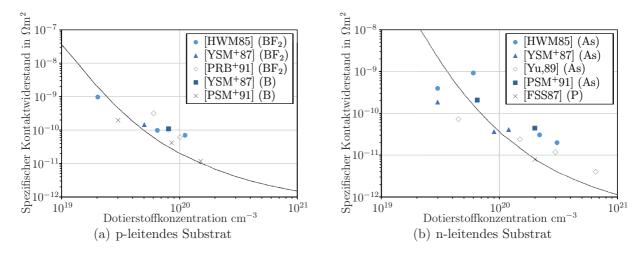


Abbildung 3.12.: Gemessene Kontaktwiderstandswerte von TiSi₂ auf Silizium im Vergleich zum theoretischen Model (durchgezogene Linie) von VARAHRAMYAN

3.3. Diffusion

Materialdiffusion ist innerhalb eines thermoelektrischen Moduls einerseits unerwünscht, andererseits insbesondere bei hohen Betriebstemperaturen unvermeidbar. Hierbei lassen sich zwei unterschiedliche Diffusionsrichtungen unterscheiden. Entweder diffundieren Teile des Verbindungsmaterials in das TE-Material oder Teile des TE-Materials, zumeist Dotierstoffe, in das Verbindungsmaterial. In beiden Fällen verändern die TE-Materialien lokal ihre Eigenschaften und verschlechtern dabei entweder ihr thermoelektrisches Verhalten, oder, wie schon zuvor beschrieben, es wird der Kontakt negativ beeinflusst. Daher sollten zumindest die Diffusionseigenschaften der beteiligten Stoffe bekannt sein, um mögliche Folgen abschätzen zu können.

Die Dotierstoffdiffusion läuft im meist in polykristalliner Form vorliegendem Silizid deutlich schneller ab als im einkristallinen Silizium [ÖPC+83]. Grenzflächendiffusion ist sowohl in Metallen [Har61] als auch in Polykristallen [AKM84], teilweise um mehrere Größenordnungen, schneller als Gitterdiffusion. Unter den verschiedenen im Silizid auftretenden Diffusionsmechanismen nimmt die Korngrenzendiffusion die wichtigste Rolle ein [Pel83]. Die schnelle Verteilung von Dotierstoffen entlang dieser Diffusionswege ist jedoch auf ihre Eindringtiefe beschränkt. Bei TiSi₂ liegen die per Transmissionselektronenmikroskop bestimmten Korngrößen bei 250 bis 430 nm (Herstellungstemperatur 900 °C) [GDd+86]. Die Korngrößen sind jedoch stark von der Herstellungstemperatur abhängig [CSW92]. Verschiedene Literaturwerte für Diffusionskoeffizienten D von Arsen (As) und Phosphor (P) in TiSi₂ sind in der Abbildung 3.13 dargestellt. Obwohl das Niveau der Diffusionskoeffizienten aus Silizium-technologischer Sicht verhältnismäßig hoch liegt, ist es doch wegen der deutlich größeren TEG-Abmessungen ausreichend niedrig, so dass Betriebstemperaturen bis 800 °C ohne Diffusionsbarriere (zumindest für die aufgeführten Dotierstoffe) möglich sind [CSW92].

Im Gegensatz zu As und P diffundiert Bor (B) bis zu einer Temperatur von 900 °C in TiSi₂ nicht, da es sich zuvor schon in eine ortsfeste TiB-Verbindung umwandelt [PSL⁺88]. Die mögliche Dotierstoffverarmung an der Halbleiteroberfläche und die damit einhergehende Steigerung des Kontaktwiderstandes ist hierdurch jedoch weiterhin gegeben. Obwohl die Löslichkeit von B in TiSi₂ eher gering ist, entsteht eine diffusionbegünstigende Treibwirkung durch die Bildung von TiB [GC98]. Auch wenn es sich somit nicht um einen

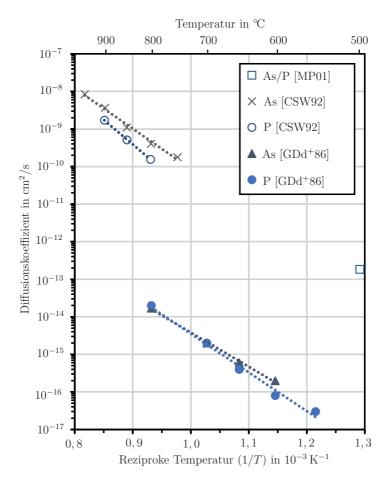


Abbildung 3.13.: Diffusionskoeffizienten verschiedener Dotierstoffe innerhalb von TiSi $_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

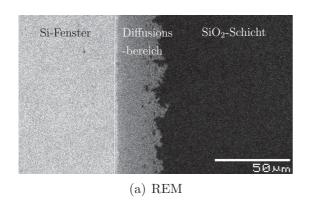
klassischen Diffusionsprozess handelt, sind die Folgen dieselben. Daher gilt auch für Bordotierte Halbleiter eine maximale Temperaturgrenze von 800 °C.

Wie weit Diffusionsprozesse die umliegenden Materialien beeinflussen können, ist am folgenden Beispiel zu sehen. Versuche zur Analyse des Formationsprozesses von TiSi₂ sollten zeigen, wie weit Silizium in Titan diffundieren kann. Hierfür wurden auf einem Si-Wafer Fenster in eine zuvor aufgebrachte SiO₂-Schicht¹6 geätzt¹7, um Diffusionsstartpunkte zu erzeugen. Anschließend ist nach einer kurzen Flusssäure-(HF)-Behandlung zur Entfernung des Oberflächenoxids 200 nm Titan ganzflächig aufgebracht¹8 worden. Anschließend erhitzen Halogenstrahler die gesamte Struktur innerhalb von Sekunden auf 700 °C (Rapid

 $^{^{16}}$ 200 nm durch feuchte Oxidation bei 960 °C mit 95 °C Wassertemperatur

 $^{^{17}}$ per RIE mit einem Gasfluss von jeweils 10,5 sc
cm CHF_3 und Argon bei einem Druck von 4 Pa und 120 W
 Hochfrequenzleistung

¹⁸ Per Kathodenzerstäubung (physikalisches Depositionsverfahren) bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ Pa, Prozessdruck von 2 Pa in Ar und einer Gleichstrom-(DC)-Leistung von 2 kW



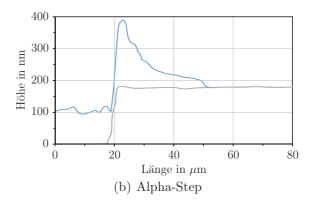


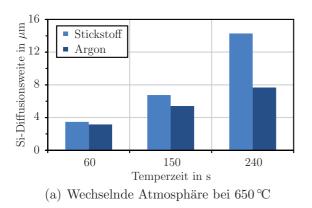
Abbildung 3.14.: Nach 700 °C RTP gewachsenes TiSi₂ als REM-Bild (a) und Alpha-Step-Graph (b) wobei die graue Linie die SiO₂-Kante und die blaue das Profil nach Titan-abscheidung, RTP und Titanrückätzung darstellt

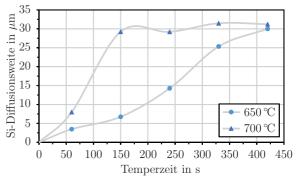
Thermal Processing - RTP) 19 und regen so das Silizium zur Diffusion in das Titan an. Die in Abbildung 3.14 zu sehenden Strukturen sind durch selektives, nasschemisches Zurück- ätzen 20 des noch verbliebenen Titans erzeugt worden.

In der REM-Aufnahme 3.14(a) sind die durch die Si-Diffusion ins Ti entstandenen TiSi₂-Strukturen zu sehen. Die ausgefranste Kante lässt vermuten, dass die Diffusion des Siliziums entlang der statistisch verteilten Korngrenzen verstärkt eintritt. Das nebenstehende Diagramm (b) zeigt den Unterschied zwischen den Oberflächenprofilen der SiO₂-Kante und dem darauf gewachsenen TiSi₂. Der X-Versatz zwischen den beiden Graphen in Abbildung 3.14(b) ist nur geschätzt, da die Kanten nicht simultan vermessen werden konnten. Unabhängig von diesem Versatz zeigen beide Bilder eine maximale SiO₂-Überwachsung bzw. Si-Diffusionsweite im Titan von $30\,\mu\mathrm{m}$. Der Einfluss der Atmosphäre auf das Wachstumsverhalten ist im Säulendiagramm 3.15(a) dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass in Stickstoff-(N₂)-Atmosphäre die gemittelte TiSi₂-Wachstumsrate mit 70 nm/s doppelt so hoch ist wie mit 35 nm/s in einer Argon-(Ar)-Atmosphäre. Diese Beobachtung widerspricht scheinbar einer Literaturquelle, welche beschreibt, dass N_2 zur Absättigung der offenen Bindungen und Bildung von Titannitrid (TiN) in den Korngrenzen führt. Dies unterbindet somit die Korngrenzendiffusion von Si und reduziert letztlich die TiSi₂-Wachstumrate [CGH96]. Laut Okamoto bildet sich TiN jedoch nur in den obersten 10-20 nm, wodurch sich aufgrund der deutlich dickeren Ti-Schichtdicke das zuvor beschriebene Verhalten nicht auf das vorliegende Experiment übertragen lässt. Die ermittelten Wachstumsraten selbst

 $^{^{19}}$ Basisdruck: $2 \cdot 10^{-2}$ Pa, Prozessdruck: $8 \cdot 10^{-2}$ Pa in Stickstoff bei einer Prozesszeit von 420 s

 $^{^{20}}$ Zusammensetzung 1 : 3 : 5 Volumenanteile Ammoniumhydroxid (NH4OH - 25 %); Wasserstoffperoxid (H2O2 - 30 %) und VE-Wasser





(b) Temperaturvariation in N₂-Atmosphäre

Abbildung 3.15.: Zeitabhängige Diffusion von Silizium in Titan bei unterschiedlichen Prozessatmosphären (a) und Temperaturen (b)

finden hingegen gute Übereinstimmung mit der Literatur [OTSM85]. Auch der dort erwähnte wurzelförmige Verlauf des TiSi₂-Wachstums gegenüber der Zeit konnte bestätigt werden, wobei das asymptotische Verhalten, wie Abbildung 3.15(b) darstellt, etwas stärker ausgeprägt ist. Außerdem zeigt sich hier auch der große temperaturbedingte Unterschied der Wachstumsrate bzw. der Diffusionsgeschwindigkeit.

3.4. Herstellung

Wie oben schon erwähnt, haben die Herstellungsparameter und -verfahren für TiSi₂ einen großen Einfluss auf dessen spätere Eigenschaften. Der spezifische Widerstand von TiSi₂ variiert beispielsweise zwischen Vollmaterial ($10-17\,\mu\Omega{\rm cm}$) bzw. Dünnschicht ($15-48\,\mu\Omega{\rm cm}$) im Spitze/Spitze-Vergleich um annähernd einen Faktor fünf [NNO+92, GNA+95]. In diesem Abschnitt sollen daher unterschiedliche Verfahren, einzelne Parameter daraus und dessen Auswirkungen auf die entstehenden Schichten analysiert werden. Die im Fließtext dieses Kapitels genannten Prozesse sind für die gesamte Arbeit als Standardprozesse zu sehen und finden, sofern nicht explizit anders erwähnt, Anwendung.

Tabelle 3.2.: Siliziumverbrauch und Schichtdickenverhältnisse für C49- und C54-TiSi₂ [OZ95]

Phase	Siliziumverbrauch bezogen	Schichtdickenverhältnisse des Silizids			
	auf die Metalldicke	zum Metall, Silizium und dessen Summe			
	$t_{ m Si}/t_{ m M}$	$t_{ m sil}/t_{ m M}$	$t_{ m sil}/t_{ m Si}$	$t_{ m sil}/(t_{ m M}+t_{ m Si})$	
C49-TiSi ₂	2,22	2,33	1,05	0,72	
C54-TiSi ₂	2,22	2,44	1,10	0,76	

Während der Silizidbildung wird der Stöchiometrie zufolge eine zur Metallmenge proportionale Menge Silizium verbraucht. Die Tabelle 3.2 listet diesbezüglich unterschiedliche Verhältnisse auf, welche für die Herstellung von hochwertigem TiSi₂ von großer Bedeutung sind. Die Auswirkungen von Abweichungen zu dem optimalen Verhältnis in Bezug auf den spezifischen Widerstand der daraus entstehenden Schicht ist im Diagramm 3.16 dargestellt. Ein vollständiges Phasendiagramm von Silizium und Titan befindet sich im Anhang A.4. Bei einem ungünstigen Verhältnis kann sich der Widerstand um bis zu einer Größenordnung verschlechtern. Die passende Stöchiometrie bildet daher den ersten wichtigen Parameter für eine hochleitfähige TiSi₂-Schicht und ist unabhängig von dem Fertigungsverfahren grundsätzlich genau zu kontrollieren.

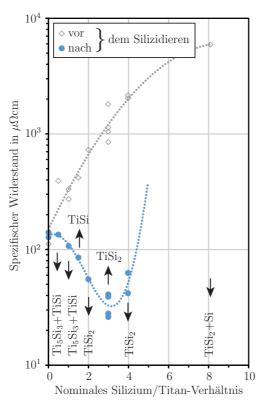


Abbildung 3.16.: Spezifischer Widerstand und hauptsächlich vorliegende Verbindung in Abhängigkeit vom Silizium/Titan-Verhältnis (vgl. [Mur83])

Der aus der Halbleitertechnologie bekannte und bis heute meist genutzte Weg, TiSi $_2$ herzustellen, besteht darin, Titan auf einer Silizium-Oberfläche abzuscheiden und per RTP-Verfahren kurzzeitig unter Vakuum oder in Schutzgas-Atmosphäre auf Temperaturen im Bereich von $650-800\,^{\circ}$ C zu erhitzen und dabei zu silizidieren. Bei diesem Verfahren sind gleich mehrere Faktoren von großer Relevanz. Als erstes muss die Silizium-Oberfläche von seinem natürlichen Oxid befreit werden, da diese das Wachstum des Silizids behindert und

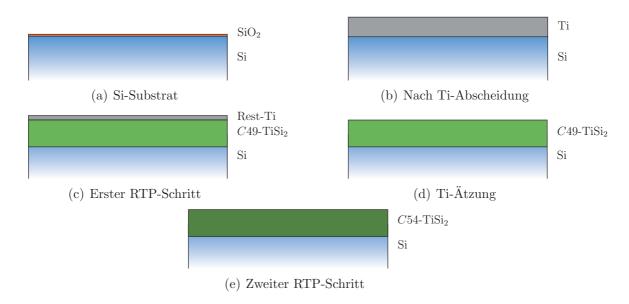


Abbildung 3.17.: Silizidbildung per idealisiertem RTP-Prozess aus der Siliziumtechnologie

den entstehenden elektrischen Kontakt negativ beeinflusst [CGH96]. In der Regel wird hierfür eine kurze HF-Behandlung verwendet, da sie nicht nur zuverlässig das Oxid entfernt, sondern gleichzeitig eine temporäre Schutzschicht aus OH-Gruppen an der Si-Oberfläche hinterlässt, welche ein erneutes Oxidieren bis zu 10 min verhindert [Hil14]. Innerhalb dieser Zeit muss der Silizium-Wafer in eine sauerstofffreie Umgebung, beispielsweise die Schleuse der Titan-Depositionsanlage, überführt werden. Zum einfacheren Verständnis des Prozesses sind unter Abbildung 3.17 fünf Momentaufnahmen der prozessbedingten Schichtabfolge schematisch abgebildet.

In den folgenden Versuchen wird hierfür eine Magnetron-Kathodenzerstäubungsanlage (Sputter-Anlage - engl. für "zerstäuben") mit einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ Pa, einem Prozessdruck von 2 Pa in Ar-Atmosphäre und einer Gleichstrom-(DC)-Leistung von 2 kW verwendet. Nach der Abscheidung von 200 nm Ti folgt die erste RTP-Behandlung bei 650 bzw. 700 °C, welche mit einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ Pa und einem Prozessdruck von $8 \cdot 10^{-2}$ Pa in N_2 - oder Ar-Atmosphäre durchgeführt wird (vgl. Abbildung 3.17(b)). Theoretisch kann die Temperatur hier auch deutlich niedriger gewählt werden, wenn die zu silizidierenden Schichten vollständig frei von Sauerstoff ist. Berti et.al. konnten zeigen, dass sich Titan im Ultrahochvakuum schon bei 400 °C silizidieren lässt, und eine 1-2 nm dicke SiO_2 -Schicht an der Oberfläche des Si-Substrates zu einem Anstieg der benötigten Reaktionstemperatur auf 500-600 °C führt [BDC+84]. Im Anschluss an die erste Temperung folgt die selektive Rückätzung des nicht-silizidierten Titans durch ei-

ne Ammoniak-haltige Nasschemieätzung der Volumenanteilzusammensetzung 1 : 3 : 5 aus Ammoniumhydroxid (NH₄OH - 25 %), Wasserstoffperoxid (H₂O₂ - 30 %) und vollent-salztem (VE)-Wasser. Nach diesem Prozessschritt (vgl. Abb. 3.17(d)) erfolgt die letzte RTP-Behandlung mit einer Temperatur zwischen 750 und 850 °C.²¹ Die hohe Temperatur lässt die in der ersten Temperung entstandene C49-Phase des TiSi₂ in die hochleitfähige C54-Phase wechseln (vgl. Abb. 3.17(e)).

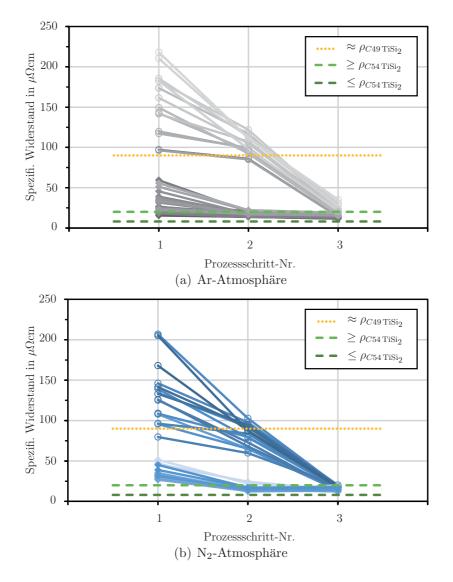


Abbildung 3.18.: Spezifische Widerstände nach Prozessschritt 1) erster RTP-Behandlung (bei 650 °C Ringe und 700 °C Rauten), 2) nasschemische Ti-Ätzung und 3) zweite RTP-Behandlung bei 750 °C

²¹ Die Zweiteilung der RTP-Temperung ist erforderlich, um ein gezieltes Überwachsen von Isolationsgebieten zu ermöglichen.

Um den Silizidierungsprozess besser zu verstehen und diesen dadurch später optimal durchführen zu können, sind verschiedene Analysen vorgenommen worden. Die Diagramme 3.18 visualisieren beispielsweise elektrische Messwerte, welche unter (1) nach der 600 °C-RTP-Behandlung (siehe Abbildung 3.17(c)), unter (2) nach der nasschemischen Titanrückätzung (siehe Abbildung 3.17(d)) und unter (3) nach der zweiten und heißeren RTP-Prozessierung zur endgültigen Silizidbildung erfasst wurden (siehe Abbildung 3.17(e)). Auf den ersten Blick scheinen beide Diagramme, welche jedoch unterschiedliche Prozessatmosphären widerspiegeln, ähnliche Verläufe zu zeigen. Jede Linie repräsentiert eine einzelne Probe, wobei durch die große Menge an Linien auch die Streuung erkennbar wird. Allgemein lässt sich sagen, dass unabhängig von einer Ar- oder N₂-Atmosphäre der Hauptunterschied in der Prozessführung in der genutzten Temperatur während der ersten RTP-Behandlung liegt. Niedrigere Temperaturen um 650 °C erzeugen eine etwas schlechter elektrisch-leitfähige Schicht und stärkere Streuung als höhere Temperaturen um 700 °C, was der temperaturabhängigen Phasenbildung von TiSi₂ geschuldet ist. Der Unterschied zwischen den beiden Prozesstemperaturen wird im zweiten Messpunkt erst wirklich deutlich, da nach der Rückätzung des nicht reagierten Titans kein ausgleichendes Restmetall mehr existiert, und so nur noch das Silizid zum gemessenen Widerstand beiträgt. Hier ist eindeutig zu erkennen, dass sich aus dem kälter getemperten Titan hauptsächlich die C49 gebildet hat, und die höheren Temperaturen bei der zweiten Versuchsreihe gleich im ersten Schritt die C54-Phase entstehen ließen. Vergleicht man an diesem Punkt die beiden Diagramme bzw. die beiden Prozessatmosphären miteinander, fällt auf, dass die Messwerte aus dem Stickstoff-Prozess generell eher unterhalb und die aus dem Argon-Prozess eher oberhalb der Durchschnittswerte von C49-TiSi₂ (durch eine gelbe Linie im Diagramm gekennzeichneten) liegen. Nach dem dritten und abschließenden Prozessschritt zeigt sich nochmals die Uberlegenheit des Stickstoff-Prozesses. In der Ar-Atmosphäre erreichen die kälter getemperten Schichten nur teilweise den aus der Literatur bekannten (und im Diagramm durch die grünen Linien gekennzeichneten) Zielwiderstandsbereich [MRDF82, GNA⁺95, CGH96]. Die Ursache hierfür liegt im Prozessablauf. Der idealisierte Prozess ist in der schematischen Abbildung 3.17 darstellt. Abbildung 3.19(a) zeigt hingegen eine Sammlung von möglichen Fehlern, die während der vorgestellten Silizidierung möglich sind. Wenn vor der Titan-Abscheidung das natürliche Oxid nicht vollständig, sondern nur teilweise entfernt wurde, kann dies im schlimmsten Fall zu einer nicht durchgängigen Silizidschicht führen. Darüber hinaus behindert das verbleibende SiO₂ den Kontakt zwischen dem Substrat und dem entstehenden TiSi₂. Dies war jedoch für das vorliegende Expe-

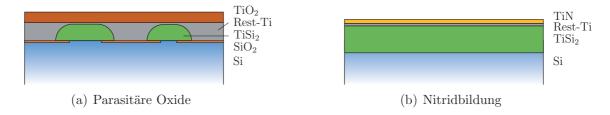


Abbildung 3.19.: Momentanaufnahmen aus realen RTP-Prozessen

riment auszuschließen, da alle Wafer direkt vor der Titanabscheidung einer HF-Ätzung unterzogen wurden. Eine zweite Fehlerquelle, die in diesem Fall näherliegend ist, besteht in der Bildung von Titanoxid (TiO_2) durch eine zu große Menge an Restsauerstoff in der Prozessatmosphäre.

Der Bildung von TiO₂ lässt sich auf verschiedene Weisen entgegenwirken. Die naheliegendste Möglichkeit besteht darin, die Restsauerstoffmenge zu reduzieren, was sich durch Absenken des Partialdruckes erreichen lässt. Dies bedingt jedoch längere Pumpzeiten und insgesamt einen höheren instrumentellen Aufwand, was letztlich die Produktionskosten steigert. Eine zweite Möglichkeit liegt darin, ein anderes Reaktionsprodukt gezielt mit in die Prozesskammer einzuleiten, welches die Sauerstoffreaktion unterbindet oder zumindest reduziert. Hierfür eignet sich Stickstoff, da es TiN bildet (vgl. Abbildung 3.19(b)) und dieses auch problemlos durch den nachfolgenden Ätzschritt abgelöst werden kann [OTSM85]. Dies bestätigen die oben vorgestellten Messungen bzw. erklärt den gemessenen Widerstandsanstieg in Abhängigkeit von den Prozessatmosphären.

Die Auswirkungen der Prozessatmosphäre gehen zurück, wenn die erste Temperung bei 700 °C (anstatt 650 °C) durchgeführt wird. So verringert sich der relative Widerstandsabstand zwischen den in unterschiedlichen Atmosphären hergestellten Silizidschichten von 17 % auf 4 % bei 700 °C. Nichtsdestotrotz bildet die Stickstoff-Atmosphäre die bessere Schichtqualität aus. Darüber hinaus lässt sich sagen, dass nicht nur die Temperatur, sondern auch gerade bei niedrigeren Temperaturen die Verweildauer einen nennenswerten Einfluss auf die Schichtqualität hat. Folglich ist das Temperatur/Zeit-Budget für die Silizidbildung entscheidend, was auch mehrere Literaturstellen belegen [BDC+84, AHH+85]. Sofern keine gezielten Überwachsungen durch das TiSi₂ erfolgen sollen, haben sich 90 s als ausreichende Prozesszeit herausgestellt.

Die minimal notwendige Temperatur zur Bildung von hochleitfähigem TiSi₂ ist von Strukturbreiten abhängig [JNCP91, DW00]. Dies liegt daran, dass der Phasenwechsel im

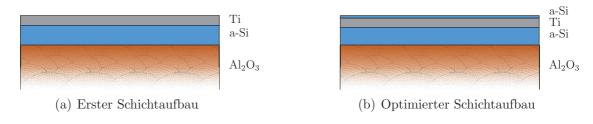


Abbildung 3.20.: Silizidherstellung auf nicht-Si-haltigen Substraten

oben beschriebenen Temperaturbereich von C54-Kristallisationspunkten ausgeht, welche nur statistisch verteilt vorkommen. Bei kleinen Strukturen unter 1 μ m ist die Wahrscheinlichkeit für die Existenz eines solchen Startpunktes nur noch sehr klein, was dazu führt, dass deutlich höhere Temperaturen oberhalb von 900 °C benötigt werden, um einen vollständigen Phasenwechsel zu garantieren [ZÖ03]. So hohe Temperaturen sind jedoch wegen verschiedenen zuvor genannten Hindernissen ungünstig und sollten daher vermieden werden. Jedoch ist diese Dünn-Linien-Problematik für Anwendungen in thermoelektrischen Generatoren unkritisch, da alle Strukturen hier deutlich größer ausfallen und somit von diesen Effekten verschont bleiben. Demzufolge reicht die verhältnismäßig niedrige Maximaltemperatur von 750 °C im zweiten RTP-Prozess aus.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass das Substrat, auf dem das Silizid hergestellt wird, Silizium beinhaltet und somit als Si-Quelle für die Silizidbildung zur Verfügung steht. Speziell in der Zielanwendung in TEGs ist davon jedoch nicht auszugehen. Selbst wenn die TE-Materialien Silizium-haltig sein sollten, darf dieses keine Anwendung zur Silizidbildung finden, da sich sonst die aufwendig eingestellten Eigenschaften des TE-Materials verändern. Daher muss ein Integrationsprozess gefunden werden, welcher die Unversehrtheit der umliegenden Materialien gewährleistet.

Eine Möglichkeit besteht darin, das benötigte Silizium gesondert per Plasma unterstützter Gasphasenabscheidung (Plasma~Enhanced~Chemical~Vapor~Deposition - PECVD) bei vertretbaren Temperaturen als amorphes Silizium (a-Si) abzuscheiden. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C und einem Prozessdruck von 133 Pa werden durch 400 sccm Silan-(SiH₄)-Gasfluss und 20 W Hochfrequenzleistung rund 21 nm/min abgeschieden. Das Schema 3.20(a) zeigt den hierfür genutzten Schichtaufbau von a-Si und Ti auf Al₂O₃-Keramiksubstrat. Anschließend wird der zuvor beschriebene RTP-Prozess genutzt, um das gewünschte Silizid zu formen. Eigene Versuche zeigen, dass das aus amorphem Silizium hergestellte TiSi₂ Widerstandswerte von 21,7 $\mu\Omega$ cm in Ar- und sogar 19,1 $\mu\Omega$ cm in N₂-Atmosphäre erreicht. Um den Einfluss kleinster Sauerstoffreste (O₂) auf die Herstel-

3 Titandisilizid Universität Paderborn

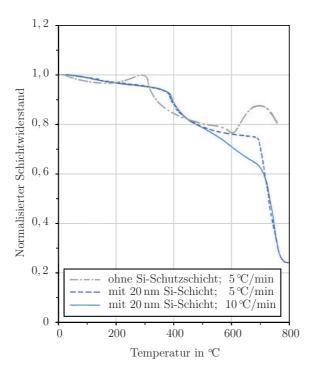


Abbildung 3.21.: Temperaturabhängiger normalisierter Schichtwiderstand von TiSi₂ mit/ohne Si-Schutzschicht während einer in-situ Messung bei einer Ofenfahrt in N_2 + 20% O₂-Atmosphäre (vgl. [NNO⁺92])

lung zu verhindern, ist eine spezielle Sichtabfolge sinnvoll. Das Aufteilen des amorphen Siliziums in eine dicke Grundschicht unterhalb und eine dünne Schutzschicht oberhalb des Titans (vgl. Abbildung 3.20(b)) reduzierte die unerwünschte Oxidation des Ti deutlich und steigerte die Ausbeute auf ein akzeptables Niveau. In der Literatur finden sich noch umfangreichere Tests diesbezüglich, welche beipielhaft in Abbildung 3.21 dargestellt sind. Hier wurden eine gesputterte 20 nm-Si-Schicht auf co-gesputtertes, Silizium-armes TiSi_{1,6} (auf einem polykristalienem Si-Substrat) aufgebracht und dessen spezifischer Widerstand während einer Ofenfahrt mit 20 %-iger O_2 -Atmosphäre in-situ gemessen [NNO⁺92]. Wie in dem Diagramm zu sehen ist, beginnt der Widerstand der ungeschützten Probe (durch die graue, punkt-gestrichelte Linie repräsentiert) bei 600 °C kurz mit einem Abfall (bzw. der Bildung von C54-TiSi₂), steigt aber dann bedingt durch die einsetzende Oxidation, welche auch optisch deutlich sichtbar ist, wieder an. Im Gegensatz dazu senkt die Probe mit Si-Schutzschicht bei rund 400 °C und nochmals bei ca. 700 °C ihren spezifischen Widerstand, was auf die Bildung von C49 bzw. C54-TiSi₂ schließen lässt.

Eine Reproduktion dieses Ergebnisses mit Hilfe von a-Si als Schutzschicht für eine Ofenfahrt bei Umgebungsatmosphäre war jedoch nicht möglich, da der a-Si/Ti/a-Si-Stapel trotzdem oxidierte, wie die REM-Aufnahme in Abbildung 3.22 verdeutlicht. Die kristal-

linen Strukturen sind ein Zeichen für die Entstehung von TiO₂, was sich auch durch die mit bloßem Auge sichtbare Verfärbung der Schicht und die Widerstandsmessung bestätigt. Das per PECVD aufgebrachte amorphe Silizium ist nicht so dicht wie das gesputterte Silizium von Nobili, was letztlich doch zur Oxidation des Titans geführt hat. Die RTP-Prozesse bleiben somit einer Ofenfahrt überlegen, wobei die verwendete a-Si-Schicht auch hier bessere Ergebnisse erzielt.

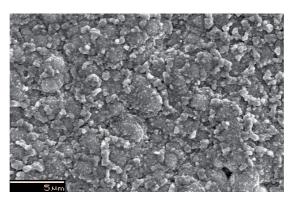


Abbildung 3.22.: REM-Aufnahmen eines oxidierten $Si(100\,\mathrm{nm})/Ti(500\,\mathrm{nm})/Si(1.000\,\mathrm{nm})$ -Stapels nach einer $800\,^\circ\mathrm{C}$ -Ofenfahrt in Umgebungsatmosphäre

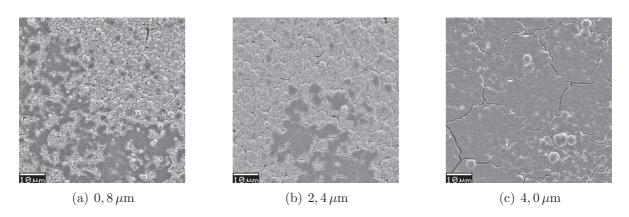


Abbildung 3.23.: REM-Aufnahmen von unterschiedlicher TiSi $_2$ -Schichtdicken nach einer 900 °C-Temperung auf Al $_2$ O $_3$ -Substrat

Um Titandisilizid jedoch in TEGs einsetzen zu können, werden dickere Schichten benötigt als die bisher getesteten rund 200 nm. Hierfür soll das gute Ergebnisse liefernde Verfahren mit amorphem Silizium Anwendung finden. Um die Diffusionswege des Silizium nicht zu groß werden zu lassen, ist die maximale Einzelschichtdicke beschränkt worden. Dies führt zwangsweise dazu, dass, um angestrebte Schichtdicken im μ m-Bereich zu erzeugen, die übliche Schichtabfolge mehrfach aufeinander abgeschieden werden muss. Prinzipiell spricht dem nichts entgegen, jedoch haben diesbezügliche Versuche gezeigt, dass die Materialdiffusion in Verbindung mit der thermischen Ausdehnung zur Rissbildung tendiert. Die

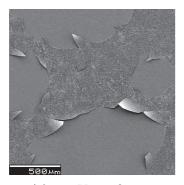
3 Titandisilizid Universität Paderborn

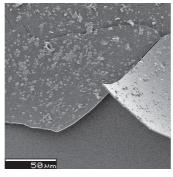
REM-Aufnahmen unter 3.23 zeigen die zunehmende Rissbildung bei ansteigender Schichtdicke. Alle dargestellten Schichten sind mit dem gleichen Prozess erzeugt worden, wobei nur die Anzahl der Schichtstapel erhöht wurde. Die kugelförmige Grundstruktur entsteht durch das keramische Al_2O_3 -Substrat und begünstigt die Rissbildung zusätzlich. Abbildung 3.23(a) zeigt, dass bei einer Schichtdicke von 800 nm noch keine Risse zu erkennen sind²². Bei einer Dicke von 2,4 μ m (b) lassen sich erste Ansätze, bedingt durch das Substrat, erkennen, und bei 4 μ m (c) ist ein klares Rissmuster zu verzeichnen. Abgesehen von der Rissbildung ist das Verfahren mit dem PECVD-a-Si-Prozess für kommerzielle Anwendungen viel zu aufwendig und somit aus Kostengründen nicht konkurrenzfähig.

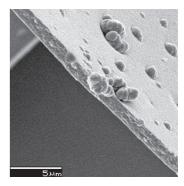
Ein weiteres getestetes Verfahren verfolgt das Ziel, durch deutlich dünnere Schichten die Diffusionsproblematik zu reduzieren. Hierfür wurden dieselben Prozesse wie zuvor eingesetzt, nur wurden die Prozesszeiten verkürzt und die Wiederholungen erhöht. Im Detail bedeutet dies, dass pro Wiederholung zusammengenommen 40 nm Ti und a-Si im stöchiometrischen Verhältnis jeweils einzeln abgeschieden werden. Bei dieser Konfiguration und ab einer bestimmten Anzahl von Bilayern entsteht darüber hinaus der Vorteil, dass die zum Silizid führende Reaktion exotherm und selbsterhaltend abläuft. Somit reicht ein kurzer Startimpuls aus, um sicher den gesamten Stapel in Silizid zu verwandeln [BWG⁺10]. Eigene Tests konnten zeigen, dass nach diesem Verfahren erstellte Schichten eine bessere Topologie besitzen, da keine Risse innerhalb der Schichten mehr zu finden sind. Jedoch führt die exotherme Reaktion dazu, dass die thermisch induzierten mechanischen Spannungen bis zur Ablösung des Silizids vom Substrat (in diesem Fall Silizium) führen. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 3.24 zeigen sowohl das Abplatzen und Aufwölben sowie die bessere Schichttopologie. Optimal ist letztere jedoch immer noch nicht, da sich hier, statistisch verteilt, kristalline Auswüchse auf der TiSi₂-Schicht abzeichnen, welche auf eine unpassende Stöchiometrie hinweisen. Dies wird auf die zeitgesteuerten Abscheideverfahren zurückgeführt, die eine passende Materialstöchiometie nur schwer ermöglichen. Doch selbst wenn diese Probleme gelöst wären, bliebe auch dieses Verfahren für kommerzielle Anwendungen zu aufwendig und kostspielig.

Dementsprechend muss ein anderes Verfahren gefunden werden, um kosteneffizient, hochleitfähige TiSi₂-Schichten mit ausreichender Dicke abscheiden zu können. In der Literatur werden Unterdruckgasphasenabscheidungsprozesse (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition* - LPCVD) genannt, mit Hilfe derer sich TiSi₂ direkt abscheiden lässt. Generell

 $^{^{22}}$ Die Struktur oben rechts in Abbildung 3.23(a) ist durch das Substrat bedingt und nicht durch die Beschichtung entstanden.







(a) 50x Vergrößerung

(b) 500x Vergrößerung

(c) 5.000x Vergrößerung

Abbildung 3.24.: REM-Aufnahmen von abgelösten, exotherm hergestellten TiSi₂-Schichten auf Si-Wafer

kann hier in Chlor-haltige und nicht Chlor-haltige Prozesse auf Basis von Titantetrachlorid (TiCl₄) [Men93, Eng92] bzw Titantetraiodid (TiI₄) [RJA98] unterschieden werden. Während erstere giftige oder ätzende Prozessprodukte wie Chlorgas und Salzsäure erzeugen, ist es mit TiI₄ möglich, TiSi₂ ohne solche gefährlichen Nebenprodukte abzuscheiden. Auch wenn RHEE Schichten mit akzeptablen spezifischen Widerständen von $34\,\mu\Omega$ cm erreicht, bleibt offen, wie schnell oder langsam solche Schichten aufwachsen. Allgemein liegen die Abscheideraten bei LPCVD-Prozessen im Bereich von $20-30\,\text{nm/min}$ [Mad12].

LPCVD-Verfahren sind jedoch aufgrund von zumeist teuren Präkursor-Gasen und hohen Prozesstemperaturen sehr kostspielig. Darüber hinaus sorgen die für die gesamte Prozessdauer anhaltenden hohen Temperaturen für starke Einschränkungen bezüglich verwendbarer Substrat- bzw. thermoelektrischer Materialien. Demzufolge ist von diesem Verfahren Abstand genommen und ein kommerzielles TiSi₂-Sputtertarget verwendet worden. Das gesputterte TiSi₂ liefert eine gute Schichtqualität, akzeptable Abscheideraten (bis 140 nm/min) und stellt ein verhältnismäßig günstiges Verfahren dar.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie-(XPS)-Messungen, welche im Folgenden zur Analyse der unterschiedlicher TiSi $_2$ -Schichten eingesetzt werden, ermöglichen im Vergleich zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) nicht ausschließlich Aussagen über die Anwesenheit von Elementen, sondern geben darüber hinaus auch Auskunft über die physikalisch-chemischen Zustände dieser und deren Häufigkeit. Ein weiterer wichtiger Unterschied ist die Oberflächensensitivität bzw. verfahrensbedingte Analyseschichtdicke, welche bei EDX in der Größenordnung um 1 μ m liegt und bei XPS nur rund 5 nm umfasst [WW05].

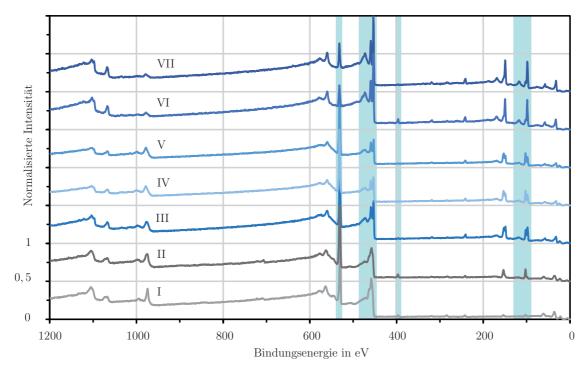


Abbildung 3.25.: XPS-Übersichtsspektren unterschiedlicher TiSi₂-Proben (Y-Versatz: 0,5) mit farblicher Markierung der Bereiche aus den seperaten Diagrammen 3.26

Die auf den jeweiligen Maximalwert normierten XPS-Übersichtsspektren aus Abbildung 3.25 zeigen TiSi₂-Proben aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren. Um eventuelle oberflächliche Verunreinigungen und Oxide zu eliminieren, sind vor der Aufnahme der Spektren von allen Proben ca. 20 – 25 nm mit Hilfe einer Argon-Sputterquelle abgetragen worden. Generell lassen sich die Proben in zwei Gruppen unterteilen, wobei die eine Gruppe direkt mit TiSi₂ besputtert wurde und die anderen Silizium-Wafer nur eine Ti-Schicht bekamen, welche erst im Nachgang per RTP silizidiert wurde. Im Diagramm 3.25 ist die Bezeichnung nach aufsteigender Qualität der Schichten gewählt worden, wobei I die ungeeignetste und VII die für TEGs am besten geeignete Schicht widerspiegelt und somit die höchste Qualität aufweist. Die an dieser Stelle willkürlich wirkende, qualitative Einordnung wird in den folgenden Absätzen erklärt.

Die Schichten I, II und VI, VII sind aus silizidiertem Titan entstanden, wobei die ersten beiden offen und die letzten beiden durch einen zweiten Wafer abgedeckt in der RTP-Prozesskammer lagen. Der zusätzliche Wafer stellt eine ähnliche Schutzschicht wie die zuvor beschriebene extra a-Si-Schicht dar und verbessert merklich die Schichtqualität. Die Proben III, IV und V bestehen aus direkt gesputtertem TiSi₂, wobei Probe III im Gegensatz zu den anderen beiden keine RTP-Behandlung erhalten hat. Die RTP-behandelten

Element	Linienbezeichnung	Spezies	Bindungsenergie	Quellen
	(Orbital)		in eV	
О	1s	SiO_2	532, 4 - 533, 2	$[MP96, ASJ^+96]$
О	1s	${ m Ti}_2{ m O}_3$	531, 3	[KZG92]
О	1s	${ m TiO_2}$	529, 7 - 530, 2	[TKSOT80, WP81]
Ti	$2p_{1/2}$	Ti	460, 0	[EBMW88]
Ti	$2p_{1/2}$	$TiSi_2$	459, 1	[EJ95]
Ti	$2p_{3/2}$	Ti	453, 7 - 454, 0	[And82, BSM89]
Ti	$2p_{3/2}$	${ m TiSi}_2$	453, 1 - 453, 9	[EJ95, Gal88]
N	1s	TiN	396, 9 - 397, 2	[Pri95, ST92]
Si	2s	Si	150, 5	[PLA91]
Si	$2p_{3/2}$	SiO_2	103 - 104	[TLIR78, ML85]
Si	$2p_{1/2}$	Si	99, 1	[KYM ⁺ 95]
Si	$2p_{3/2}$	Si	98, 7 - 99, 8	[ALP+93, FRH+92]
Si	$2p_{3/2}$	$TiSi_2$	98,8	[PZGS86]

Tabelle 3.3.: Bindungsenergie von ausgesuchten Spektrallinien

Probenpaare unterscheiden sich alle in zwei unterschiedlichen Basisdrücken, wobei die Proben mit höherem Vakuum das bessere Ergebnis liefern. Bei den gesputterten Proben und bei den abgedeckten Proben sind die Unterschiede jedoch so klein, dass der Mehraufwand des höheren Vakuums nicht notwendig ist.

In der folgenden detaillierten Auswertung sind nur noch einzelne Vertreter der oben genannten Probenpaare aufgeführt. Schicht I ist eine mit einem verhältnismäßig schlechten Vakuum (Basisdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ Pa) silizidierte Ti-Schicht. Probe V besteht aus einer gesputterten TiSi₂-Schicht und wurde mit einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ Pa getempert. Bei demselben Druck wurde die Ti-Schicht VII abgedeckt silizidiert. Diagramm 3.26(a) vergrößert den Bereich der dem 1s Orbital von Sauerstoff (O 1s) zugeordneten Bindungsenergien und stellt die Spektren der drei genannten Schichten gegenüber. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist in jedem Fall unerwünscht, da es die elektrischen Eigenschaften des umliegenden Materials verschlechtert. Schon hier zeigt sich Probe VII mit dem geringsten Sauerstoff-Gehalt als favorisierte Herstellungsmethode. Alle für die Auswertung nötigen Signalübergänge bzw. ihre Bindungsenergien sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die Peaks der Proben V und VII liegen um 532 eV, was auf SiO₂ schließen lässt, wogegen sich bei I der Peak bei 530 eV befindet und auf TiO₂ hinweist. Die Asymmetrie des Peaks zeigt mehrere

Oxidationszustände, beispielsweise Ti₂O₃ (531, 3 eV). Diese Beobachtung lässt sich direkt auf die jeweils genutzten Prozesse zurückführen. Das schlechte Vorvakuum von Probe I sorgt für eine große Restsauerstoffmenge in der Prozesskammer, welche schneller mit dem Ti reagiert als das darunterliegende Silizium. Im Gegensatz dazu sind bei den anderen beiden Prozessen kaum Titanoxide feststellbar, was für eine vollständige Umwandlung in TiSi₂ spricht. Der hohe Anteil an SiO₂ in der TiSi₂-gesputterten Probe ist ein Hinweis auf eine Sauerstoff-Vergiftung des genutzten Targets, da die Prozesstemperatur von 750 °C ansonsten maximal zu einer sehr geringen Siliziumoxidation führt, welche unterhalb der zuvor durch die Argon-Sputterquelle abgetragene Schichtdicke liegt. Darüber hinaus haben die Proben VII und V jeweils denselben RTP-Prozess durchlaufen, aber in Probe VII ist kaum Sauerstoff nachweisbar. Dies bedeutet, dass der Sauerstoff in Probe V schon vor der Temperung vorhanden gewesen sein muss.

Der Graph VII im nächsten Diagramm 3.26(b) stellt wieder das Musterbeispiel für TiSi₂ dar. Es ist deutlich das charakteristische Dublett von Ti (2p_{1/2} und 2p_{3/2}) zu erkennen. Solche Dubletts entstehen durch die Spin-Bahn-Kopplung in p-Orbitalen und weisen elementspezifische Kopplungskonstanten auf [HW04]. Für Ti ist dieses sehr gut auflösbar, ganz im Gegensatz zu der Kopplungskonstanten des Dubletts von Si, welche unterhalb der Auflösungsgrenze liegt und somit wie ein einzelner leicht aufgeweiteter Peak aussieht (siehe Tabelle 3.3). Zusätzlich sind bei beiden Ti-Peak-Schultern bei 459 eV und 453 eV zu erahnen, welche auf TiSi₂ schließen lassen. Positiv zu erwähnen sind auch die (im Übersichtsspektrum besser erkennbaren) plasmonischen Resonanzen, die bei den Proben VII und V auftreten und auf eine hohe elektrische Leitfähigkeit schließen lassen [Hol13]. Die Form des Titan-Peaks ist bei der Probe I völlig verloren gegangen und lässt somit, wie zuvor schon vermutet, auf viele Oxidationsstufen schließen [WW05].

Das Diagramm 3.26(c) zeigt einen kleinen Peak für TiN bei der Probe I. Aufgrund von unterschiedlichen Grundlinien der verschiedenen Proben haben die abweichenden Niveaus innerhalb des Diagramm keine Bedeutung. Dass die beiden anderen Graphen keinen solchen Peak aufzeigen, lässt sich jedoch dadurch erklären, dass sich während der RTP-Behandlung Nitrid nur an der Oberfläche gebildet hat und somit durch den Argonbeschuss vollständig abgesputtert wurde. Da die Temperung aller Proben in N₂-Atmosphäre erfolgte, bestätigt diese Messung, dass der Stickstoff nur bei nicht-silizidierten Proben tiefer als 20 nm eindringen kann, wie aus der Literatur bekannt ist [OTSM85].

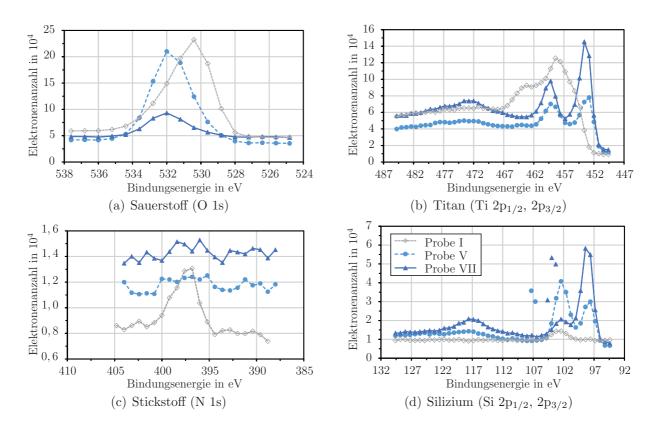


Abbildung 3.26.: Unterschiedliche Ausschnitte (unterteilt in verschiedene Bindungsenergiebereiche von ausgesuchten Elementen) der XPS-Spektren von TiSi₂-Proben: I - grau/gepunktet; V - hellblau/gestrichelt und VII - dunkelblau/durchgezogen

Der letzte Vergleich der drei Herstellungsverfahren in Diagramm 3.26(d) erlaubt aufgrund der Nähe der Si- und TiSi₂-Linien keine eindeutige Zuordnung. Nichtsdestotrotz ist auch hier bei Probe VII wieder eine Schulterbildung oder zumindest eine Aufweitung des Si(2p_{3/2})-Peaks zu erkennen, was auf TiSi₂ schließen lässt. Bei der Proben V und I werden SiO₂-Peaks bei 103 eV sichtbar. Für die direkt gesputterte TiSi₂-Probe ist dies nochmals ein deutliches Zeichen, dass der Sauerstoff schon im Targetmaterial enthalten sein muss. Der sehr kleine Peak bei Probe I zeigt eher, dass an sich kaum Silizium in der Schicht zu finden ist, da sie hauptsächlich oxidiert und nicht silizidiert wurde.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass bei sauerstofffreier Prozessierung TiSi₂-Schichten mit sehr hoher Qualität erreichbar sind. Der Anteil an unerwünschten Fremdatomen ist gering und hat somit keinen nennenswerten Einfluss auf die Schichtqualität. Auch im letzten Spektrum (Diagramm 3.26(d)) sind wieder deutliche plasmonische Resonanzen zu erkennen, welche eine hohe elektrische Leitfähigkeit anzeigen.

3.5. TiSi₂ in der Anwendung

Um einen besseren Überblick über die vorangegangenen detailliert beschriebenen Eigenschaften von Titandisilizid zu erhalten, werden hier alle wichtigen Werte für die Anwendung innerhalb eines TEGs nochmals in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert	
Dichte	$4,07\mathrm{g/cm^3}$	Poissonzahl	0,22	
Elastizitätsmodul	255 - 264 GPa	Schmelzpunkt	1500 °C	
Biegefestigkeit	210 MPa @20 °C	Zugfestigkeit	150 MPa @20 ℃	
Druck-	117,9 MPa @20 °C	Thermische	800°C (in Luft)	
festigkeit	5,5 MPa @1200 ℃	Stabilität	940°C* (in Vakuum)	
Thermischer	$7, 1 - 16, 9 \cdot 10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$	Thermische	$40, 5 - 29, 3 \mathrm{W/mK}$	
Ausdehnungkoef.	$@84 - 1500^{\circ}\text{C}$	Leitfähigkeit	$@23 - 1223^{\circ}\text{C}$	
Spezifische	494 - 989 J/kgK	SCHOTTKY	$0,6\mathrm{eV}$	
Wärmekapazität	$@25 - 923 ^{\circ}\text{C}$	-Barriere	(zu n-Si)	
Spezif. elektr.	$22, 4 - 86, 6 \mu\Omega \text{cm}$	Kontakt	$2,6\cdot 10^{-11}\Omega\mathrm{m}^2$ zu n-Si	
Widerstand	$@17 - 833 ^{\circ}\text{C}$	-widerstand	$1,2\cdot 10^{-10}\Omega\mathrm{m}^2$ zu p-Si	
* = mit agglomerationsverhindernder 4,9%-tiger Ti-Substitution durch Ta				

Tabelle 3.4.: Materialeigenschaften von C54 TiSi₂

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Titandisilizid als heiß-seitiges Verbindungsmaterial in thermoelektrischen Generatoren verfügbar zu machen. Die praktische Umsetzung dieser Idee folgt im nächsten Kapitel, jedoch lässt sich schon jetzt ein Blick auf die Möglichkeiten werfen, welche sich durch den Einsatz von TiSi₂ in einem TEG ergeben. Um den Vergleich zu den existierenden Verbindungsverfahren zu vereinfachen, wird am Ende des Kapitels noch einmal Tabelle 2.1: Vergleich unterschiedlicher Verbindungsmaterialien für thermoelektrische Generatoren aus Kapitel zwei gezeigt, wobei sie um eine zusätzliche Spalte für TiSi₂ und eine zusammenfassende Schlusszeile erweitert wurde, welche eine Abschätzung der jeweils möglichen Wirkungsgrade erhält. Die Kennzeichnung mit Sternchen drückt wie zuvor aus, dass die maximalen Betriebstemperaturen der aufgeführten Lote durch 65 % ihrer Liquidustemperaturen abgeschätzt wurden.

Im direkten Zahlenvergleich liegen die elektrische und die thermische Leitfähigkeit von TiSi₂ gegenüber anderen Verbindungstechniken zurück. Um jedoch eine langzeitstabile Verbindungstechnik zu erhalten, ist der kritische Parameter für eine Hochtemperatur-

Integration die Wärmeausdehnung [RFC+09, NCS+13]. Allgemein bleibt eine niedrige thermische Materialausdehnung von großem Vorteil, da diese die Auswirkungen von thermischen Belastungen generell auf einem niedrigen Niveau hält. Die Anpassung der einzelnen Materialien aneinander besitzt jedoch eine höhere Priorität. Wie gut dies im Fall von TiSi₂ und beispielsweise Mg₂Si (a) funktioniert zeigen die Diagramme 3.27 durch einen Vergleichs zu einem üblichen Bi₂Te₃-TEG (b). Abgesehen von dem insgesamt deutlich geringeren Abstand zwischen Al₂O₃-Substrat und den Restmaterialien liegt das TiSi₂ exakt zwischen Mg₂Si und dem Substrat. Es stellt damit eine, auf den Wärmeausdehnungskoeffizient bezogen, optimale Verbindung zwischen diesen beiden her.

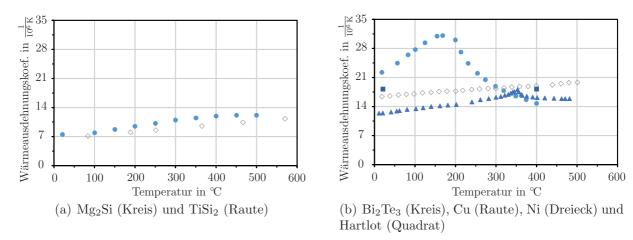


Abbildung 3.27.: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von (a) Mg₂Si und (b) Bi₂Te₃ inklusive Kontaktierungsmaterialien [EL88, FBO94, Fra58, Hah70, NM41, Cer14a]

In der zusätzlichen Zeile der Tabelle 3.5 werden theoretische Wirkungsgrade (wie im Gedankenexperiment aus Kapitel zwei) präsentiert, um die Vorzüge in einer abschließenden Zahl zu vereinen. Steigt die maximal zulässige Temperatur, so erhöht sich durch den steigenden Carnot-Wirkungsgrad auch die Effektivität des gesamten TEGs selbst bei gleichbleibendem ZT-Wert. Somit ließe sich der Wirkungsgrad eines TEGs durch die Verwendung der hier vorgeschlagen TiSi₂-Verbindungstechnik theoretisch von aktuell 9 % auf 15 % bzw. um mehr als die Hälfte steigern.

Tabelle 3.5.: Vergleich unterschiedlicher Verbindungsmaterialien für thermoelektrische Generatoren

Verbindungs- material	bleifreies Lot Sn _{96,5} Ag _{3,5}	bleihaltiges Lot $Pb_{92,5}Sn_5Ag_{2,5}$	thermisch gespritztes Al	Nano-Ag- Sinterschicht	$\begin{array}{c} {\rm Ag\text{-}Cu\text{-}Hartlot} \\ {\rm Incusil^{TM}~ABA} \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm Titandisilizid} \\ {\rm (TiSi_2)} \end{array}$
Max. Betriebs- temperatur in °C	143*	192*	250	380	393*	800
Elektrische Leitfähigkeit in 10 ⁶ Scm ⁻¹	80	50	417	400	106	45
Thermische Leitfähigkeit in W/mK	60	25	237	250	70	40
Wärmeausdehnungskoef. in $10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$	25	29	23,5	20	18,2	8
$\frac{\text{Herstellungstemp.}}{\text{Einsatztemperatur}}$	1,5 - 2	1,5 - 2	0,4 - 0,6	0,53 - 0,66	1,5 - 2	0,87 - 0,93
$ \begin{array}{c} ZT\text{-beeinflusster} \\ CARNOT\text{-} \\ Wirkungsgrad} \\ {\scriptscriptstyle (T_n = 95^{\circ}\text{C und } ZT = 1)} \end{array} $	2 %	4 %	6 %	9 %	9 %	15%
Anmerkung	* = abgeschätzt als 65 % der Liquidustemperatur					

KAPITEL 4	
1	
	SILIZIUM-TEG

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Integration von TiSi₂ als elektrische Heißseitenverbindung in einem Demonstrator-TEG. Dieser wird mit hochdotiertem Silizium als thermoelektrisches Material hergestellt, welches jedoch einen sehr geringen ZT-Wert von 0,0192 [GH55] besitzt, und somit keine großen Ausgangsleistungen in Erwartung stellt. Dafür hält es Temperaturen bis weit über 900 °C stand, womit sich die Einsatzmöglichkeiten des TiSi₂ voll ausnutzen lassen.

Für den Demonstrator sind zwei unterschiedliche Aufbauvarianten erdacht und getestet worden, siehe Abschnitt 4.1 für Variante A und 4.2 für Variante B. Beide basieren auf der grundsätzlichen Idee, alle Schenkel identisch zu behandeln, zu Thermopaaren zusammenzusetzen und letztlich diese als abgeschlossene Teilelemente auf dem Substrat miteinander zu verbinden. Die Schemata 4.1 zeigen die beiden Aufbauvarianten und ermöglichen einen direkten Vergleich zwischen ihnen:

- Variante A verwendet das lokal gewachsene TiSi₂ nicht nur als elektrischen Kontakt, sondern auch als mechanische Verbindung zwischen den Schenkeln. Um dabei die Schenkel nicht kurzzuschließen, wird eine lokale Oxidation sowie ein Ti-Punktraster verwendet. Den Abschluss bildet eine elektrische Isolationsschicht, beispielsweise Aluminiumnitrid (AlN), und das Aufbringen der verbundenen Schenkel als eine Einheit auf dem Substrat.
- Variante B hingegen nutzt das TiSi₂ ausschließlich für die elektrische Kontaktierung. Die mechanische Verbindung der einzelnen Schenkel wird damit ausgelagert und kann

4 Silizium-TEG Universität Paderborn

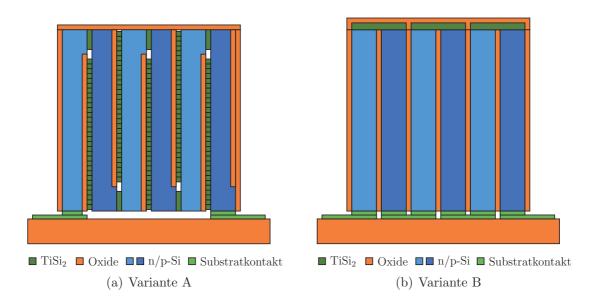


Abbildung 4.1.: Schematische Zeichnungen von den zwei TEG-Aufbauprinzipien

je nach Material unabhängig von der elektrischen Verbindung ausgetauscht werden. Im Gegensatz zu der ersten Variante sind hier alle Schenkel substratseitig zu kontaktieren, was einerseits einen Mehraufwand darstellt, aber andererseits die elektrische Verschaltung deutlich variabler gestaltet und somit ein großes Anpassungspotenzial bietet.

4.1. Variante A

Um die für die elektrische Isolation nötigen Oxidstrukturen herzustellen, ist eine lokale Oxidationstechnik eingefahren und für die Integration von Silizium-TEGs optimiert worden. Hierfür wurde der Prozess der Self-aligned Planar-oxidation Technology verwendet [Hil14]. Dabei entstehen Wafer mit 10 nm Padoxid und einem Feldoxid von 200 nm Dicke, die Grundlage für hochtemperaturbeständige Thermogeneratoren bilden. Durch die Prozessoptimierung der unterschiedlichen Oxidation sind Stufenhöhen zwischen Feld- und Padoxidoberfläche von weniger als 10 nm erreicht worden, wie im Diagramm 4.2 zu erkennen ist. Die Untersuchungen per Rasterkraftmikroskop (Atomic force microscope - AFM) haben ergeben, dass auf dem Wafer ein Wall aus Siliziumnitrid mit 50 nm Höhe und 1 μ m Breite zurückbleibt. Durch das Einbeziehen des Walls in die Berechnung der quadratischen Rauigkeit ergibt sich diese zu 3,1 nm. Diese Rauigkeit ist nach FRIEDEMANN für Silicon Direct Bonding ausreichend und erfüllt damit alle nötigen Anforderungen [VZ06]. Der Wall kann auf die doppelte Silziumnitridmaskierung im Bereich des Bird's-Beak und

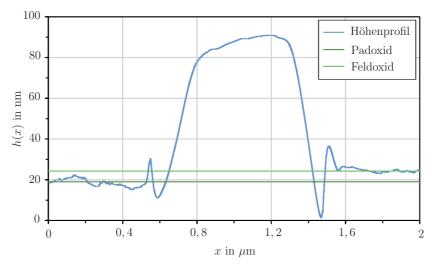


Abbildung 4.2.: AFM-Höhenprofil h(x) zwischen Pad- und Feldoxid

einer geringeren Selektivität des abschließenden reaktiven Ionenätzens zurückgeführt werden. Letztere musste als Alternative zu kochender Phosphorsäure gewählt werden, da zum Zeitpunkt der Experimente zur selektiven Nitridätzung diese nicht zur Verfügung stand. Mit Hilfe von Phosphorsäure lässt sich die beschriebene Stufe vollständig beseitigen.

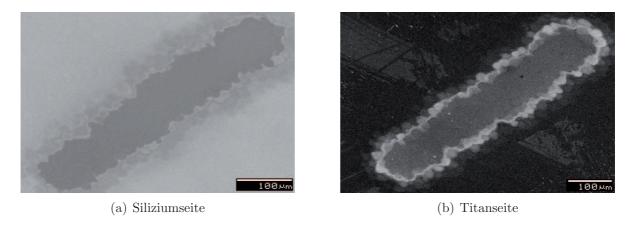


Abbildung 4.3.: REM-Aufnahme von der Silizium- (a) und der Titanseite (b) nach RTP-Temperung bei 650 $^{\circ}\mathrm{C}$

Da bei diesem Aufbau das TiSi₂ für eine mechanische Verbindung zwischen zwei Si-Wafern bzw. Schenkeln gebraucht wird, besteht eine weitere Aufgabe darin, zwei Wafer während des Silizidierens miteinander zu verbinden. Erste Versuche, einen blanken Silizium-Wafer und einen mit Titan beschichteten Wafer während des RTP-Prozesses aufeinanderzulegen und somit das in der Mitte liegende Ti von beiden Seiten aus zu silizidieren, war nur bedingt erfolgreich. Wie auf den REM-Aufnahmen 4.3 zu sehen ist, funktioniert das Verfahren insofern, als dass nach dem Prozess beide Seiten eine deutliche

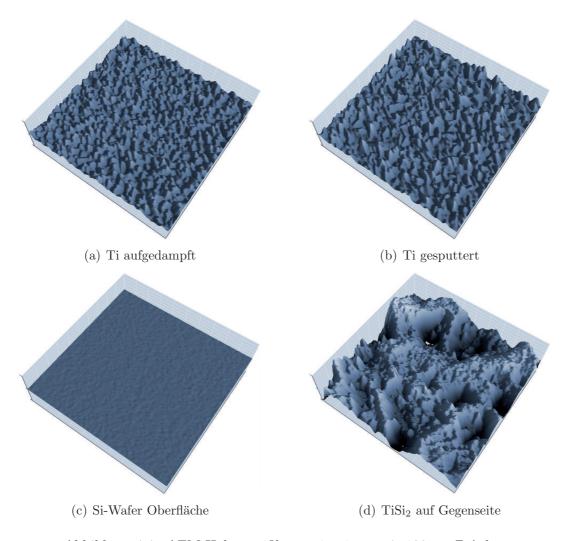


Abbildung 4.4.: AFM-Höhenprofile von $1 \times 1 \,\mu\mathrm{m}$ mit 120 nm-Z-Achse

Oberflächenveränderung zeigen. Die ausgefransten Ränder sind auf eine Strukturierung der Titanschicht über eine Fotolithografie mit Hilfe einer Laserdrucker-Folienmaske zurückzuführen und somit für den eigentlichen Versuch irrelevant. Jedoch macht schon die Existenz dieser Aufnahmen deutlich, dass die Verbindung mechanisch nicht stabil genug war, um die Wafer dauerhaft miteinander zu verbinden.

Eine nähere Analyse der Schichttopologie per AFM, welche in den Abbildungen 4.4 zu sehen sind, bestätigt eindeutig, dass sich auch die Siliziumoberfläche durch das Einwirken des Titans verändert hat. Aufnahmen (a) und (b) zeigen eine aufgedampfte bzw. gesputterte Ti-Schicht. Deren quadratische Oberflächenrauheiten liegen mit 5, 433 nm und 6, 498 nm sehr nahe bei einander. Die Topologie unterscheidet sich leicht in der Form, wobei aufgedampfte Schichten eher abgerundete Strukturen besitzt und das gesputterte Titan etwas

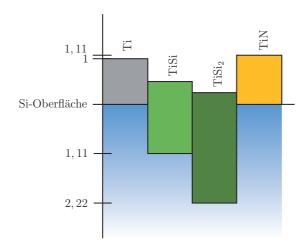


Abbildung 4.5.: Schichtwachstumsverhalten von Ti/Si/N-Sytemen

kantiger wirkt. Das Si-Substrat aus Abbildung 4.4(c) ist mit einer Oberflächenrauheit von 0,177 nm extrem glatt. Nachdem je ein Wafer mit und ohne Titan, also beispielsweise (a) und (c), aufeinanderliegend einem RTP-Prozess bei 750 °C unterzogen worden sind, entsteht eine unregelmäßige Oberfläche, welche in (d) abgebildet ist. Die quadratische Rauheit liegt hier bei 22,512 nm. Der Versuch, die Silizidbildung zu verbessern, indem man beide Wafer während des Prozesses aneinander drückt, zeigt keinen Effekt. Den Titan-Wafer vor der Ti-Abscheidung noch mit einer Oxidschicht zu passivieren, um für die Silizidbildung ausschließlich den zweiten Wafer als Si-Quelle zur Verfügung zu stellen, führte auch zu keiner signifikanten Verbesserung.

Das Problem bei diesen Verbindungsversuchen besteht in der Bildung von Titannitrid. Im Gegensatz zu TiSi₂ dehnt sich dieses auf einer Silizium-Oberfläche aus und verhindert somit eine mechanisch stabile Verbindung. Während das TiSi₂ bei der Bildung aus Ti auf Si in das Substrat wächst (wobei das mobile Element das Silizium ist) und damit eher schrumpft, nimmt das nitridierte Titan zusätzlich noch Stickstoff auf, welches zu einem geringen Volumenanstieg führt. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4.5 die unterschiedlichen Wachstumsverhalten der beteiligten Stoffe schematisch dargestellt. Im besten Fall entsteht eine TiSi₂-Verbindung zwischen den Wafern, welche jedoch große Spannungen in sich trägt, da das zusätzlich entstandene TiN die Wafer wieder auseinanderdrückt. Der daraus resultierende Stress führt dazu, dass bei zusätzlich von außen wirkenden mechanischen Beanspruchungen die Wafer wieder auseinanderbrechen und eine sehr rauhe Oberfläche hinterlassen, wie sie in Abbildung 4.4(d) eindeutig festgehalten ist. Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse und der erfolgversprechenden Resultate bei den

gleichzeitig laufenden Versuchen zu Variante B wurde die Weiterentwicklung des Aufbaus A zugunsten der Variante B an dieser Stelle eingestellt.

4.2. Variante B

Der folgende Abschnitt beschreibt die Integration und die damit verbundenen Herausforderungen der ersten hochtemperaturtauglichen Demonstrator-TEGs mit TiSi₂-Kontakten, welche nach Variante B hergestellt werden. Bei dieser Variante wird die mechanische Verbindung losgelöst von der elektrischen hergestellt. Als Basis für die Si-Wafer-basierten Demonstratoren wurde das sehr einfache Silizium-direkt-Bond-Verfahren (auch Silicon Fusion Bonding (SFB) genannt) verwendet. Durch eine geeignete thermische Nachbehandlung ermöglicht es sehr hohe Bindungskräfte bis zu 20 MPa, was der Bruchgrenze von Silizium-Vollmaterial entspricht [SFFT86]. Einzige Voraussetzung hierfür ist eine sehr glatte Oberfläche mit einer Rauheit von unter 4 nm. Diesen Anspruch erfüllen handelsübliche Si-Wafer problemlos, wie die im vorangegangenen Abschnitt aufgeführte AFM-Messung bestätigt. Werden zwei Si-Wafer, getrennt durch einen kleinen Luftspalt, aufeinander angeordnet und optimalerweise zentral kurzzeitig zusammengedrückt, sorgen die dabei entstehenden Adhäsionskräfte für eine sich selbst fortsetzende Bond-(engl. eine Bindung eingehen)-Welle, die die Wafer miteinander verbindet (vgl. Abbildung 4.6). Durch optionale Oberflächenvorbehandlungen zum Hydrophilisieren durch beispielsweise Piranha-Lösung²³ lässt sich der Prozess weiter verbessern [AG99]. Die mit Silanolen (Si-OH) bedeckten Wafer verbinden sich durch Chemisorption von Hydroxygruppen. Die Si-OH-Gruppen polymerisieren bei Raumtemperatur zu Si-O-Si und Wasser

$$Si - OH + Si - OH \xrightarrow{Polymerisation} Si - O - Si + H_2O,$$
 (4.1)

welches durch die nachfolgende Temperung per Diffusion entlang der Grenzfläche ausgetrieben wird, was zur endgültigen Festigkeit der Verbindung führt [TG99].

Zur Fertigung eines TEGs benötigen die Wafer eine Isolationsschicht. Diese müssen sowohl eine elektrische Isolation zwischen den unterschiedlich dotierten Schenkeln gewährleisten als auch einen möglichst hohen thermischen Widerstand besitzen, da die durch die Isolation fließende Wärme einen direkten Verlust darstellt. Siliziumdioxid erfüllt beide

 $^{^{23}}$ Zusammensetzung 2 : 1 : 1 Volumenanteile Schwefelsäure (96 %) zu Wasserstoffperoxid (30 %) zu VE-Wasser

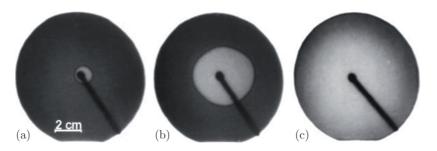


Abbildung 4.6.: Infrarot-Durchlicht-Fotografien vom Start (a) über das Fortlaufen (b), der sich selbst fortsetzenden *Bond*-Welle zwischen zwei Silizium-Wafern, und dem vollständig verbundenen Waferpaar (c) [TG99]

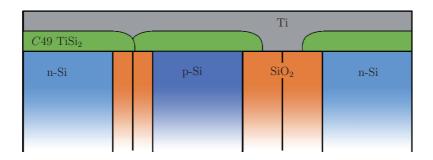
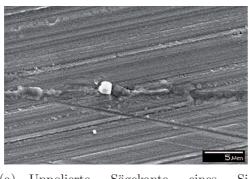


Abbildung 4.7.: Selbstorganisierende lokale TiSi2-Brücken auf der TEG-Heißseite

Anforderungen und ist somit als zudem preisgünstige Isolationsschicht gut geeignet. Werden die Schichtdicken auf verschiedenen Waferseiten geschickt gewählt, lassen sich mit deren Hilfe gezielt unterschiedliche Isolationsschichtdicken realisieren, welche später für eine selbstorganisierende TiSi₂-Verdrahtung nutzbar sind. Abbildung 4.7 stellt einen solchen Aufbau schematisch dar. Durch das gezielte Überwachsen von ausschließlich schmalen SiO₂-Schichten kann so per TiSi₂-Bildung trotz ganzflächiger Ti-Abscheidung die Kontaktierung auf der Heißseite lokal und selbstorganisiert durchgeführt werden.



(a) Unpolierte Sägekante eines Si-Thermopaars



(b) Geöffnetes Si-Thermopaar mit beschädigter SiO_2 -Isolation

Abbildung 4.8.: REM-Bilder zur Analyse von Si-Thermopaaren

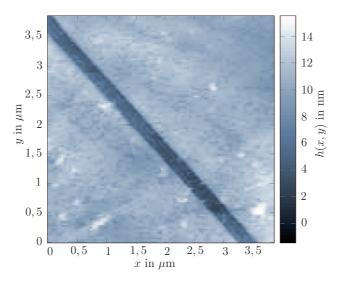


Abbildung 4.9.: AFM-Aufnahme der polierten Si-TEG-Heißseite inkl. TiSi₂-Kontaktierung

Unterschiede zwischen dem erdachten Prinzip und der Realität sind beispielsweise auf den Abbildungen 4.8 zu erkennen. Die REM-Aufnahme (a) zeigt die mit tiefen Riefen versehene Oberfläche der vereinzelten Siliziumschenkelpaare, welche im nächsten Schritt mit Titan beschichtet wird. Für einen optimalen Kontakt ist vor der Ti-Abscheidung jedoch noch eine kurze HF-Behandlung zur Entfernung des Oberflächenoxides notwendig. Bei sehr dünnen Isolationsschichten, wie in Aufnahme (b), greift diese jedoch auch das SiO₂ zwischen den Schenkeln an und behindert somit eine selbstorganisierende Kontaktierung oder macht sie sogar unmöglich, da ein Graben zwischen den zu verbindenden Schenkeln entsteht. Um die genannten Probleme sowie abgebrochenen Kanten zwischen den Schenkeln zu vermeiden, wurden die Stirnseiten poliert. Die AFM-Aufnahme 4.9 verdeutlicht den großen Schritt von der zerfurchten Oberfläche nach dem Sägeprozess (vgl. REM-Afnahme 4.8(a)) bis hin zur Schemata-ähnlichen Oberfläche nach dem Polierprozess. Das AFM-Bild zeigt den bereits vollständigen Kontakt mit geschlossener TiSi₂-Oberfläche. Der kleine Versatz von ca. 6 nm zwischen den Schenkeln und der dazwischenliegenden Isolation ist auf eine gut gelungene HF-Behandlung zurückzuführen, welche außer dem natürlichen Oxid nur die gemessenen 6 nm der Isolation abgetragen hat. Durch diesen Extraschritt konnte eine reproduzierbare Kontaktierung der Schenkel über die Isolationsschicht hinweg hergestellt werden.

Insgesamt ist die selbstorganisierende Kontaktierung über unterschiedlich dicke Isolationsgebiete nur teilweise erfolgreich. Das Einstellen der Temperatur zur C54-Phasenbildung wird bedingt durch das (für das zur Erwärmung genutzte RTP-Verfahren) ungünstige Oberflächen/Volumen-Verhältnis der gebondeten Siliziumschenkel sehr erschwert. Bei zu

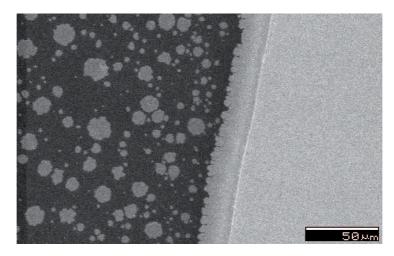


Abbildung 4.10.: REM-Aufnahme von TiSi $_2$ -Inseln auf SiO $_2$ (links) und einer geschlossenen TiSi $_2$ -Schicht auf dem Si-Substrat (rechts)

niedrigen Temperaturen bildet sich gar kein Silizid, und zu hohe Temperaturen führen zu TiSi₂-Inseln, wie auf Abbildung 4.10 sichtbar. In Verbindung mit der sehr schnellen Wachstumsgeschwindigkeit des TiSi₂ von 70 nm/s auf der SiO₂-Isolation war es daher nur möglich, einen elektrischen Widerstandsunterschied um eine Zehnerpotenz zwischen unterschiedlich dicken Isolationsschichten zu erzeugen. Der gewünschte Unterschied von gut leitender Verbindung und elektrisch-isolierendem Charakter konnte mit diesem Verfahren nicht erzielt werden.

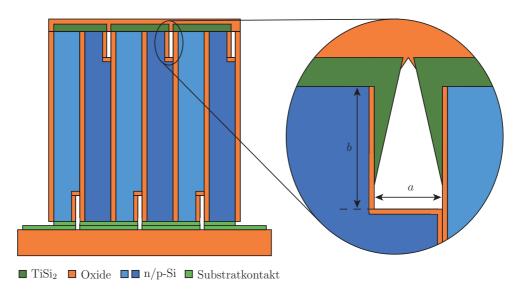


Abbildung 4.11.: Schematische Zeichnungen des abgeänderten Aufbaus B

Um diese unzureichende Isolation zu verbessern, ist der Integrationsablauf wie folgt angepasst worden. Eine zusätzliche Fototechnik inklusive anschließendem Si-Ätzschritt

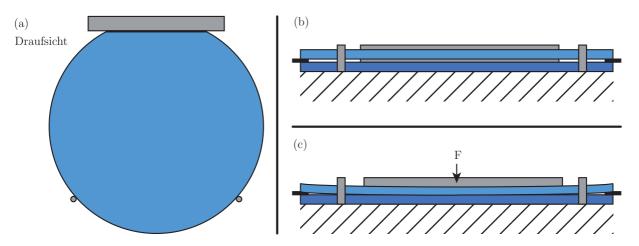
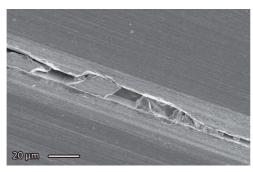


Abbildung 4.12.: Schemata von unterschiedlichen Waferbonding-Schritten im Querschnitt

strukturiert die Wafer vor der (zur elektrischen Isolation notwendigen) Oxidation und ermöglicht somit eine gezielte Grabenbildung nach dem Bonden und Vereinzeln. Die so entstandenen Gräben führen, wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, dazu, dass die ganzflächig abgeschiedene Titanschicht aufgrund des hohen Aspektverhältnisses und der begrenzten Konformität nicht geschlossen ist und somit schon die Ti-Schicht die gewünschte lokale Isolation ermöglicht. Der zuvor problematische RTP-Prozess wird so in seiner Komplexität beträchtlich vereinfacht.

Bei den ersten Bondversuchen nach der oben beschriebenen Si-Strukturierung ist festgestellt worden, dass aufgrund der Kantenaufwölbung während der Oxidation die Oberflächeneigenschaften so stark beeinflusst werden, dass das bis dahin angewendete Bond-Verfahren nicht länger ausreicht. Das einfache Aneinanderfahren von zwei Wafern auf einer planen Oberfläche und der damit verbundene dezentrale erste Kontakt beider Wafer führte zu unsauberen Bondverbindungen und durch die längeren Bondwege über den gesamten Wafer zu einer höheren Anfälligkeit gegenüber Oberflächenstörungen. Diesbezüglich und zur Verbesserung der Justierung der beiden Wafer zueinander wurde das Bond-Verfahren, welches in Abbildung 4.12 dargestellt ist, angewendet. Durch das Ergänzen von Arretierstiften (im Bild grau dargestellt) und Abstandhaltern (schwarz) ist es möglich, die Wafer übereinander zu platzieren und den ersten Berührungspunkt in die Mitte zu verschieben. Dadurch verläuft die Bondwelle konzentrisch über den Wafer, was ein deutlich besseres Bondergebnis liefert und ausreicht, um die zuvor erläuterten Probleme mit den aufgewölbten Oberflächen zu kompensieren.





(a) Zusetzen des Isolationsspaltes beim Polieren

(b) Fehljustierung beim Bond-Prozess

Abbildung 4.13.: Probleme bei verschiedenen Prozessschritten

Die zuvor beschriebene LOCOS-Technik wurde an dieser Stelle parallel zur Optimierung der Bondbarkeit eingesetzt und führte auch zu positiven Ergebnissen. Jedoch war der Aufwand für die LOCOS-Technik unverhältnismäßig höher als die Anpassung des Bondprozesses, weshalb sie zu Gunsten der letzteren aufgegeben wurde.

Trotz der nun wieder hergestellten Bondbarkeit ergaben sich weitere technologische Herausforderungen. Sowohl der Sägeprozess als auch das danach folgende Polieren führten, wie beispielhaft die REM-Aufnahme 4.13(a) zeigt, zu Verschlüssen der Isolationsgräben, welche nach der Kontaktbildung Kurzschlüsse erzeugten. Darüber hinaus war die Justierung der beiden Wafer zueinander eine große Herausforderung, was in Abbildung 4.13(b) veranschaulicht dargestellt ist. Bei einer leichten Abweichung von beispielsweise 1° liegen die zwei Gräben am Rand der Wafer schon 0,87 mm auseinander. Für beispielsweise 100 μ m breite Gräben darf die Rotationsabweichung nicht mehr als 0,1° betragen, um nur die Hälfte der Waferfläche später nutzen zu können. Der daraus resultierende erhebliche Ausschuss hat dazu geführt, dass auch dieses Verfahren nicht weiter verwendet wurde.

Der vollständige und letztendlich zum Erfolg führende Integrationsprozess ist in der schematischen Abbildung 4.14 dargestellt. Als erstes werden zwei unterschiedlich dotierte Silizium-Wafer zur elektrischen Isolation in einem Dreizonenofen bei einer Temperatur von 960 °C mit 300 nm feuchtem Oxid überwachsen und anschließend per SFB zusammengebondet (vgl. 4.14(a)). Das im Bild 4.14(b) dargestellte Vereinzeln der Thermopaare mit Hilfe einer Präzisionswafersäge (DISCO DAD320) legt die geometrischen Abmessungen des späteren TEG bzw. der einzelnen Schenkel fest. Ab dem Schema 4.14(c) ändert sich die Ansicht von einer Draufsicht zu einem Querschnitt. Der erste Querschnitt zeigt die nun einzeln vorliegenden Thermopaare bestehend aus einem p- und einem n-dotierten Silizium-

Schenkel, welche durch SiO₂-Schichten voneinander elektrisch isoliert sind. Um mit der Kontaktherstellung beginnen zu können, werden die Sägekanten zuerst poliert und kurz mit Flusssäure behandelt, um das natürliche Oxid zu entfernen. Das direkt im Anschluss aufgebrachte Titan wird per RTP-Verfahren zu TiSi₂ umgewandelt (vgl. 4.14(d)).

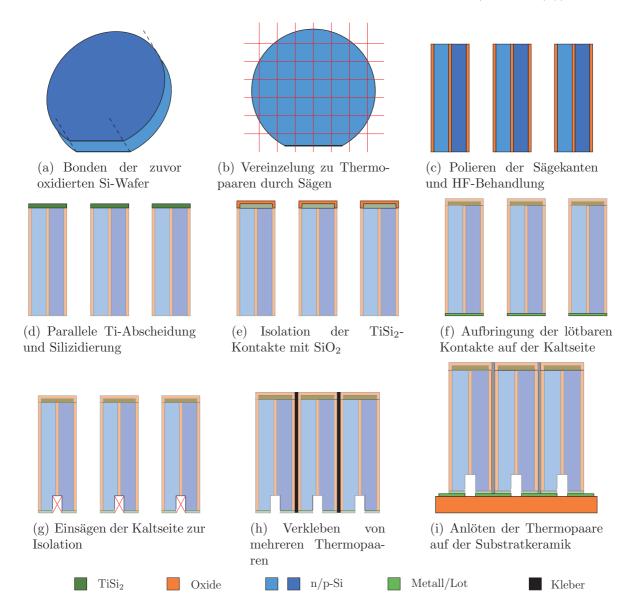


Abbildung 4.14.: Schematische Prozessübersicht zur Integration von Si-TEGs

Eine weitere Isolationsschicht aus SiO₂ schützt die zuvor noch freiliegenden Heißseitenkontakte vor Kurzschlüssen. Nach dieser Abscheidung ist der heißseitige Kontakt fertig, und somit kann mit dem Aufbringen der lötfähigen Kontakte auf der Kaltseite fortgefahren werden (vgl. 4.14(f)). Die Abscheidung der Kaltseitenkontakte erfolgt ganzflächig, weshalb ein weiterer Sägeschritt nötig wird, um die einzelnen Schenkel auf dieser Seite

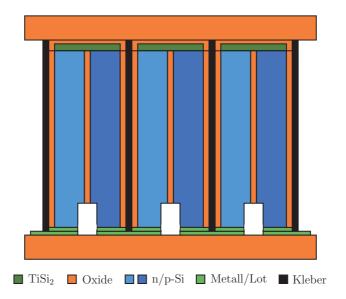


Abbildung 4.15.: Schematische (nicht maßstabsgetreue) Zeichnungen des endgültigen Si-TEGs

voneinander elektrisch zu trennen. Nach diesem Schritt 4.14(g) sind die Thermoschenkel vollständig. Abschließend müssen sie noch in gewünschter Anzahl zusammengefügt (vgl. 4.14(h)) und über die Verdrahtung auf dem Kaltseitensubstrat miteinander verbunden werden, was Bild 4.14(i) zeigt. Nach dem Auflöten der Thermopaare fehlt letztlich nur die Heißseitenkeramik, um die Integration abzuschließen und zu dem unter Abbildung 4.15 dargestellten Schema zu gelangen.

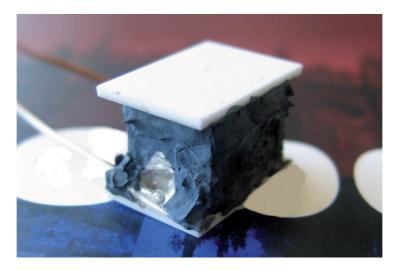


Abbildung 4.16.: Fertiger Si-TEG mit $TiSi_2$ -Kontakten

Die Fotografie 4.16 zeigt einen nach dem zuvor beschriebenen Integrationsprozess hergestellten Si-TEG, und das Diagramm 4.17 zeigt die dazugehörigen elektrischen Messwerte. Das Verhalten des vermessenen TEGs bestätigt die generelle Funktionstüchtigkeit der

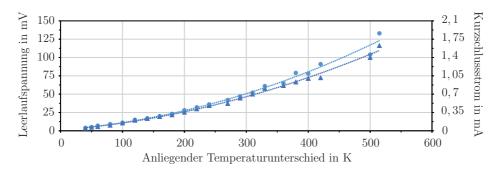


Abbildung 4.17.: Leerlaufspannung (Kreise) und Kurzschlussstrom (Dreiecke) des ersten Silizium-basierten TEG mit TiSi₂-Kontakten

Generatoren, jedoch zeigt sich auch der durch das gewählte TE-Material schlechte Wirkungsgrad. Als wichtigstes Ergebnis der Messung ist jedoch hervorzuheben, dass schon in dieser Version des Demonstrators die Temperaturstabilität der TiSi₂-Kontakte bis über 500 °C bestätigt werden konnte.

Mit Hilfe des Seebeck-Koeffizienten und den gemessenen Ausgangsspannungen lässt sich der über den Schenkeln anliegende Temperaturunterschied abschätzen. Dabei wird klar, dass die tatsächlich am thermisch hochleitfähigen Silizium anliegende Temperaturdifferenz deutlich niedriger ausfällt als der von außen eingeprägte Temperaturunterschied.

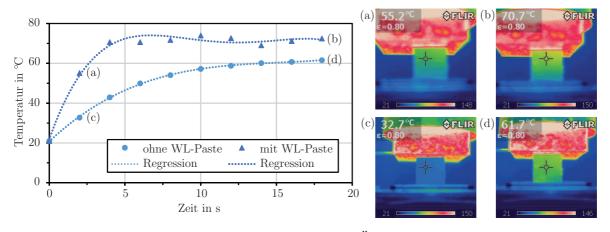


Abbildung 4.18.: Infrarot-Temperaturmessungen zur Überprüfung der Wärmeeinkopplung

Um diese Problematik genauer zu analysieren, sind Infrarot-(IR)-Wärmebildaufnahmen während des Aufheizprozesses aufgenommen worden. Abbildung 4.18 stellt einige ausgewählte Aufnahmen sowie ein aus mehreren Messungen gewonnenes Diagramm zum zeitlichen Temperaturverlauf dar. Das Diagramm zeigt die Aufheizkurven von zwei TEGs mit und ohne Verwendung von Wärmeleitpaste sowohl der Heiß- als auch der Kaltseite. Abgesehen von der steileren Aufheizkurve des TEGs mit Wärmeleitpaste, welche sich durch den verbesserten Übergang zwischen Wärmequelle, -senke und TEG erklären lässt, fällt auch

hier auf, dass der eingestellte Temperaturunterschied von 180 °C mit einer Abweichung von über 80 % nicht erreicht wird. Darüber hinaus macht ein Vergleich der IR-Aufnahmen (a, b) mit Wärmeleitpaste gegenüber (c, d) ohne dieser einen Temperaturgradienten innerhalb der Siliziumschenkel sichtbar. Dies verdeutlicht nochmals, wie groß der Einfluss der thermischen Zuleitungen für die Anwendung von thermoelektrischen Generatoren ist. Daher muss an dieser Stelle noch weitere Optimierungsarbeit geleistet werden, was der folgenden Abschnitt genauer erläutert.

4.2.1. Charakterisierung und Optimierung

Dieser Abschnitt diskutiert die Ergebnisse der Messungen an den selbst hergestellten Silizium-basierten TEGs. Für die bestmögliche Vergleichbarkeit sind die Messwerte mehrerer TEGs in den jeweiligen Diagrammen zusammengefasst. Abbildung 6.20(a) präsentiert die Leerlaufspannungen der unterschiedlichen TEGs, welche sich in drei Gruppen aufteilen und durch unterschiedliche Symbole innerhalb der Diagramme unterscheiden lassen. Die ersten funktionstüchtigen Generatoren tragen die Bezeichnung C1-C3 (und quadratische Symbole). Das "C" steht für COBRITHERM-pro, was wiederum der Name des genutzten Kaltseitensubstrats ist. Die Gie-Tec GmbH vertreibt unter dieser Bezeichnung IMS-Trägerplatten (Insulated Metallic Substrat - isolierte Metallsubstrate) für elektrische Schaltungen mit sehr hohen Verlustleistungen [GT14]. Im Fall von thermoelektrischen Generatoren liegt in dem Sinne keine hohe Verlustleistung vor, aber die dem Herstellerangaben zufolge gute thermische Leitfähigkeit ist für die Ableitung der durch den TEG fließenden Wärme von Vorteil. Bei den TEGs der zweiten Gruppe, gekennzeichnet mit "A" für Aluminiumoxid (Diagrammsymbol: Dreieck), wurde das Kaltseitensubstrat gewechselt, da die thermische Leitfähigkeit des COBRITHERM-pro für die gewählte Anwendung nicht ausreichend war. Dass hiermit eine Verbesserung erzielt wurde, ist daran zu erkennen, dass die gemessenen Spannungen der TEGs mit Al₂O₃-Substraten oberhalb derjenigen mit COBRITHERM liegen. Der in der ersten Baureihe aufgrund des COBRITHERM-Dielektrikums entstandene Wärmestau konnte somit aufgelöst werden. Die letzte Version der Silizium-TEGs, welche gleichzeitig die leistungsstärkste Gruppe darstellt, ist mit einem "R" gekennzeichnet (Diagrammsymbol: Kreis), wobei die Namensgebung bewusst erst später geklärt wird.

Wie aus den Leerlaufspannungen direkt ersichtlich wird, liefern die aufgeführten TEGs sehr unterschiedliche Ausgangsspannungen. Dies liegt einerseits an der unterschiedlichen

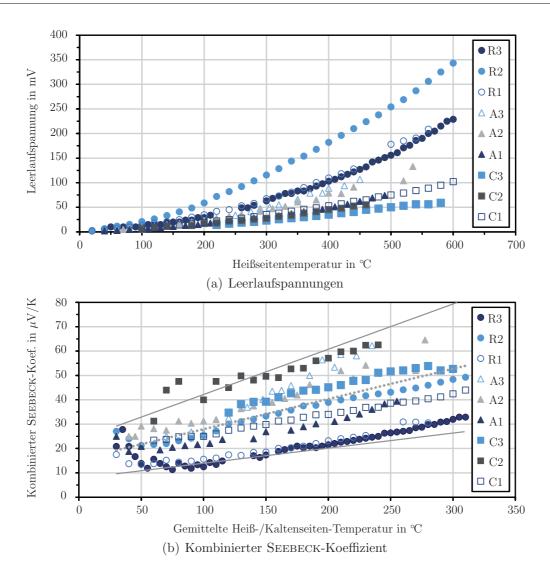


Abbildung 4.19.: Kombinierter Seebeck-Koeffizient (p- und n-Schenkel) von mehreren Silizium-TEGs mit Trendlinie (gepunktet) und $\pm 50\,\%$ Linien

Anzahl von verbauten Thermopaaren, aber auch andererseits an der guten oder schlechten Wärmeleitung der Generatoren. Denn je größer die Temperaturgradienten über den Zuleitungen bis zu den eigentlichen Thermoschenkeln sind, desto kleiner wird die messbare Seebeck-Spannung. Die Anzahl der Thermopaare als Einflussfaktor lässt sich einfach herausrechnen, was jedoch nicht für die unbekannte Wärmeleitung gilt. Der Seebeck-Koeffizient lässt sich dann aus der Leerlaufspannung und der anliegenden Temperaturdifferenz jeweils für abgeschätzte Materialtemperaturen errechnen. Da jedoch nur die Heiß- und die Kaltseitentemperatur des Messstands bekannt sind, ist eine Schätzung der Materialtemperatur nur anhand der Mittlung von Heiß- und Kaltseitentemperaturen möglich. Das Diagramm 4.19(b) zeigt dieaus p- und n-Schenkel kombinierten Seebeck-Koeffizienten

der TEGs. Hierbei fallen zwei Dinge auf. Erstens streuen die Werte um teilweise mehr als $\pm 50\%$, und zweitens liegt das Gesamtniveau deutlich zu niedrig, da der kombinierte SEEBECK-Koeffizient von hochdotiertem p- und n-Silizium um etwas mehr als eine Größenordnung höher liegt [FMW⁺68, GH55]. Wird der Seebeck-Koeffizienten direkt am TE-Material gemessen, ist eine Messungenauigkeit von rund $\pm 5\%$ üblich [WPB⁺13]. Im Fall einer Messung an einem Generator, in dem unterschiedliche Materialien zusammenarbeiten und nur ein über mehrere Thermopaare gemischtes Ergebnis vorliegt, fällt die Genauigkeit deutlich schlechter aus. Darüber hinaus besitzt der verwendete Messstand eine nicht optimale Wärmeeinkopplung. Wie schon zuvor beschrieben, geht schon bei der Einkopplung in die TEGs ein Großteil des Wärmeflusses verloren. Es lässt sich zudem nicht genau sagen, wie viel des außen am TEG anliegenden Temperaturunterschieds auch an den Thermoschenkeln anliegt. Da die nur abgeschätzte Temperatur an und über den Thermoschenkeln jedoch direkt in die Koeffizientenbestimmung mit eingeht, führen diese zwei Verluste bzw. Unwägbarkeiten zu den eher mäßigen Messergebnissen für die Seebeck-Koeffizienten. Wird umgekehrt angenommen, dass das verwendete Silizium-Thermopaar einen aus der Literatur bekannten kombinierten Seebeck-Koeffizienten von rund $1000 \,\mu\text{V/K}$ besitzt, kann die über den Thermoschenkeln anliegende Temperaturdifferenz berechnet werden [FMW⁺68, GH55]. Diese würde dann gerade einmal bei eingestellten 600 K noch bei ca. 30 K liegen. Dies bestätigt erneut, dass das wegen seiner Hochtemperaturstabilität ausgewählte Silizium aufgrund seiner sehr hohen thermischen Leitfähigkeit als TE-Material ungeeignet ist.

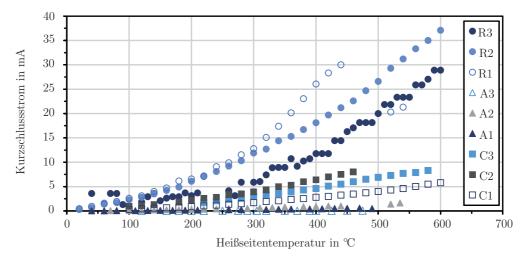


Abbildung 4.20.: Kurzschlussstrom von mehreren Silizium-TEGs

Der zweite aufgenommene Messwert umfasst den Kurzschlussstrom der TEGs, welchen das Diagramm 4.20 aufführt. Für sich genommen ist aus dem Diagramm eigentlich nur ab-

lesbar, dass die Baureihe R die größten Ströme ausgibt. Über die Kombination der beiden Messwerte lassen sich jedoch die Innenwiderstände der TEGs bzw. die elektrischen Widerstände der verbauten Thermopaare abschätzen. Auf den ganzen TEG bezogen ergibt sich ein undifferenziertes Bild. Werden die Messergebnisse jedoch pro verbautem Thermopaar aufgeführt, entsteht eine klare Struktur (vgl. Diagramm 4.21). Abgesehen von dem Ausreißer A3 sind die Messwerte jetzt in drei klare Gruppen aufgeteilt, die wiederum eindeutig den drei unterschiedlichen Baureihen zugeordnet werden können. Die abseits liegenden Messwerte von A3 zeigen, dass die Kaltseitenverbindungstechnik mit Silberleitlack nur eingeschränkte Reproduzierbarkeit bietet. Die erste Baureihe mit COBRITHERM-Substraten (C) und den gelöteten Kaltseitenanschlüssen liegt im Mittelfeld. Diese Kontakte haben gegenüber den Silberleitlack-kontaktierten Kaltseitenanschlüssen einen geringeren elektrischen Widerstand, wie durch die zweite Baureihe mit nicht-lötbaren Al₂O₃-Substraten (A) deutlich wird. Die geringsten Widerstände jedoch besitzen die TEGs der Baureihe R, und somit sind sie auch die einzige Gruppe, die die Zielwiderstandsregion erreicht. Diese Zielregion ergibt sich aus den Herstellerangaben²⁴ zu den Widerstandsbereichen der sonstigen im Demonstrator verbauten Materialien (wie beispielsweise den dotierten Silizium-Schenkeln und/oder dem Silberleitlack) sowie den durch die Messung eingebrachten Ungenauigkeiten²⁵. Physikalisch gesehen handelt es sich bei der Zielregion um den Gesamtwiderstand eines einzelnen Thermopaars ohne die heißseitige Kontaktierung. Da abgesehen von einzelnen Ausreißern alle Messwerte der Gruppe R innerhalb diese Gebiets liegen, kann somit davon ausgegangen werden, dass die verwendete TiSi₂-Verbindung der Heißseite, wie zu Anfang gefordert, keinen nennenswerten Einfluss mehr auf den Gesamtwiderstand ausübt.

Das "R" steht hierbei für Riefen, welche gezielt auf den Stirnflächen der heißseitigen Thermoschenkeln hinzugefügt wurden, um die elektrische Leitfähigkeit zu steigern. Anhand der schematischen Darstellungen in Abbildung 4.22 erklärt sich, warum Riefen auf der Oberfläche einen so großen Einfluss auf die Leitfähigkeit der elektrischen Verbindung nehmen. Nach dem Sägen besitzt die Siliziumoberfläche längs der Sägeflächen verlaufenden Riefen, die durch das rotierende Sägeblatt entstehen. Wie in Abbildung (a) verdeutlicht, ist die zurückgebliebene Oberfläche nun sehr rau. Auch das Aufbringen von Titan (vgl. (b)) ändert hieran nur sehr wenig und erzeugt keine messbare Richtungsabhängigkeit. Sofern die Titanschichtdicke in derselben Größenordnung wie die Oberflächenrauheit (oder

 $[\]overline{^{24} \text{ [Mat10]: } \rho_{\text{n-Si}_{\text{Sb}}} = 10 - 20 \,\text{m}\Omega\text{cm}, \rho_{\text{n-Si}_{\text{As}}} = 1 - 6 \,\text{m}\Omega\text{cm}, \rho_{\text{p-Si}_{\text{B}}} \leq 5 \,\text{m}\Omega\text{cm}; \text{ Silberleitlack } 0, 5 - 0, 7 \,\Omega/\Box \text{ [Gmb05]}$

Der Einfachheit halber ist hier eine Ungenauigkeit von $\pm 0,25\,\Omega$ angenommen worden, was bei dieser Messung einem relativen Fehler von 5% entspricht.

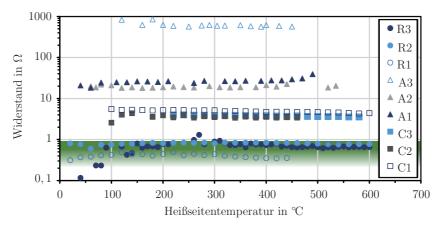


Abbildung 4.21.: Widerstandswerte pro Thermopaar von Silizium-TEGs - Zielregion: Grün

darunter) liegt, ändert sich dies jedoch während der nachfolgenden Silizidierung. Da für die Silizidbildung Silizium (bei dieser Herstellungsmethode) aus dem Substrat in das Titan wandern muss, variieren die entstehenden Schichtdicken aufgrund unterschiedlicher Aufnahmemengen. An den Spitzen der Riefen steht weniger Silizium zur Verfügung als in den Tälern, was zu einem beschleunigten TiSi₂-Wachstum in den Tälern, also entlang der Riefen, führt (im Gegensatz zu einem verlangsamten Wachstum an den Spitzen beziehungsweise quer zu den Riefen). Hieraus ergibt sich eine ungleichmäßige TiSi₂-Schicht, wie sie in Abbildung 4.22(c) dargestellt ist. Durch einen Schleifprozess, der gezielt Riefen entlang des späteren Stromflusses (also quer zur Verbindungslinie zwischen den Si-Chips) generiert, konnte der Widerstand der Heißseitenkontaktierung, wie das Diagramm 4.21 belegt, um nahezu eine Größenordnung gesenkt werden.

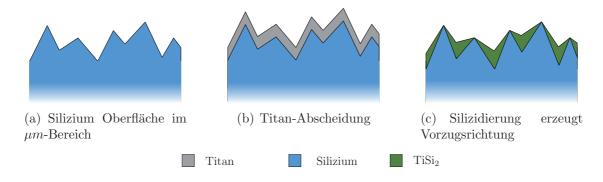


Abbildung 4.22.: Ausbildung einer Vorzugsrichtung während der Heißseitenkontaktierung

Um eine Aussage über die mögliche Leistungsabgabe der TEGs geben zu können, kann unter angenommener Leistungsanpassung die Ausgangsleistung P_{out} mit Hilfe des Generatorinnenwiderstands R_g und der Generatorleerlaufspannung U_0 berechnet werden. Über

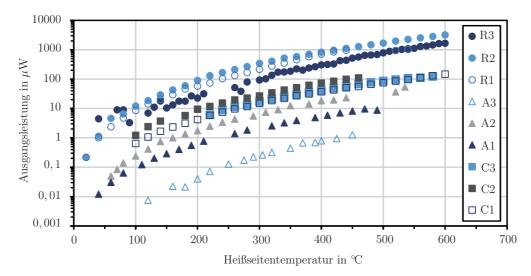


Abbildung 4.23.: Berechnete Ausgangsleistung von mehreren Silizium-TEGs

die Maschengleichung $U=U_0-IR_g$ und den Strom $I=\frac{U_0}{2R_g}$ ergibt sich die elektrische Leistung zu

$$P_{out} = U \cdot I = \frac{U_0^2}{4R_g}. (4.2)$$

Die Leistungsverläufe der verschiedenen TEGs sind in Abbildung 4.23 aufgeführt. Auch hier sind die drei Baureihen voneinander zu unterscheiden. Die geringste Leistungsabgabe zeigen die auf Aluminiumoxid-Subtraten aufgebauten TEGs. Sie haben zwar, verglichen mit ihrer Vorgängerversion, eine höhere Ausgangsspannung aufgrund besserer thermischer Zuleitung und somit höheren Temperaturgradienten, aber der deutlich höhere Innenwiderstand wirkt diesem Vorteil entgegen. Die TEGs mit dem COBRITHERM-Substrat besitzen eine gelötete Kaltseitenkontaktierung, die bessere Eigenschaften aufweist, und somit die Generatoren leistungsstärker werden lässt. Die besten Ergebnisse bringt jedoch mit einem Abstand von gut einer Größenordnung die letzte Baureihe und zeigt, dass sich auch der Heißseitenkontakt durch das gezielte Einbringen von Riefen noch stark verbessern ließ. Die Riefen richten die abscheidungsartbedingte dünne und somit richtungsabhängige Kontaktierung passend aus und ermöglichen für die vorliegende Art von TEGs industrieübliche Innenwiderstände von wenigen Ohm $(4,2\,\Omega)$. In Verbindung mit den Herstellerdaten der Siliziumschenkel[Mat10] lässt sich daraus ein spezifischer Widerstand des Titandisilizids innerhalb der Endapplikation von $\approx 40\,\mu\Omega$ cm ableiten²⁶.

$$\rho_{TiSi_{2}} = \frac{R_{TiSi_{2}} \cdot A_{TiSi_{2}}}{l_{TiSi_{2}}} = \frac{(R_{g} - R_{Si} - R_{Ag}) \cdot (b_{s} \cdot d_{TiSi_{2}})}{(m_{c_{TiSi_{2}}} \cdot l_{c})} = \frac{(R_{g} - (m_{s} \cdot (\frac{\rho_{Si_{n}} \cdot l_{Si}}{b_{s} \cdot d_{Si}} + \frac{\rho_{Si_{p}} \cdot l_{Si}}{b_{s} \cdot d_{Si}})) - (m_{Ag} \cdot R_{\Box_{Ag}} \cdot \frac{l_{Ag}}{b_{s}})) \cdot (b_{s} \cdot d_{TiSi_{2}})}{(m_{c_{TiSi_{2}}} \cdot l_{c})}$$

$$\rho_{TiSi_{2}} = \frac{(4,2\Omega - (12 \cdot (\frac{6 \, \text{m}\Omega \text{cm} \cdot 1 \, \text{cm}}{1 \, \text{cm} \cdot 500 \, \mu \text{m}} + \frac{5 \, \text{m}\Omega \text{cm} \cdot 1 \, \text{cm}}{1 \, \text{cm} \cdot 500 \, \mu \text{m}})) - (13 \cdot 0,6 \, \Omega / \Box \cdot \frac{700 \, \mu \text{m}}{1 \, \text{cm}})) \cdot (1 \, \text{cm} \cdot 200 \, \text{nm})}{(11 \cdot 500 \, \mu \text{m})} = 36,8 \, \mu \Omega \text{cm}$$

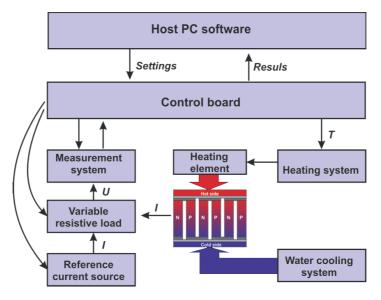


Abbildung 4.24.: Struktureller Aufbau des computergesteuerten Messsystems von Petrov [16]

Durch eine am Fachgebiet entwickelte Messapparatur (siehe Abbildung 4.24) ist es möglich, den TEG über einen computergesteuert variablen Lastwiderstand zu betreiben und zu vermessen. Hiermit lassen sich die real auftretenden Ströme messen, welche somit nicht mehr über die Annahme der Leistungsanpassung berechnet werden müssen. Es ist somit auch möglich, IU-Kennlinien aufzunehmen, die zum Vergleich von TEGs aus der Industrie üblich sind. Das Diagramm 4.25 stellt beispielhaft einige temperaturabhängige IU-Kennlinien des TEG R3 dar. Allgemein lässt sich in der IU-Graphenschar erkennen, wie der dazugehörige TEG auf unterschiedliche Temperaturdifferenzen reagiert bzw. wieviel Leistung unter gegebenen Randbedingungen zu erwarten ist. Einen reproduzierbaren Arbeitsbereich erreicht der vermessene TEG erst ab 450 K, was jedoch auch auf die Messung zurückgeführt werden kann, da sie die Spannung in $5\,\mathrm{mV}$ Schritte diskretisiert. Dies führt bei kleineren Temperaturdifferenzen und den damit verbundenen kleinen Ausgangsspannungen zu größeren relativen Fehlern als bei den höheren Temperaturen. An dieser Stelle muss ergänzt werden, dass es sich bei R3 eigentlich um den gealterten R1 handelt, welcher nach mehreren Monaten und einer nicht genau bekannten Betriebsstundenzahl im neuen Messaufbau nochmals vermessen worden ist. Die erneute Messung ergab eine Leistungsabnahme um 6,5%. Aufgrund der im nächsten Abschnitt folgenden positiv ausfallenden Analyse einer beschleunigten Alterung ist das Ergebnis eher als Beleg für eine akzeptable Übereinstimmung zwischen theoretischer Leistungsberechnung in den älteren Messungen und der realen, direkten Leistungsmessung zu sehen.

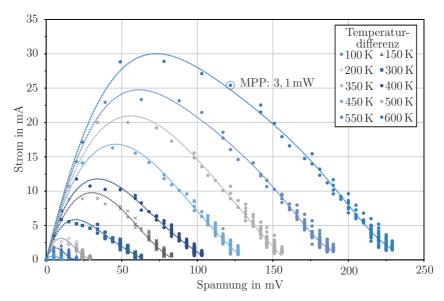


Abbildung 4.25.: IU-Kennlinien bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen an TEG R3

4.2.2. Degradationsanalyse

Um die Alterung der Kontakte zu untersuchen, sind mehrere Silizium-Thermopaare mit $TiSi_2$ -Kontakten mithilfe der Firma Trainalytics GmbH per Temperaturschocklagerung beschleunigt gealtert worden. Die Temperaturschocklagerung bestand aus 500 Zyklen mit jeweils 30 min Haltezeit auf 200 und -40 °C. Dieser Test ist typisch für die Simulation der Belastungen in direkter Umgebung zum Motorblock innerhalb eines Kraftfahrzeugs. Die maximale Dauer für den Temperaturwechsel betrug 40 s, was die Auswirkungen der reinen Temperaturbelastung deutlich verstärkt und speziell mögliche thermische Ausdehnungsprobleme schneller sichtbar werden lässt. Beispielzyklen mit Soll- und Ist-Temperatur sind im Diagramm 4.26 abgebildet.

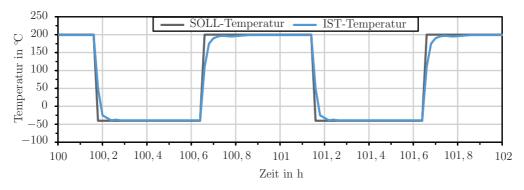
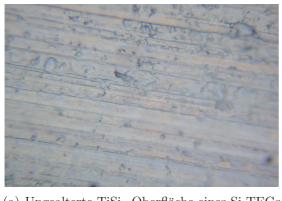
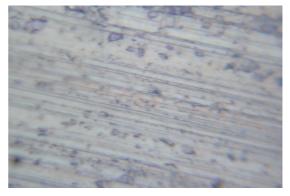


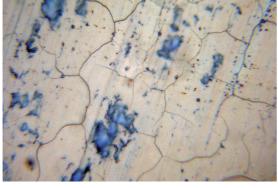
Abbildung 4.26.: Beispieltemperatur-Zyklus während der Temperaturschocklagerung zur beschleunigten Alterung



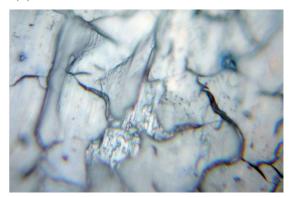
(a) Ungealterte TiSi₂-Oberfläche eines Si-TEGs



(b) Gealterte TiSi₂-Oberfläche eines Si-TEGs



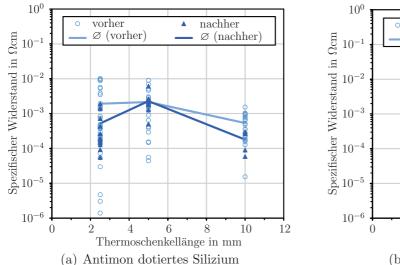
(c) TiSi₂-Oberfläche eines Si-TEGs mit Resttitan



(d) Aufgeplatztes Resttitan nach der Alterung

Abbildung 4.27.: Mikroskopaufnahmen (Vergrößerung: 100x) von verschiedenen Kontaktflächen vor (a, c) und nach (b, d) der Alterung

Bei der optischen Analyse der Verbindungsoberfläche lassen sich größtenteils keine nennenswerten Veränderungen nach der Alterung feststellen. Beispielhaft sind hierfür in Abbildung 4.27 zwei repräsentative Oberflächen vor (a) und nach (b) den 500 Temperaturschockzyklen zu sehen. Es existiert jedoch eine gewisse Exemplarstreuung unter den TiSi₂-Verbindungen. Diese entsteht bei der RTP-Behandlung während der Umformung des Titans in Titandisilizid. Hierbei wird durch eine inhomogene Temperaturverteilung das Titan nicht vollständig umgewandelt und verbleibt teilweise an der Oberfläche. Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien entstehen Spannungsrisse in dieser Schicht (siehe Abbildung 4.27(c)). Nach der Alterung sehen diese Oberflächen stark zerklüftet aus, wie auf der Mikroskopaufnahme 4.27(d) zu erkennen. Die elektrischen Eigenschaften verändern sich aufgrund dieser Oberflächenveränderung jedoch kaum, da der Strom hauptsächlich durch die elektrisch sehr viel besser leitfähige TiSi₂-Schicht fließt und daher die Veränderung des übriggebliebenen Titans keine nennenswerten Auswirkungen auf den Widerstand der Verbindung hat. Dies gilt auch



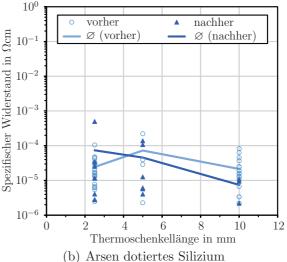


Abbildung 4.28.: Vergleich der spezifischen Widerstände von TiSi₂-Kontakten auf unterschiedlichen Substraten vor und nach einer beschleunigten Alterung

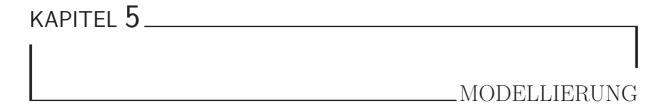
schon für eventuelle Risse in der Titanschicht vor der Alterung, wie sie auch auf Abbildung 4.27(c) zu sehen sind.

Wichtiger als die Oberfläche ist für die Anwendung das elektrische Verhalten der Kontakte. Dafür wurden mit Hilfe des Spitzenmessplatzes van den Pauw-Messungen an den freiliegenden heißseitigen TiSi₂-Schichten vorgenommen. Die Diagramme 4.28 zeigen die Messergebnisse der spezifischen Widerstände der verschiedenen Proben. Als erstes fällt auf, dass die Widerstände noch relativ stark variieren, was auf eine inhomogene Temperaturverteilung während der Silizidierung und den daraus resultierenden unterschiedlich dicken TiSi₂-Schichten zurückzuführen ist.²⁷ Zweitens ist deutlich zu erkennen, dass die mit Sb dotieren TEGs höhere Widerstände aufweisen als die mit Ar dotierten. Ein Grund hierfür sind höhere Kontaktwiderstände vom TiSi₂ zum Antimon-dotiertem Substrat [ON99]. Der Zweck dieser Untersuchung bestand jedoch darin, eine Analyse des Degradationsverhaltens der Verbindung durchzuführen. Wie an den durch Linien im Diagramm eingezeichneten Mittelwerten zu erkennen ist, haben sich die gealterten Verbindungen kaum verändert bzw. tendenziell eher verbessert. Über alle Messwerte gemittelt ergibt sich eine Reduktion des spezifischen Widerstands von 6 %. Der geringe Widerstandsabfall nimmt, verglichen mit der Streuung aber eine eher untergeordnete Rolle ein. Daher bleibt als Ergebnis festzuhalten, dass die Alterung der TiSi₂-Verbindungen keine relevanten Auswirkungen zeigt,

²⁷ Zur Berechnung der spezifischen Widerstände ist von einer festen TiSi₂-Schicht ausgegangen worden, wodurch sich eine Schichtdickenvariiation auch auf den spezifischen Widerstand auswirkt.

und die TiSi₂-Schichten somit bezogen auf die durchgeführte Temperaturschocklagerung als langzeitstabil angesehen werden können.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten führten zu der erfolgreichen Integration eines hochtemperaturtauglichen Demonstrator-TEGs mit heißseitiger TiSi₂-Verbindung. Da Silizium als eher unpassendes, aber temperaturstabiles TE-Material Verwendung fand, bleibt die elektrische Ausgangsleistung der Demonstrator-TEGs auf einem rein akademischen Niveau von maximal 3 mW. Durch die temperaturstabilen Schenkelmaterialien konnte jedoch die Funktionstauglichkeit, durch die Messumgebung limitiert, bis 600 °C verifiziert werden, wobei die tatsächliche Temperaturstabilität, wie zuvor in Abschnitt 3.1 hergeleitet, bei mindestens 800 °C liegen sollte. Der spezifische Widerstand der TiSi₂-Kontakte innerhalb des Demonstrators ist mit $40 \,\mu\Omega$ cm als materialtypisch einzustufen und bestätigt somit eine erfolgreiche Materialherstellung. Darüber hinaus erfüllt die heißseitige Verbindungstechnik damit die gestellte Anforderung, dass sie einen vernachlässigbaren Anteil am Gesamtwiderstand ausmacht. Mit Hilfe von 500 Zyklen einer Temperaturschocklagerung zwischen 200 und −40 °C wurde die Alterung der TiSi₂-Verbindungen untersucht, wobei keine relevanten Auswirkungen sichtbar wurden. Die TiSi₂-Schichten kann somit bezogen auf diesen Alterungstest als langzeitstabil angesehen werden. Daher lässt sich zusammengefassen, dass die hochtemperaturtauglichen Demonstrator-TEGs alle an die heißseitige TiSi₂-Verbindung gestellten Anforderungen im vollen Umfang bestätigen.



Um die aufzubauenden thermoelektrischen Generatoren schon vor der praktischen Umsetzung zu optimieren und deren Geometrien in Abhängigkeit von den genutzten Materialien beziehungsweise deren Eigenschaften abschätzen zu können, sind verschiedene numerische TEG-Modelle implementiert worden, welche inklusive der erbrachten Erkenntnisse in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert werden.

5.1. MATLAB Modell

Die erste Implementierung eines TEG-Modells beruht auf einfachen algebraischen Gleichungen, welche mit Hilfe von MATLAB von MathWorks zu einem schnellen und trotzdem weitreichenden Tool für erste Abschätzungen aufbereitet wurden. Der generelle Berechnungsablauf sieht wie folgt aus. Wird die Generatorausgangsspannung

$$U_0 = m_{tp} \cdot S \cdot \Delta T_s \tag{5.1}$$

über die Anzahl von Thermopaaren m_{tp} , dem aus p- und n-leitenden Material kombinierten Seebeck-Koeffizienten $S=S_p-S_n$ und die Temperaturdifferenz ΔT_s über den

Thermoschenkeln berechnet und in die Leistungsgleichung $P_{out} = \frac{U_0^2}{4R_g}$ mit dem elektrischen Generatorinnenwiderstand R_g eingesetzt, so ergibt sich die Ausgangsleistung zu

$$P_{out} = \frac{m_{tp}^2 S^2}{4R_q} (\Delta T_s)^2.$$
 (5.2)

Diese Darstellung ist jedoch trügerisch, da sie eine quadratische Abhängigkeit der Leistung von der Anzahl der Thermopaare suggeriert. Die Anzahl der Thermopaare nimmt aber auch erheblichen Einfluss auf den elektrischen Innenwiderstand R_g , was der oben suggerierten Abhängigkeit entgegen wirkt. Im Generatorbetrieb muss darüber hinaus die außen anliegende Temperaturdifferenz ΔT noch um den Temperaturabfall der Zu- und Ableitung reduziert werden, um die über den Thermoschenkeln anliegende Temperaturdifferenz

$$\Delta T_s = \Delta T - K_k q_k - K_h q_h \tag{5.3}$$

zu erhalten. Hierbei bezeichnen K_k und K_h die thermischen Widerstände der kalt- und heißseitigen Zuleitungen sowie q_k und q_h die durch selbige verursachten thermischen Ströme. Bei geeigneter thermischer Isolierung kann angenommen werden, dass diese beiden Ströme gleich sind. Ferner kann der Thomson-Effekt, der die Aufnahme oder Abgabe von Wärme eines Strom durchflossenen Leiters unter Einwirkung eines Temperaturgradienten beschreibt, und dessen Einfluss um Größenordnungen kleiner²⁸ ist als die Joulesche Erwärmung, vernachlässigt werden. Damit kann über gegebene Kalt- und Heißseitentemperaturen T_k bzw. T_h eine analytische Lösung für das System gefunden werden, für die eine Herleitung unter [SAL+04] beschrieben ist. Für das System ergeben sich so drei mathematische Lösungen, von denen jedoch nur eine physikalisch sinnvoll und deshalb nachfolgend aufgeführt ist:

$$\Delta T_s = \frac{R_g}{m_{tn}^2 S^2} \left[\frac{1}{K_k} - \frac{1}{K_h} + 2 \cdot S \cos\left(\frac{1}{3}\arccos\left(\frac{r}{B^3}\right) + \frac{4\pi}{3}\right) \right]$$
 (5.4)

wobei

$$r = \left(\frac{1}{K_k} - \frac{1}{K_h}\right) \cdot \left(\frac{1}{K_k^2} + \frac{2}{K_k K_h} + \frac{1}{K_h^2} + \frac{4}{K_s K_h} + \frac{4}{K_s K_k}\right) + 2 \cdot \frac{m_{tp}^2 S^2}{R_q} \left(\frac{T_k}{K_k^2} - \frac{T_h - T_k}{K_k K_h} - \frac{T_h}{K_h^2}\right),$$
(5.5)

Die Wärmeleistung in einem stromführenden Leiter $q=\rho J^2-\mu J\frac{dT}{dx}$ ergibt sich aus der Differenz der Jouleschen Erwärmung und dem linear eingehenden Thomson-Effekt. Für Metalle wie Kupfer, Platin und Eisen liegt der Thomson-Koeffizient μ betragsmäßig im Bereich von $10^{-5}\,\mathrm{Ws}$ [Ber10].

wobei K_s den thermischen Parallelwiderstand der TE-Schenkel widerspiegelt und

$$B = \sqrt{\frac{1}{K_k^2} + \frac{2}{3K_kK_h} + \frac{1}{K_h^2} + \frac{8}{3K_s} \left(\frac{1}{K_h} + \frac{1}{K_k}\right) + \frac{4}{3} \cdot \frac{m_{tp}^2 S^2}{R_g} \left(\frac{T_k}{K_k} + \frac{T_h}{K_h}\right)}.$$
 (5.6)

Die auf diese Weise berechnete Temperaturdifferenz ist nur noch von den durch die Applikation vorgegebenen, außen anliegenden Temperaturen (T_k, T_h) und den geometrischen Abmessungen und Materialeigenschaften des Generators abhängig, welche beispielsweise in den thermischen Widerständen (K_k, K_h, K_s) stecken. Ein Teil²⁹ der geometrischen Abmessungen, welche in die Berechnung einfließen, sind in der schematischen Zeichnung 5.1 dargestellt. Die dargestellte Geometrie zeigt nur ein einzelnes Thermopaar des gesamten TEGs, welcher über Vervielfachung beziehungsweise Multiplikation der Struktur entsteht und berechnet werden kann.

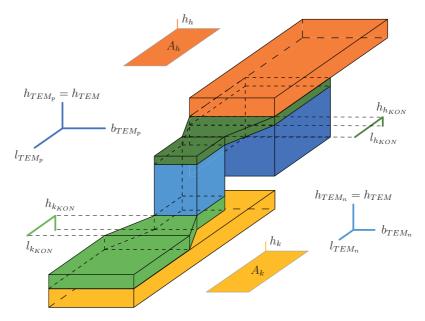


Abbildung 5.1.: Zugrundeliegende Geometrie der MATLAB-Berechnung

Um den Wirkungsgrad des Generators zu ermitteln, wird außer der elektrischen Ausgangsleistung noch die thermische Eingangsleistung

$$P_{in} = \frac{\Delta T}{K_{TEG}} \tag{5.7}$$

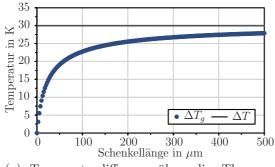
²⁹ Für eine bessere Übersichtlichkeit ist die in der Berechnung enthaltene Isolation in der Abbildung nicht enthalten.

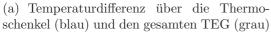
benötigt, welche sich mit Hilfe des thermischen Gesamtwiderstands K_{TEG} des TEGs errechnen lässt. Der Wirkungsgrad

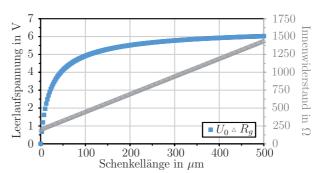
$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_{elektrisch}}{P_{thermisch}} \tag{5.8}$$

ergibt sich letztlich aus dem Verhältnis zwischen Eingangs- und Ausgangsleistung beziehungsweise aus der elektrischen zur thermischen Leistung.

Nach der Beschreibung des implementierten Berechnungsmodells soll nun die Aufmerksamkeit auf die daraus generierten Daten gelenkt werden. In den Diagrammen 5.2 sind die errechnete Temperaturdifferenz über den Thermoschenkeln sowie die sich daraus ergebende Leerlaufspannung des modellierten Generators abgebildet. Das Diagramm (a) zeigt, wie aufgrund der steigenden Thermoschenkellänge die Temperaturdifferenz über dieser zunimmt. Gleichzeitig fällt der über den Zuleitungen verlorene Temperaturgradient. Die aus dem Temperaturunterschied berechnete Leerlaufspannung des TEGs wird zusammen mit dem elektrischen Generatorinnenwiderstand in Diagramm (b) präsentiert. Hier zeigt sich die mögliche Optimierung des Systems, da sowohl die Spannung als auch der Widerstand mit steigender Thermoschenkellänge wachsen. Höhere Spannungen führen zu mehr Leistung, aber steigende Widerstände reduzieren den Stromfluss durch den Generator und verringern somit die elektrische Ausgangsleistung.







(b) Leerlaufspannung (blau) und Innenwiderstand (grau) des TEGs

Abbildung 5.2.: MATLAB-Modell eines Mikro-TEGs in Abhängigkeit der Schenkellänge

Ein Blick auf den Leistungsverlauf in Abbildung 5.3 zeigt das Potential einer Optimierung der Schenkellänge. Anfangs überwiegt der wachsende Temperaturunterschied, verursacht durch die längeren Schenkel, bis zu einem Maximum von 75 μ m. Ab diesem Punkt bestimmen die negativen Einflüsse des steigenden elektrischen Widerstands das Verhalten und sorgen für eine Abnahme der Leistungsabgabe bei weiter steigenden Schenkellängen.

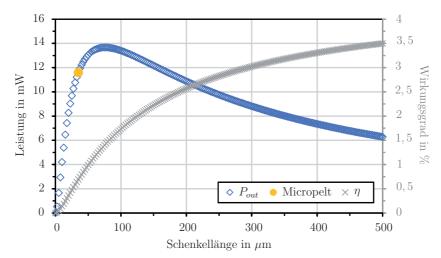


Abbildung 5.3.: Leistung (blau) und Wirkungsgrad (grau) in Abhängigkeit der Schenkellänge - kommerzieller Vergleichs-TEG (gelb)

Im Gegensatz zur Ausgangsleistung durchläuft die Effizienz kein Maximum, sondern steigt monoton an. Da nicht nur der elektrische, sondern auch der thermische Widerstand mit längeren Thermoschenkeln anwächst und sich somit die benötigte thermische Eingangsleistung reduziert, wird der negative Einfluss des steigenden elektrischen Widerstands aufgefangen. Eine Optimierung auf Leistung und Wirkungsgrad ist somit nur als Kompromiss möglich.

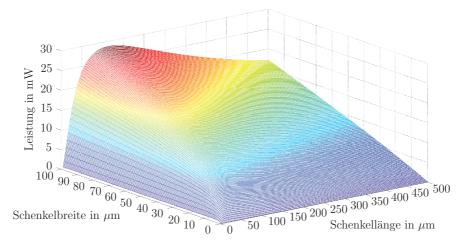


Abbildung 5.4.: Mehrdimensionale MATLAB-Parameterstudie eines Mikro-TEGs zur Ausgangsleistung über Schenkellänge und -breite

Die Leistungsabgabe eines TEGs ist natürlich nicht ausschließlich von der Schenkellänge abhängig. Das Diagramm 5.4 zeigt die Ergebnisse einer mehrdimensionalen MATLAB-Berechnung, in der zusätzlich zur Schenkellänge auch deren Breite variiert wurde. Abgesehen von dem sich ergebenden Antwortrelief lässt sich auf den hinteren Grenzflächen das

5 Modellierung Universität Paderborn

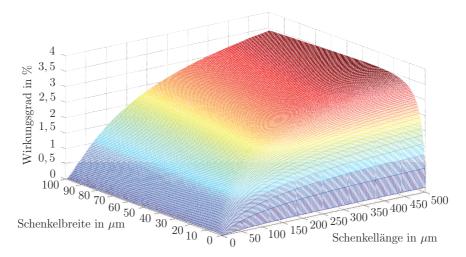


Abbildung 5.5.: Mehrdimensionale MATLAB-Parameterstudie eines Mikro-TEGs zum Wirkungsgrad über Schenkellänge und -breite

generelle Verhalten der einzelnen Parameter ablesen. Für die Leistung über die Schenkellänge entsteht das aus der zuvor beschriebenen, eindimensionalen Berechnung bekannte Bild mit lokalem Maximum. Die Leistungskurve über der Schenkelbreite steigt monoton, fast linear an. Aus der Theorie ist bekannt, dass je breiter die Schenkel sind, desto mehr Wärmestrom hindurchfließen kann, womit mehr Eingangsleistung aufgenommen und ausgangsseitig wieder abgegeben werden kann.

Wird die gleiche Parameterstudie bezüglich des TEG-Wirkungsgrads ausgewertet, ergibt sich jedoch ein anderes Bild. In Abbildung 5.5 ist einerseits der schon bekannte, monoton steigende Graph über die Schenkellänge zu sehen, aber andererseits lässt sich ein Maximum über die Schenkelbreite mit einer einseitig nur gering abfallenden Flanke ausmachen. Dieses Beispiel zeigt, wie komplex eine Optimierung von thermoelektrischen Generatoren wird, wenn nicht nur auf maximale Leistung optimiert werden soll. Darüber hinaus lässt es aber auch erkennen, wie viele Möglichkeiten und welches Potential für Optimierungen vorhanden sind.

Dass die hier vorgestellten Berechnungen jedoch nicht das Ende der Optimierung eines realen Bauteils darstellen wird deutlich, wenn der bisher unerwähnte gelbe Punkt aus Abbildung 5.3 beleuchtet wird. Er wird deswegen als Micropelt bezeichnet, da die gesamte Berechnung und im Speziellen diese Schenkellänge die des MPG-D751 Mikro-TEG von Micropelt widerspiegelt. Im Vergleich zum dazugehörigen Datenblatt fällt einerseits auf,

dass die MATLAB-Berechnung die Leistung um wenige Prozent³⁰ unterschätzt [Mic14a]. Unter der Annahme, dass der qualitative Verlauf auch nur um wenige Prozent abweicht, stellt sich andererseits die Frage, warum die Schenkellänge nicht dem Leistungsmaximum angepasst ist. Ohne weitere Informationen lässt sich diese Frage nicht zufriedenstellend beantworten. Aber da bekannt ist, dass das TE-Material per Sputterprozess abgeschieden wird und diese Abscheidung bei zu großer Dicke unwirtschaftlich wird, liegt die Vermutung nahe, dass hier ein Kompromiss zwischen dem berechneten Optimum und der Wirtschaftlichkeit getroffen wurde [Mic14b]. Die bisher teilweise eher problematische elektrochemische Abscheidung von TE-Materialien (siehe [RRL+]) ließe zumindest theoretisch dickere und somit effizientere Mikro-TEGs zu. Im August 2014 sind hierzu neue vielversprechende Ergebnisse veröffentlicht worden, worin 80 bis $135\,\mu\rm m$ lange Bi₂Te₃-Thermoschenkel galvanisch auf Gold aufgewachsen wurden [RRC+14].

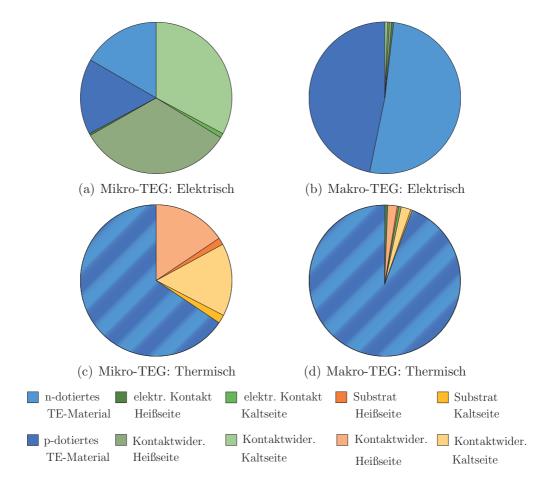


Abbildung 5.6.: Vergleich von Mikro- und Makro-TEGs bezüglich deren relativer Widerstandsverteilung

 $^{^{30}}$ Gemittelte Abweichung zwischen Datenblatt und Berechnung über mehrere Temperaturunterschiede rund $-7\,\%$ - Details siehe Tabelle A.2

5 Modellierung Universität Paderborn

Auch wenn Roth et al. von keinen großen Kontaktwiderständen ("no large contact resistances exist") berichten, lassen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten MATLAB-Berechnungen für Mikro-TEGs etwas anderes vermuten [RRL⁺]. Die Berechnungen beinhalten in der Fachwelt anerkannte Werte für gute Kontakte mit elektrischen Kontaktwiderständen von $2 \cdot 10^{-10} \,\Omega\text{m}^2$ sowie thermischen Kontaktleitwerten von $16 \, \frac{\text{kW}}{\text{m}^2 \text{K}}$ [KÏ4a]. Auf TEGs mit Abmessungen im Zentimeterbereich haben die Kontaktwiderstände nur einen geringen Einfluss, was sich jedoch bei TEGs im Mikrometerbereich deutlich ändert. Wie groß dieser Einfluss ist, geht aus den Kreisdiagrammen 5.6 hervor, welche die Ergebnisse zu einem Mikro-TEG der Firma Micropelt und einem Makro-TEG der Firma Hi-Z zeigen³¹. Schon auf den ersten Blick wird ersichtlich, dass die Kontaktwiderstände einen beträchtlichen Anteil und im Fall des elektrischen Widerstands des Mikro-TEGs sogar den überwiegenden Anteil ausmachen. Der wohl wichtigste Grund für die großen Unterschiede zwischen den Mikro- und Makro-TEGs liegt in der Anzahl der verbauten Thermopaare, welche sich mit 540 im Fall des Mikro-TEG und 71 für den Makro-TEG um fast eine Größenordnung unterscheiden. Dies erklärt auch, warum Roth et al. bisher nur wenig Probleme mit Kontaktwiderständen aufgefallen sind, da der vorgestellte Prototyp auch (für einen Mikro-TEG) "nur" 71 Thermoschenkel besitzt und die Thermopaare darüber hinaus durch die große Chipfläche von $25 \times 16 \,\mathrm{mm}^2$ ebenfalls eine große Grundfläche besitzen, was den Einfluss der Kontakwiderstände weiter reduziert. Allgemein muss jedoch festgehalten werden, dass je kleiner ein TEG ist und je mehr Thermopaare vorhanden sind, desto größer der Einfluss der elektrischen und thermischen Kontaktwiderstände ist.

Alle Berechnungen (inklusive mehrerer Parameterstudien) aus diesem Kapitel benötigen auf einem aktuellem Desktop-PC³² nur wenige Sekunden, was als großer Vorteil festzuhalten ist. Da die aufgeführten Berechnungen jedoch keinerlei Temperaturabhängigkeit der einzelnen Materialparameter mit einbeziehen, welche gerade in der Thermoelektrik einen großen Einfluss auf die Effektivität haben (siehe Abschnitt 2.2), bleiben die Ergebnisse auf einem rudimentären Level und sollten daher nur als grober Richtungshinweis verstanden werden.

³¹ Die Geometrie-Zahlenwerte für die Berechnung sind aus dem Datenblättern des TEGs MPG-D751, [Mic14a] sowie des HZ-20, [Inc14] extrahiert worden. Eine Auflistung aller Materialwerte befindet sich im Anhang A.3.

 $^{^{32}}$ Intel Core i
5-3470 3, 20 GHz mit 8 GB RAM unter MS Windows 7

5.2. FE-Modell von ANSYS und CST

Um einerseits die fehlende Temperaturabhängigkeit und andererseits die Einflüsse von geometrischen Randeffekten sowie bisher vernachlässigten physikalischen Effekten mit in die Berechnungen einzubeziehen, sind zusätzlich zu den MATLAB-Berechnungen auch Finite-Elemente-(FE)-Simulationen durchgeführt worden. Für diese Simulationen stehen zwei unterschiedliche Softwarepakete zur Verfügung. Durch die Kooperation mit der Abteilung Advanced System Engineering des Fraunhofer-Instituts für Elektronische Nanosysteme besteht Zugriff einerseits auf CST Studio Suite und andererseits, durch fachgebietseigene Lizenzen, auf das Softwarepaket ANSYS Workbench Multiphysics, um als virtuelle Testlabore zu fungieren.

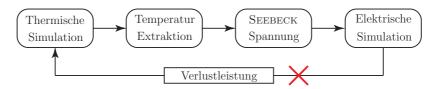


Abbildung 5.7.: Ablauf der thermisch/elektrischen Simulation mittels CST

Die CST-gestützten Simulationen sind am Fraunhofer-Institut ENAS-ASE durchgeführt worden und werden daher nur oberflächlich beschrieben. In der CST Studio Suite ist die Kopplung von thermischen und elektrischen Feldern nicht implementiert, und somit fehlte vorerst die Möglichkeit, thermoelektrische Effekte simulativ abzubilden. Daher muss hierfür die Seebeck-Spannung manuell bzw. mit Hilfe von Visual Basic-Makros zwischen der thermischen und elektrischen Simulation extern berechnet und wieder zurückgespeist werden. Die aus dem thermischen Löser extrahierten Temperaturen auf der heißen und kalten Seite lassen sich mit Hilfe der materialabhängigen Seebeck-Koeffizienten in eine Spannung umwandeln. Diese Spannung kann dann für den Stromdichte-Löser als Anregung eingefügt werden. Der Simulationsablauf ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Hier wird auch deutlich, dass bei diesem Vorgehen keine Rückwirkung des elektrischen Verhaltens auf die thermische Seite möglich ist. Da die thermische Eingangsleistung jedoch um zumindest eine Größenordnungen höher liegt als die elektrische Ausgangsleistung, welche theoretisch auf die thermische Seite zurückwirken könnte, ist die Vernachlässigung der Rückkopplung eine akzeptable Vereinfachung. Die Abbildungen 5.8 zeigen exemplarische Simulationsergebnisse, die nach dem vorgestellten System berechnet wurde. Hierbei handelt es sich um Auszüge³³ zur Geometrieoptimierung der Si-TEGs aus Kapitel 4.

³³ Weitere hier nicht aufgeführte Simulationsergebnisse diesbezüglich finden sich im Anhang B.5.

5 Modellierung Universität Paderborn

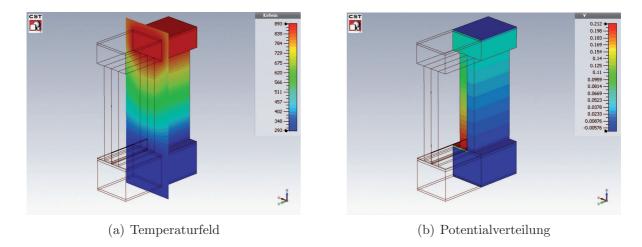


Abbildung 5.8.: Exemplarische CST-Simulationsergebnisse zur Geometrieoptimierung der Si-TEGs

Seit der ANSYS Version 10.0 fließen bei thermoelektrischen Aufgabenstellungen Peltier-, Seebeck- und Thomson-Effekt vollständig in die Berechnungen mit ein [CAD06]. Somit ist die Multiphysics Workbench von Haus aus dazu imstande, thermoelektrische Generatoren mit allen dafür notwendigen physikalischen Effekten zu simulieren. Jedoch zeigten schon die ersten Versuche, dass die Verwendung von -im Vergleich zu den übrigen Abmessungen- sehr dünnen Verbindungs- und Isolations-Schichten von wenigen 100 nm die automatische FE-Rechengitter-Erzeugung (Meshing) von ANSYS vor große Probleme stellt. Die automatisch erstellten FE-Gitter führen zu Fehlern in der Anfangskontaktberechnung sowie zu Pivot-Warnungen aufgrund von schlecht konditionierten Matrizen, was sich letztlich in physikalisch nicht erklärbaren Ergebnissen niederschlägt. Manuelle Eingriffe in die Gitterberechnung lösen zwar das Problem prinzipiell, da aber hierdurch riesige Gitterknotenmengen die Simulationszeit unverhältnismäßig ansteigen ließ, muss ein anderer Lösungsweg gefunden werden.

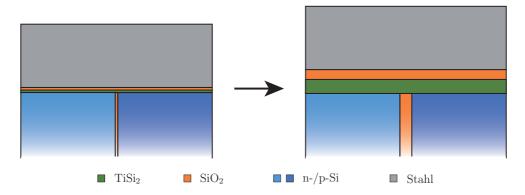


Abbildung 5.9.: Streckung der dünnen Schichten

Der letztlich gewählte Weg besteht darin, die geometrische Dicke der problematischen Schichten innerhalb der Simulation um einen festen Faktor zu vergrößern, wie in den Schemata 5.9 dargestellt wird. Der hierdurch entstandene Fehler wurde über die Anpassung verschiedener Materialparameter, beipsielsweise des spezifischen elektrischen Widerstands und der thermischen Leitfähigkeit, zumindest teilweise kompensiert. Die vergrößerte Schichtdicke verändert die Geometrie nur in einer Raumrichtung und muss daher über anisotrope Materialeigenschaften ausgeglichen werden. Wird z.B. die Isolationsschicht aus Siliziumdioxid in y-Richtung um den Faktor 50 gestreckt, so wird dies durch die Transformation

$$\rho SiO_2 \to \widetilde{\rho}_{SiO_2} = \begin{pmatrix} \rho SiO_2 & 0 & 0\\ 0 & \frac{\rho_{SiO_2}}{50} & 0\\ 0 & 0 & \rho SiO_2 \end{pmatrix}$$
 (5.9)

des elektrischen spezifischen Widerstands näherungsweise kompensiert. Ähnlich kann auch mit der Wärmeleitfähigkeit und den übrigen Schichten verfahren werden, wobei jedoch die Streckungsrichtungen und die jeweils dafür nötigen Parametertransformationen zu berücksichtigen sind. Die beschriebene Modifikation erlaubt die Erhöhung der Elementgröße und damit eine Reduzierung der Knotenanzahl im Rechengitter, was die Simulationszeit auf derselben Hardware wie zuvor auf wenige Minuten verringert.

Die hier beschriebenen Simulationssysteme wurden schon für die Optimierung des im letzten Kapitel vorgestellten Demonstrators eingesetzt. Wie auch bei dem MATLAB-Modell war eine der ersten Fragestellungen die nach einer optimalen Thermoschenkellänge. Da die Temperaturdifferenz einerseits an den Enden der Schenkel mit zunehmender Länge bzw. TEG-Höhe wächst, andererseits jedoch der Innenwiderstand ebenso anwächst, galt es, ein Leistungsoptimum bezüglich der Höhe zu ermitteln. Aufgrund von fertigungsund platzbedingten Einschränkungen musste der Optimierungsspielraum auf $2-15\,\mathrm{mm}$ limitiert werden.

Das Diagramm 5.10 stellt die Ergebnisse von MATLAB und CST gegenüber. Qualitativ stimmen beide Kurven überein, so dass unter den gegebenen Randbedingungen eine Schenkellänge von 3 mm als optimal angesehen werden kann. Die CST-Ergebnisse liegen leicht unterhalb der mit MATLAB berechneten Werte, was nachvollziehbar ist, da in der FEM-Simulation zusätzliche parasitäre physikalische und geometrische Einflüsse enthalten sind. Darüber hinaus ist ein realer Messwert auch mit in dem Diagramm aufgenommen, welcher nochmals etwas tiefer liegt. Weitere Demonstratoren mit unterschiedlichen Schenkellängen

5 Modellierung Universität Paderborn

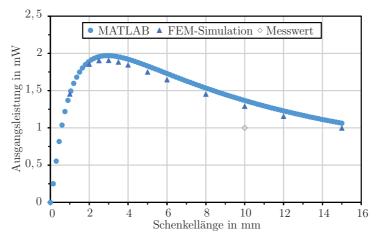
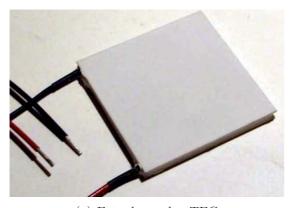
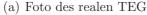


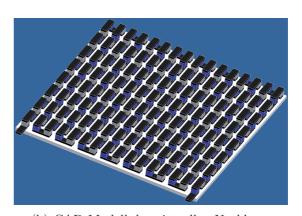
Abbildung 5.10.: Vergleich von MATLAB und FEM-Simulationen zu einem Parametersweep bezüglich der TEG-Schenkellänge inklusive realem Messwert

wurden aufgrund der durch das Material Silizium resultierenden kleinen Ausgangsleistungen nicht aufgebaut. Stattdessen wurde ein Wechsel auf andere TE-Materialien vorgezogen, welcher ausführlich in Kapitel 6 beschrieben wird.

Um die vorhanden Simulationstools weiter zu testen beziehungsweise zu validieren, ist der kommerziell erhältliche TEG 127-200-24 der Firma thermalforce.de sowohl real vermessen als auch mit Hilfe von ANSYS simulativ nachgebaut worden. Abbildung 5.11 zeigt ein Foto des vermessenen TEGs und sein CAD-Modell (rechnerunterstütztes Konstruktionsmodell - engl. computer-aided design).







(b) CAD-Modell des virtuellen Nachbaus

Abbildung 5.11.: Thermogenerator 127-200-24 von der Firma thermalforce.de

Das Ergebnis der thermischen Simulation 34 des in ANSYS eingebrachten CAD-Modells ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Randbedingungen von 150 °C Heißseiten- und 30 °C

 $^{^{34}}$ Alle Material daten befinden sich unter Anhang A.4.

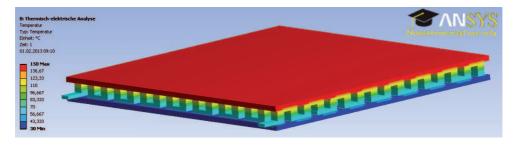
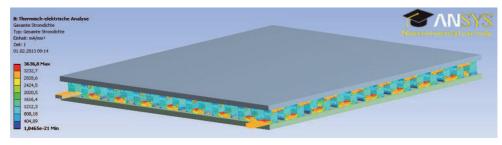
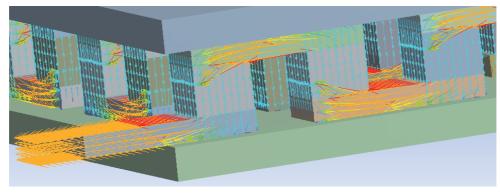


Abbildung 5.12.: Temperaturverteilung über dem simulierten TEG 127-200-24



(a) Übersicht



(b) Detailaufnahme

Abbildung 5.13.: Stromdichteverteilung des simulierten TEGs von der Firma thermalforce.de

Kaltseitentemperatur sind den Angaben aus dem zum TEG dazugehörigen Herstellerdatenblatt entnommen. Für diese thermische Beschaltung soll der TEG, laut Datenblatt einen Kurzschlussstrom von 4 A liefern [the14a]. In der Simulation, siehe Abbildung 5.13, entsteht jedoch nur eine Stromdichte von $3 \cdot 10^6 \,\mathrm{A/m^2}$, was wiederum einem
Strom $I_{kurz} = 1,5 \,\mathrm{A}$ entspricht. Dieser Unterschied wird aber noch von dem im Messstand³⁵ ermittelten Kurzschlussstrom überboten. Hier erreicht der TEG gerade einmal $0,24 \,\mathrm{A}$ bei einer Temperaturdifferenz von $120 \,\mathrm{K}$. Anhand dieses Ergebnisses wird wieder
deutlich, wie stark die Ausgabewerte von thermoelektrische Generatoren von den herrschenden Randbedingungen abhängen (vgl. Abschnitt 4.2.1). Eine unzureichende thermi-

³⁵ Details zu der Messung befinden sich im Anhang B.6.

5 Modellierung Universität Paderborn

sche Ankopplung, welche sich aus einer nicht optimalen Planarität des Heißseitenheizers (laut Hersteller mindestens $0,01\,\mathrm{mm}$) und einem nur knapp ausreichenden Anpressdruck von rund $180\,\mathrm{kPa}$ ($30\,\mathrm{kg}$) (Optimum laut Hersteller $200-400\,\mathrm{kPa}$ ($32-64\,\mathrm{kg}$)) ergibt, führte zu dem schlechten Messergebnis.

Ein letzter hier zu erwähnender Sachverhalt, welcher mit Hilfe der durchgeführten Berechnungen aufgedeckt wurde, ist im Diagramm 5.14 dargestellt. Betrachtet man nochmals die mögliche Leistungsabgabe in Bezug auf die Schenkellänge und variiert dabei die thermische Leitfähigkeit der Kalt- und/oder Heißseite, so fällt auf, dass, wie schon zuvor besprochen [siehe Abschnitt 5.1], einerseits die Leistungsabgabe mit steigender Leitfähigkeit zunimmt. Andererseits verändert sich auch die Lage der optimalen Schenkellänge signifikant, da höhere Temperaturunterschiede erreichbar sind. Das ΔT_g steigt, weil die durch den TEG fließende Wärme schneller abtransportiert werden kann und so auch über kürzere Thermopaare gleiche Temperaturunterschiede erzielt werden. Die kürzeren Thermopaare weisen jedoch naturgemäß einen kleineren elektrischen Widerstand auf und können somit mehr Strom treiben bzw. höhere Ausgangsleistungen ermöglichen. Daher führen bessere thermische Zu- und Ableitungen zu kürzeren Schenkellängen. Auf der anderen Seite der Skala dominieren die elektrischen Widerstände der zu langen Thermoschenkel. Somit fallen alle Graphen irgendwann auf dasselbe niedrige Niveau.

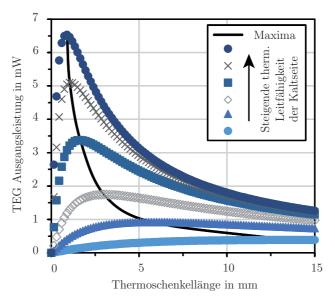


Abbildung 5.14.: Kurvenschar zur TEG-Ausgangsleistung in Abhängikeit von der Schenkellänge mit der thermischen Leitfähigkeit als Parameter inklusive Makierung der maximalen Leistung

5.3. Planar-Mikro-TEG

Die Kosten für thermoelektrische Materialien sind unvermindert auf einem sehr hohen Niveau und bilden daher weiterhin eine große Hürde für den industriellen und wirtschaftlichen Durchbruch. Die Automobilindustrie fordert ein Kosten/Leistungsverhältnis von rund einem Euro pro Watt für thermoelektrische Generatoren [Bau12]. Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reduktion des Füllfaktors (und der Schenkellänge) ein vielversprechender Weg ist, um die Menge von benötigtem TE-Material pro Modul und somit die Gesamtproduktionskosten erheblich zu senken [YS12b]. Bestärkt durch diese Faktoren und inspiriert von den im letzten Kapitel beschriebenen Erkenntnissen ist ein weltweit neuartiges Konzept für Planar-Mikro-TEGs entwickelt und simulativ untersucht worden. Die größte Herausforderung für diese TEGs bildet das Management des Wärmestroms. Generell fließt der Wärmestrom durch das Modul (cross-plane), wobei die Thermopaare jedoch rechtwinklig dazu in der Modulebene liegen (in-plane). Daher muss der Wärmestrom von der cross-plane in die in-plane Richtung umgeleitet und konzentriert werden.

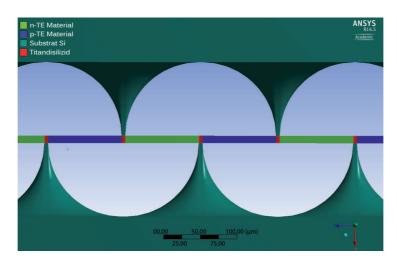
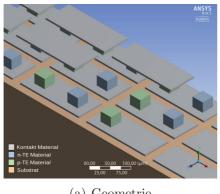
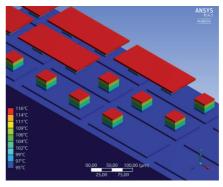


Abbildung 5.15.: Querschnittsansicht des Planar-Mikro-TEG - der hier freie Bereich (Farbverlauf blau zu weiß) ist mit porösem SiO_2 gefüllt

Abbildung 5.15 zeigt die Geometrie des vorgeschlagenen Generatoraufbaus. Die Füllung des freien Bereiches mit porösem SiO₂ ist zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Während sich die Heiß- bzw. Kaltseite oben bzw. unten befinden, liegen die in Reihe geschalteten Thermopaare horizontal in der mittleren Ebene dazwischen. Die technologische Integration läuft über das Bonden von zwei zuvor bearbeiteten Wafern. Die Grundstrukturen mit den dicken porös-geätzten Oxidschichten inklusive der verbleiben-

5 Modellierung Universität Paderborn





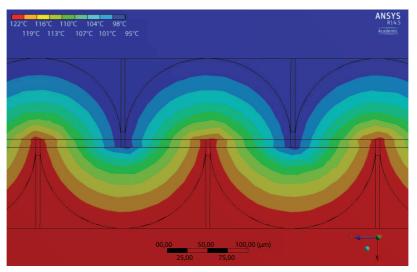
(a) Geometrie (b) Temperaturverteilung

Abbildung 5.16.: Vereinfachtes Simulationsmodell eines kommerziellen Mikro-TEGs

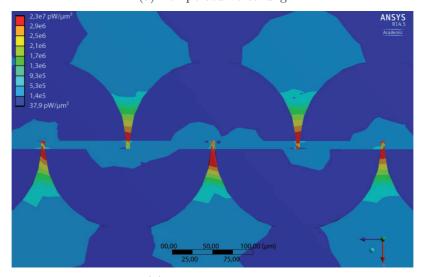
den Substrat-Silizium-Kegel lassen sich entweder über einen modifizierten SOI-(Silizium auf Isolator - engl. silicon on insulator)-Prozess, welcher auf einer elektrochemischen Si-Ätzung [CCC97] mit nachfolgender Oxidation beruht, oder über eine KOH-Ätzung mit anschließender Sol-Gel-Abscheidung [DXL+11] von porösem SiO₂ realisieren. Beide Wege haben das poröse Siliziumoxid gemeinsam, welches eine extrem kleine thermische Leitfähigkeit von 0.2–0.03 W/mK (je nach Porösität) besitzt und sich daher ideal für die thermische Isolation der Thermopaare eignet [GLD+97]. Die davon bedeckten Silizium-Kegel leiten Wärme wiederum sehr gut mit rund 150 W/mK [FMW+68]. Eine Kombination aus diesen Materialien ermöglicht somit eine gezielte Leitung und Konzentration von Wärmeströmen zu den Enden der zwischen den Wafern liegenden Thermoschenkel.

Vor der eigentlichen Optimierung per FEM-Simulationen muss ein Modell erarbeitet werden und eine Verifizierung an einem realen Bauteil erfolgen. Daher ist als erstes ein Modell des kommerziell erhältlichen Mirko-TEG MPG-D751 von der Micropelt GmbH erstellt worden. Nicht bekannte Materialien, beispielsweise das Kontaktmaterial, wurden dabei durch allgemein bekannte und theoretisch nutzbare Materialien wie zum Beispiel Nickel ersetzt (vgl. Tabelle A.5). Die vereinfachte Geometrie des auf Bi₂Te₃-basierenden Mikro-TEG ist in Abbildung 5.16(a) zu sehen, und (b) zeigt die resultierende Temperaturverteilung für die aus dem Datenblatt stammenden Randbedingungen von 95 °C Kaltseitentemperatur und 14,8 W/cm² als heißseitiger Wärmeeingangsstrom. Die simulierte Temperaturdifferenz entspricht exakt den im Datenblatt angegebenen Werten [Mic14a]. Darüber hinaus liegt die Abweichung zwischen berechnetem und vom Hersteller angegebenen Innenwiderstand bei unter 1 %. Die elektrischen Ausgangsdaten von 4 mA bei 1,4 V für eine angepasste Last (300 Ω) stimmen auch mit dem Datenblatt überein. Das simulierte Modul besitzt eine Effizienz von 0,36 %, wo hingegen sich aus dem Datenblatt

ein Wert von 0,4% berechnen lässt. Dieser eher schlecht erscheinende Wirkungsgrad ist jedoch verglichen mit dem theoretischen Maximum im vorliegenden Temperaturbereich von 0,56% durchaus akzeptabel. Die Abweichung zwischen den Wirkungsgraden ist wiederum auf einen unpassenden thermischen Gesamtwiderstand zurückzuführen. Durch die Vernachlässigung von Kontaktwiderständen innerhalb des ANSYS-Modells liegt der simulierte thermische Gesamtwiderstand mit 11,7 K/W leicht unter dem im Datenblatt aufgeführten Wert von 12,5 K/W [Mic14a]. Aufgrund der Tatsache, dass durch die Abänderung der Geometrie in die zuvor beschriebene *in-plane*-Struktur zusätzliche Unsicherheiten in das Modell eingebracht werden, ist diese Abweichung im Bereich von einzelnen Prozenten annehmbar.







(b) Wärmestromdichte

Abbildung 5.17.: FEM-Simulationsergebnisse zum Planar-Mikro-TEG

5 Modellierung Universität Paderborn

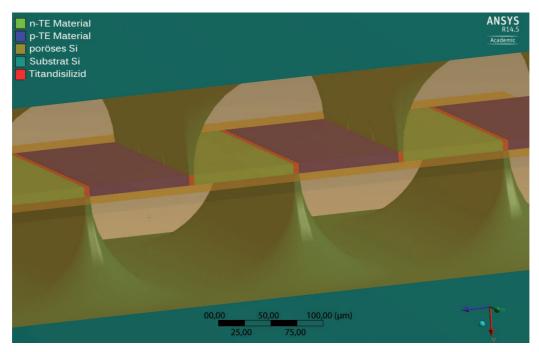
Ein TEG der oben vorgeschlagenen Bauweise mit 506 Thermopaaren besitzt eine Fläche von rund 0, 1 cm². Durch einen höheren thermischen Gesamtwiderstand von 28, 5 K/W entsteht trotz eines geringeren Eingangwärmestroms von $10 \,\mathrm{W/cm^2}$ ein höherer Temperaturunterschied über den Thermoschenkeln von 24 K. Das Bild der vollständigen Temperaturverteilung unter 5.17(a) zeigt eine gleichmäßige Temperaturverteilung über den einzelnen Thermopaaren. Die Simulation benutzt 0,45 W/mK als Wert für die thermische Leitfähigkeit des porösen SiO₂s, um eine Worst-Case-Abschätzung zu treffen (weitere Materialwerte unter A.6). Trotz dieser sehr konservativen Abschätzung zeigt sich in Abbildung 5.17(b), dass der Hauptteil des Wärmestroms durch das TE-Material fließt und die SiO₂-Isolationsschicht den Wärmestrom abschirmt. Ein Versuch, die Breite der Silizium-Kegel zu erhöhen, um deren thermische Widerstände zu reduzieren, führte zu längeren elektrischen Kontaktierungen, was sich negativ auf den Innenwiderstand auswirkte. Obwohl die TiSi₂-Kontakte nur 0, 28 % des elektrischen Gesamtwiderstands ausmachen, zeigt sich, dass die nachteilige Erhöhung des elektrischen Innenwiderstands den Vorteil der besseren thermischen Zuleitung überkompensiert. Somit kann die Struktur für das genutzte Materialsystem in diesem Bereich als optimiert angesehen werden.

In Abbildung 5.18 ist das elektrische Potential (b) sowie nochmals die vollständige Geometrie (a) zur besseren Übersicht dargestellt. Werden die 506 Thermopaare zu zwei parallelen Serienschaltungen verbunden, ergeben sich 1,9 mA bei 2,2 V für eine angepasste Last (1200 Ω) als elektrische Ausgabewerte. Daraus folgt eine Ausgangsleistung von 4,4 mW, und mit einer thermischen Eingangsleistung von 0,9 W lässt sich damit ein Wirkungsgrad von 0,46 % errechnen. Damit übersteigt der Planar-Mikro-TEG die Effizienz des kommerziell erhältlichen Mikro-TEGs. KREAMER et al. benennen eine Wärmekonzentration als einen Grund für eine höhere Effizienz innerhalb von TEGs [KPF+11]. Der Wärmestrom innerhalb des TE-Materials fällt in dem vorgeschlagenen Aufbau mehr als 150 mal höher aus als auf der äußeren Oberfläche des TEGs.

Das vorgeschlagene, neuartige Design benötigt eine vergleichsweise aufwendige Prozessführung, dafür vereint es jedoch mehrere Vorteile in sich. Einerseits werden nur geringe Mengen von thermoelektrischen Materialien benötigt, und trotzdem sind sehr lange Thermoschenkel (zum Erzielen von höheren Temperaturunterschieden) möglich. Ferner wird ein zusätzlicher Freiheitsgrad gewonnen, welcher zur Optimierung des Generators nutzbar ist. Im Gegensatz zu cross-plane TEGs lässt sich in dem in-plane-Konzept die Länge von nund p-Schenkeln unabhängig voneinander wählen. Und zuletzt entsteht durch die beiden gebondeten Wafer eine vollständig abgeschlossene Struktur, die die Widerstandsfähigkeit

des TEGs gegenüber Einwirkungen von außen schützt und somit die Lebensdauer positiv beeinflusst bzw. die für einige TE-Materialien nötige Kapselung prinzipbedingt aufweist.

5 Modellierung Universität Paderborn



(a) 3D-Geometrie

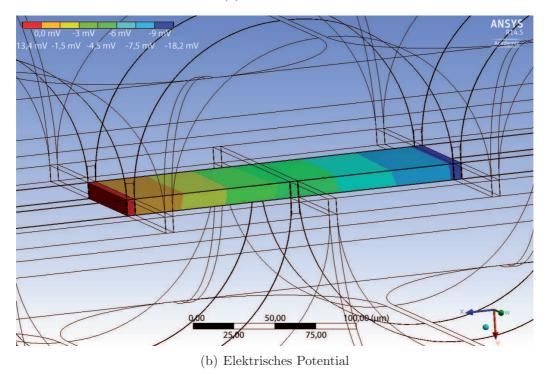


Abbildung 5.18.: Planar-Mikro-TEG bei $\Delta T = 24\,\mathrm{K}$



Das Kapitel 6 ist in vier Unterkapitel unterteilt. Das Erste beginnt mit dem geänderten Aufbau im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Si-TEGs und geht darauf ein, welche Prozessanpassungen nötig sind, um die Integration von Eisensilizid (FeSi₂) und Silizium/Germanium (SiGe) als TE-Material zu ermöglichen. Ergänzend dazu sind Optimierungen von kalt- und heißseitigen TEG-Substraten durchgeführt worden, auf die in den nächsten beiden Abschnitten eingegangen wird. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels stellt die Ergebnisse der Charakterisierung und der Alterungsuntersuchungen von den hergestellten Prototypen vor.

6.1. Aufbau und Integration

Um nicht auf hochpolierte Si-Wafer angewiesen zu sein und damit die Nutzung anderer Materialien überhaupt erst zu ermöglichen, muss ein alternatives mechanisches Verbindungsverfahren gefunden werden, welches das bisher genutzte SFB- bzw. Wafer-Bond-Verfahren ersetzt. Außerdem wurden sowohl das Kaltseitensubstrat sowie die Heißseitenisolation gewechselt. Darüber hinaus stand zu diesem Zeitpunkt nur eine sehr begrenzte Menge der vorgesehenen TE-Materialien zur Verfügung, was dazu führte, dass ausschließlich einschenklige TEGs hergestellt wurden, um die verschiedenen Materialien möglichst separat untersuchen zu können. Eine Verschaltung zu üblichen vielschenkligen TEGs hätte eine unerwünschten Mittelwertbildung über die Thermopaare ergeben und somit die

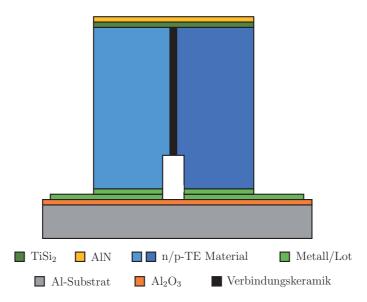


Abbildung 6.1.: Aufbau für FeSi₂- und SiGe-TEGs

Auswertung unnötig erschwert. Abbildung 6.1 zeigt schematisch den entwickelten Aufbau für nicht Silizium-basierende TEGs.

6.1.1. Weitere Bondverfahren

Als eine erste Möglichkeit für eine alternative Verbindungstechnik wurde das sogenannte Borphosphorsilikatglas (BPSG) verwendet. Dieses entsteht durch Dotieren von SiO_2 mit Bor (ca. 6%) und Phosphor (ca. 2 – 4%), wodurch dessen Schmelzpunkt auf rund 900 °C fällt [Hil14]. Abbildung 6.2 zeigt den schematischen Ablauf einer solchen Bondverbindung. Zunächst muss auf die zu verbindenden Materialien eine der Rauheit entsprechende Oxidschicht abgeschieden werden (6.2(a)). Aufgrund der hohen Abscheideraten eignet sich hierfür ein PECVD-Oxid. Im nächsten Schritt wird die Dotierstofflösung aufgebracht, die zu verbindenden Teile werden zu einander justiert und in Kontakt gebracht (6.2(b)). Eine Temperung lässt die Dotierstoffe in das SiO_2 eindiffundieren und dessen Schmelzpunkt sinken. Dadurch ergibt sich ein oberflächennahes Aufschmelzen, was die Chips letztlich fest miteinander verbindet (6.2(c)).

Abhängig von der Konzentration der Dotierstofflösung und dem Temperatur-/Zeit-Budget kann die Menge der in das Siliziumdioxid eingebrachten Fremdatome eingestellt werden. Letzteres führt bei passenden Parametern zu einem flächigen Aufschmelzen und somit zu einer stabilen Verbindung. Dass das jedoch nicht selbstverständlich ist, zeigt

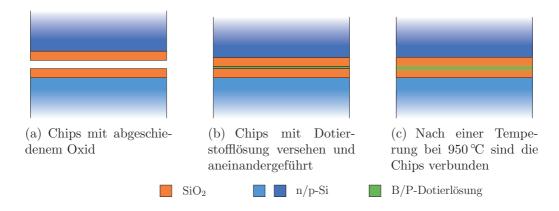
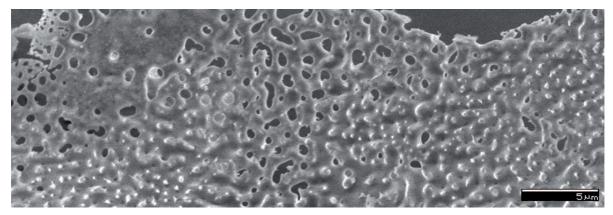


Abbildung 6.2.: Schematische Prozessübersicht zum BSPG-Bondverfahren

das Bild 6.3(a) der aufgebrochenen BPSG-Verbindung. Das unvollständige Aufschmelzen des SiO₂ hat der Verbindung eine nicht ausreichende Stabilität verliehen. Dem gegenüber verdeutlicht die REM-Aufnahme 6.3(b), wie stark ein solcher Kontakt bei passenden Prozesseinstellungen³⁶ werden kann. Das Bild zeigt eine gewaltsam auseinandergebrochene Verbindung, auf der zu sehen ist, dass nicht das geschmolzene BPSG zerbricht, sondern dass in diesem Fall das benutzte Bulk-Silizium der schwächste Punkt in dem Kontakt war. Durch die Oberflächenrauheit und eine nicht optimal homogene Dotierstoffverteilung entsteht zwischen den Chips ein Spalt. Im letzten Bild 6.3(c) ist ein so entstandener typischer Spalt dargestellt, welcher eine Breite von ca. $3-4\,\mu\rm m$ besitzt. Mit einer je Seite aufgebrachten Oxiddicke von 500 nm lässt sich somit eine Oberflächenrauheit im Bereich von einem Mikrometer ausgleichen. Tests mit im Fachgebiet eigens gesinterten Materialien waren jedoch nicht erfolgreich und haben gezeigt, dass dies für deren Oberflächenrauheit von $S_q = 3-5\,\mu\rm m$ noch nicht ausreichend ist. Die hohe Porösität der Sinterteile verhindert eine Oberflächenoptimierung durch Schleifen.

Orientiert an dieser Problematik ist mit einer Verbindungskeramik (EG2840) der Firma FERRO experimentiert worden. Es handelt sich hierbei um eine Glaskeramik für Materialien mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von $9-20\cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ [EMS04], welche im weiteren Prozessablauf sehr gute Ergebnisse erzielte. Mit einer Erweichungstemperatur von 790 °C passt das Material genau in das gesuchte Temperaturprofil [EMS13]. Darüber hinaus ist die Verarbeitung vergleichsweise einfach. Das als Pulver vorliegende Ausgangsmaterial wird zwischen die zu verbindenden Einzelteile eingebracht und

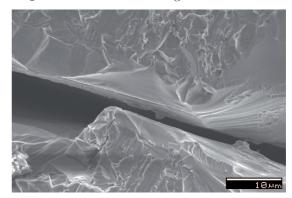
 $^{^{36}}$ Dotierlösung aus $50\,\mathrm{ml}$ Ethylenglykol, $0,6\,\mathrm{g}$ Polyvenylalkohol und $1,5\,\mathrm{g}$ Phosphorpentaoxid unter ständigem Rühren auf $120\,^{\circ}\mathrm{C}$ aufheizen, auf die zu bondende Oberfläche auftragen und zusammengesetzte Chips eine Stunde bei $950\,^{\circ}\mathrm{C}$ in Stickstoff-Atmosphäre verbinden



(a) Unvollständig aufgeschmolzenes SiO₂ einer BPSG-Verbindung



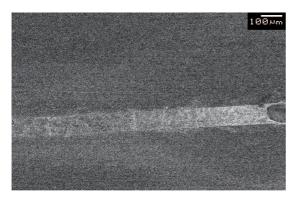
(b) Herausgerissenes Stück kristallines Silizium



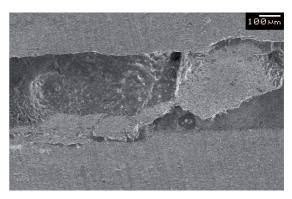
(c) Spalt zwischen den mit BPSG-verbundenen Chips

Abbildung 6.3.: Verschiedene REM-Aufnahmen zum BPSG-Bondverfahren

über ein vom Hersteller vorgegebenes Temperaturprofil bis auf 1050 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen hat sich eine stabile Verbindung ausgebildet, die alle bisher getesten Materialien (z.B. Al₂O₃, Si, FeSi₂) problemlos miteinander verbindet. Zusätzlich wurde in mehreren Testreihen der Einfluss von Druck, Verunreinigungen und der verwendeten Pulvermenge auf die Homogenität und die Qualität der Verbindung untersucht. Trotz großer Unterschiede in der Ausprägung der Verbindungen, beispielhaft in Abbildung 6.4 verdeutlicht, sind alle Testverbindungen ausnahmslos so stabil, dass sie auch unter massiver Krafteinwirkung nicht mehr zu trennen sind. Die Optimierungen haben die anfänglich über 70 % der Oberfläche einnehmenden Lufteinschlüsse auf rund 5 % gesenkt (vgl. 6.4(a)). Als optimaler Prozess wurde hierbei das folgende Vorgehen erarbeitet: Das Pulver wird großzügig auf den ersten Schenkel aufgetragen, um es dann mit dem zweiten leicht zu komprimieren. Anschließend muss herausgedrücktes Pulver sorgfältig entfernt werden. Beim Auflegen einer Aluminiumoxid-Platte als Gewicht, welches während der Temperung einen gewissen Druck auf die Verbindung ermöglicht, verrutschen die Schenkel minimal zueinander, weshalb die



(a) Gute Verbindung mit geringen Lufteinschlüssen (siehe rechter Bildrand)



(b) Stabile Verbindung trotz widriger Randbedingungen

Abbildung 6.4.: REM-Aufnahmen der (unter 45° angeschliffenen) EG2840-Verbindungen von zwei unpolierten Siliziumchips mit (a) und ohne (b) Druck/Verunreinigungen

Seiten nachträglich zu polieren sind. Die Politur eliminiert gleichzeitig die verbliebenen oberflächennahen Lufteinschlüsse.

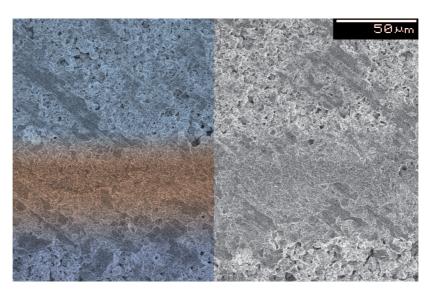


Abbildung 6.5.: Eingefärbte REM-Aufnahme der polierten EG2840-Verbindungsstelle zwischen FeSi $_2$ -Chips

Eine auf diese Weise erstellte Verbindung zwischen zwei Eisensilizid-(FeSi₂)-Schenkeln ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die REM-Aufnahme lässt erkennen, dass die tatsächliche Verbindungsdicke nicht eindeutig bestimmbar ist, da das poröse FeSi₂ das während der Temperung flüssige EG2840 in sich aufsaugt und so eine tiefe Diffusionsschicht entsteht. Rund $12\,\mu\mathrm{m}$ ist die tatsächlich reine EG2840-Verbindung dick, wobei die gesamte Verbindungsdicke inklusive der beschriebenen Diffusionsgebiete eine Ausdehnung von ca. $96\,\mu\mathrm{m}$ aufweist. Zusammenfassend zeichnet sich die Verbindung mit der FERRO-Keramik-

EG2840 somit durch eine hohe mechanische Stabilität, eine einfache Verarbeitung und eine homogene Verbindungsschicht aus und erfüllt in vollem Umfang die an sie gestellten Anforderungen. Daher ist EG2840 für alle folgenden Materialkombinationen mit Erfolg eingesetzt worden.

6.1.2. Kontaktierung

Wie die Berechnungen und Simulationen aus Kapitel 5 deutlich zeigen, sind speziell für Mikro-TEGs die elektrischen Kontakteigenschaften von großer Bedeutung. Der spezifische Kontaktwiderstand ρ_C als Maß für die elektrische Güte des Kontakts zweier miteinander verbundenen Materialien soll für die Materialkombination Eisendisilizid (FeSi₂) und Titandisilizid (TiSi₂) messtechnisch erfasst werden. Das dabei zur Anwendung kommende kaltgepresste und drucklos gesinterte FeSi₂ wurde im einem anderen Forschungsvorhaben hergestellt und befindet sich noch im Entwicklungsstadium. Aufgrund dieser Tatsache unterliegen die unterschiedlichen Herstellungsreihen noch großen Schwankungen. Die per Konfokalmikroskop (engl. confocal laser scanning microscopy - CLSM) aufgenommenen Oberflächenreliefs, dargestellt in Abbildung 6.6, vermitteln einen Eindruck von den auftretenden geometrischen Unterschieden. Die bis zu $60\,\mu\mathrm{m}$ tiefen Gräben aus der ersten Herstellungsreihe (vgl. Aufnahme 6.6(a)) machen eine flächige Kontaktierung des Materials sehr schwierig. In der zweiten Herstellungsreihe sind die Gräben schon deutlich kleiner (vgl. 6.6(b)). Die zu charakterisierenden Kontakte sind durch Magnetronsputtern hergestellt und bestehen aus 400 nm dicken TiSi₂-Schichten, welche somit bedingt durch die großen Höhenunterschiede nur teilweise zusammenhängende Strukturen ergeben.

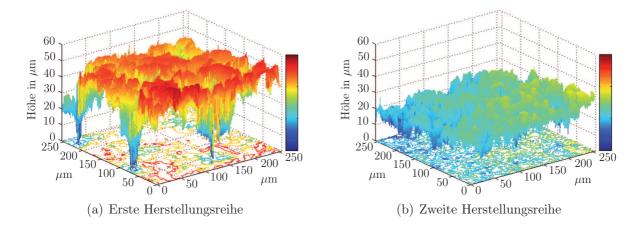


Abbildung 6.6.: CLSM-Aufnahmen der Oberfläche von TiSi₂-Kontakten auf n-dotiertem FeSi₂ aus verschiedenen Herstellungsreihen (Z-Achse um Faktor 4 gestreckt)

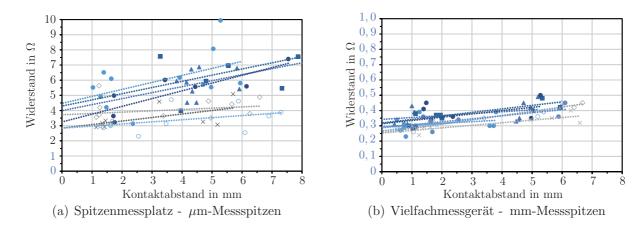


Abbildung 6.7.: Widerstandsmessungen an TiSi₂-Kontakten zu p- und n-dotiertem FeSi₂

Um die aufgrund der zuvor beschriebenen Problematik auftretenden großen Unterschiede bei den einzelnen Messungen auszugleichen, setzen sich die folgenden Messwerte aus drei Einzelmessungen mit jeweils minimal versetzten Messspitzen zusammen, über welche anschließend gemittelt wird. Die eigentliche Kontaktwiderstandsermittlung erfolgt über eine improvisierte TLM-(transmission line model)-Struktur[Sch06, MW69], welche aus rund 2 mm Durchmesser großen Kontakten mit variierenden Abständen realisiert worden ist. In den Diagrammen 6.7 sind die Widerstandsergebnisse vom Spitzenmessplatz (a) und solche, aufgenommen mit Hilfe eines Vielfachmessgeräts (b), für diese Messstrukturen aufgeführt. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Messverfahren besteht in der Größe der an den Geräten zur Verfügung stehenden Messspitzen. Die Messspitzen des Spitzenmessplatzes mit einem Durchmesser von nur $14 \,\mu\mathrm{m}$ sind sehr klein und kontaktieren daher einzelne Teile der (wahrscheinlich) nicht vollständig zusammenhängenden Kontaktfläche. Im Vergleich dazu liegen die großen Messspitzen des Vielfachmessgeräts mit rund 2 mm Durchmesser in der gleichen Größenordnung wie die gesamte Kontaktfläche und reduzieren damit von sich aus die beschriebene Problematik. Bei dem direkten Vergleich der Messergebnisse wird dies auch sehr deutlich. Beim Spitzenmessplatz liegen die Widerstandswerte erstens um fast eine Größenordnung höher, und zweitens ist die relative Streuung der Messwerte untereinander fast doppelt so hoch wie die des Vielfachmessgeräts. Um für die weiteren Auswertungen die Einflüsse der unzusammenhängenden Kontaktflächen zu reduzieren, fanden ausschließlich die größeren Messspitzen Verwendung.

In den Diagrammen 6.7 sind für jede Probe lineare Regressionen eingefügt, da deren Ordinatenabschnitt den vom Substratwiderstand befreiten Restwiderstand von zwei Kontakten widerspiegelt und somit, durch die aktive Kontaktfläche geteilt, den spezifischen Kontaktfläche geteilt.

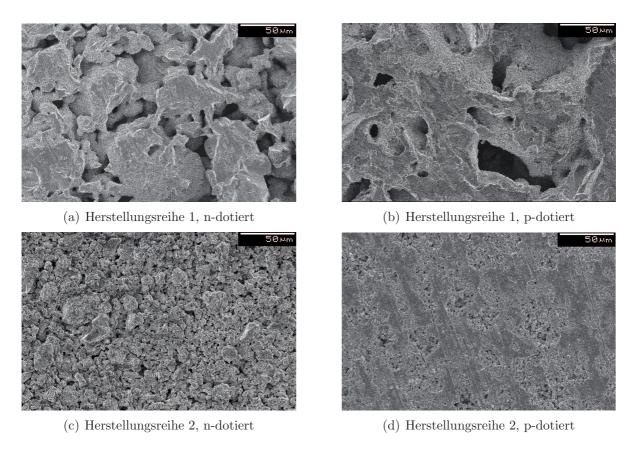


Abbildung 6.8.: Typische Beschaffenheit von dotiertem Eisendisilizid aus verschiedenen Herstellungsreihen

taktwiderstand ρ_C ergibt [Sch06]. Die so errechneten Widerstandswerte liegen einerseits jedoch noch generell sehr hoch, und andererseits passen die Ergebnisse der unterschiedlichen Herstellungsprozesse nicht zueinander. Ein Blick auf die REM-Aufnahmen 6.8, welche die FeSi₂-Oberflächen zeigen, verdeutlicht, dass die reine Größe der durch eine Schattenmaske erzeugten TiSi₂-Kontakte kein gutes Maß für die tatsächlich aktiven Kontaktflächen sein kann. Die auch schon im CLSM offengelegten Oberflächenstrukturen zerstückeln die Gesamtfläche in viele unterschiedlich hoch liegende (und somit für die Messspitze teilweise nicht zugängliche) Teilgebiete. Zur Kompensation hierfür ist ein Flächenkorrekturfaktor β eingeführt worden, welcher den Prozentsatz der tatsächlich für den Kontakt nutzbaren Fläche zur Gesamtfläche abschätzt. Mit der Einführung dieses Korrekturfaktors entsteht ein über beiden Herstellungsreihen hinweg einheitliches Bild. Die Abweichung zwischen den beide Herstellungsreihen bezüglich der so korrigierten Kontaktwiderstände von p- und n-dotiertem Material liegen bei unter 1,5 %. Alle Zahlenwerte, inklusive der nochmals über alle vermessenen Proben gemittelten Kontaktwiderstände, finden sich in der Tabelle 6.1.

Reihe	Dotierung	A in mm ²	$\rho_C \text{ in } \Omega \text{m}^2$	β in %	$\beta \cdot \rho_C \text{ in } \Omega \text{m}^2$
1	n	4,97	$8,51 \cdot 10^{-7}$	40,6	$3,46 \cdot 10^{-7}$
1	р	3,87	$6,06 \cdot 10^{-7}$	44,5	$2,70\cdot 10^{-7}$
2	n	4,11	$7,02 \cdot 10^{-7}$	48,6	$3,41\cdot 10^{-7}$
2	р	3,89	$5,21\cdot 10^{-7}$	51,9	$2,71\cdot 10^{-7}$

Tabelle 6.1.: Spezifischer Kontaktwiderstand ρ_C zwischen dotiertem FeSi₂* und Titandisilizid mit Flächenkorrekturfaktor β

Direkte Vergleichswerte aus der Literatur liegen nicht vor, da keine Quellen über den Kontaktwiderstand zwischen FeSi_2 und TiSi_2 gefunden wurden. RIFFEL et al. haben jedoch die beiden Materialien mit Hilfe eines Silberlots verbunden und konnten Kontaktwiderstände von 4 bis $7,9\cdot 10^{-8}\,\Omega\mathrm{m}^2$ messen, abhängig von der Lotdicke und der Diffusionstiefe des Lots im Eisendisilizids [RGS95]. Somit liegt die direkte Verbindung um einen Faktor fünf höher als die Silberlot-Version. Eine vordergründige Erklärung wäre, dass Silber aufgrund seiner gegenüber TiSi_2 weitaus besseren elektrischen Leitfähigkeit auch kleinere Kontaktwiderstände ermöglicht. Im Laufe der Analyse hat sich jedoch herausgestellt, dass das Eisendisilizid während der Sinterung teils nitridiert ist und damit weitaus schlechtere elektrische Eigenschaften besitzt als ideales FeSi_2 . Aus diesem Grund ist ein Sternchen* am FeSi_2 in der Überschrift der Messergebnistabelle 6.1, welches darauf hinweisen soll, dass es sich hierbei nicht um reines Eisensilizid handelt, sondern sich eine unbekannte Menge an Nitrid gebildet hat, das großen Einfluss auf den Kontaktwiderstand nimmt.

Der tatsächliche Kontaktwiderstand zwischen FeSi₂ und Titandisilizid konnte daher bisher noch nicht bestimmt werden, wobei die schon unter Abschnitt 3.2 vorgestellten Kontaktwiderstände von 10^{-10} bis $10^{-11} \,\Omega \text{m}^2$ zwischen TiSi₂ und Silizium weitaus bessere Ergebnisse erahnen lassen.

6.2. Kaltseitensubstrat

Inspiriert durch die während der Arbeiten am Silizium-basierten Demonstrator aufgetretenen Probleme mit der Wärmeeinkopplung und -abfuhr (siehe Ende Abschnitt 4.2), befassen sich die folgenden beiden Abschnitte mit der Optimierung des Kalt- und Heißseitensubstrats. Speziell die geringe thermische Leitfähigkeit der COBRITHERM-pro IMS-

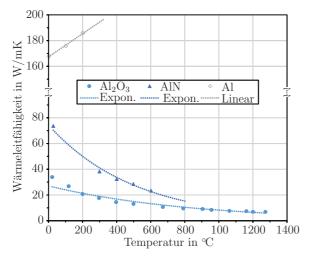


Abbildung 6.9.: Wärmeleitfähigkeit von Al₂O₃, AlN und Al [RS90, JVM⁺97, KO05]

Trägerplatten und das Vorherrschen der keramischen Substrate in der Thermoelektrik führten zu folgenden Überlegungen.

Die Substrate müssen als thermische Zu- und Ableitungen eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Aluminiumoxid oder -nitrid-Keramiken werden an dieser Stelle fast ausschließlich verwendet, dabei besitzen sie eine eher durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit. Aluminium selbst weist, wie im Diagramm 6.9 festgehalten ist, eine sehr viel bessere thermische Leitfähigkeit auf. Die angegebenen Werte für Al₂O₃ und AlN stellen keine Spitzenwerte dieser Keramiken dar, jedoch können aufgrund des herrschenden Preisdrucks für die Fertigung auch keine qualitativ hochwertigen Keramiken verwendet werden. Selbst wenn diese zur Anwendung kämen, bliebe Al führend in der Auflistung (wenn auch mit kleinerem Abstand als in der Grafik). Weitere notwendige Eigenschaften von TEG-Substraten sind beispielsweise ein elektrisch isolierender Charakter und eine möglichst hohe thermische Stabilität. Letzters scheint Al vorerst auszuschließen. Wird jedoch ein Aufbau gewählt ohne Heißseitenkeramik, wie am Anfang des Kapitels im Schema 6.1 dargestellt, fällt die benötigte Temperaturstabilität auf die Maximaltemperatur der Kaltseite, welche in der Regel weit unter 250°C liegt. Dieser Temperaturbereich ist für die meisten Aluminiumlegierungen verträglich, womit nur noch der elektrisch isolierende Charakter fehlt.

Eloxiertes Aluminium erfüllt auch diese noch fehlende Eigenschaft. Ein Eloxal-Verfahren (Abkürzung für elektrolytische Oxidation von Aluminium) stellt eine Methode dar, um eine oxidische Schutzschicht auf Aluminium durch anodische Oxidation zu erzeugen. Durch das Aufbringen von dünnen, aber elektrisch isolierenden Al₂O₃-Schichten auf Aluminium

Material	Preis	Quelle
AlN	70€/cm ³	[Goo14a]
Al_2O_3	1,3€/cm ³	[KÏ4b]
Eloxiertes Al	$0,06 \in /\text{cm}^3$	[AV14]

Tabelle 6.2.: Materialkosten (im Labormaßstab) für verschiedene Keramiksubstrate

ergibt sich ein thermisch hochleitfähiges, aber elektrisch isolierendes Substrat, was sich optimal für die Verwendung im TEG eignet. Letztlich ist der Preis eines solchen Substrats lukrativer als die üblichen Alternativen (vgl. Tabelle 6.2). Auch wenn die Substrate nur einen Bruchteil der Modulherstellungskosten ausmachen [SPG⁺10], geht deren Anteil durch die Einführung der eloxierten Aluminium-Substrate gegen Null.

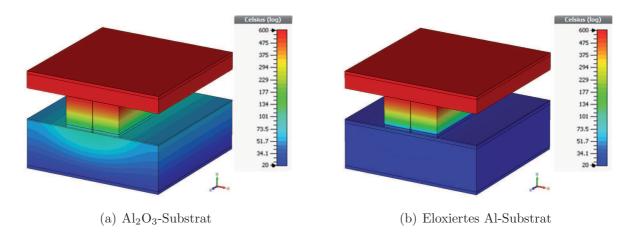


Abbildung 6.10.: FEM-simulierte Temperaturverteilung von zwei Thermopaaren mit unterschiedlichen Substraten (Log-Skala)

Um die erhofften positiven Auswirkungen solcher Substrate abzuschätzen, sind vergleichende FEM-Simulationen³⁷ durchgeführt worden, deren Ergebnisse in den Abbildungen 6.10 dargestellt sind. Die Temperaturverteilung über einen TEG mit herkömmlichem Al_2O_3 -Substrat (a) zeigt einen Temperaturgradienten von rund 80 K im Substrat, was die über den Thermoschenkeln nutzbare Temperaturdifferenz um den selben Wert reduziert. Wird anstatt der kommerziellen 92% Al_2O_3 -Keramik ein eloxiertes Al-Substrat (1,5 mm Al + 0, 1 mm Al_2O_3) derselben Gesamtdicke verwendet (vgl. Abb. 6.10(b)), reduziert sich der parasitäre Temperaturgradient im Substrat auf 20 K. Durch den Wechsel des Kaltseitensubstrats ist es in diesem Fall also möglich, den effektiven Temperaturunterschied über den Thermoschenkeln um $60 \, \text{K}$ zu steigern, was eine relative Erhöhung von mehr als $11 \, \%$

³⁷ In den Simulationen verwendete Materialdaten befinden sich im Anhang unter A.7

ausmacht. Auch wenn sich dieser prozentuale Gewinn aufgrund der temperaturabhängigen Eigenschaften der TE-Materialien nicht direkt in eine Leistungssteigerung umrechnen lässt, zeigt die Simulation (wie schon zuvor Diagramm 5.14) deutlich, dass die thermische Leitfähigkeit der Substrate einen erheblichen Einfluss auf die Ausgangsleistung des gesamten Generators besitzt.

6.2.1. Eloxal- und Galvanik-Verfahren

In diesem Abschnitt ist die Herstellung eines Demonstrators für das Kaltseitensubstrat mit Hilfe von Eloxal- und Galvanik-Verfahren beschrieben. Eine schematische Darstellung des Substrataufbaus befindet sich in Abbildung 6.11. Startend mit einem Aluminium-Blech, welches elektrolytisch mit einer Oxidschicht überzogen wird, erläutert der erste Teilabschnitt das verwendete Elox-Verfahren. Der zweite Abschnitt beleuchtet die mit Hilfe einer gesputterten Titan-Startschicht durchgeführten nachfolgende Kupfer-Galvanik zur Erstellung von Leiterbahnen.

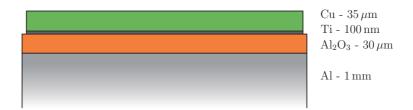
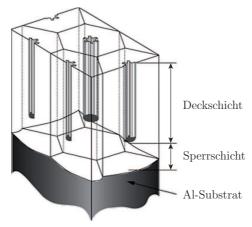


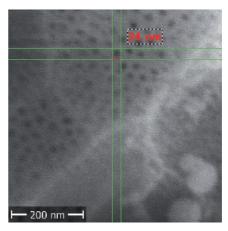
Abbildung 6.11.: Schematische Skizze des vorgeschlagenen Kaltseitensubstrates inklusive ungefährer Schichtdicken

Elox-Verfahren

Nach einigen Vorversuchen wurde das Gleichstrom-Schwefelsäure-(GS)-Verfahren ausgewählt. Das GS-Verfahren ermöglicht die Herstellung von porösen Oxidschichten bei niedrigen Spannungen und bei Raumtemperatur des Elektrolytenbades. Die erreichbaren Schichtdicken liegen mit $5-30\,\mu\mathrm{m}$ deutlich über denen der Chromsäureverfahren [Dro99, HS88]. Darüber hinaus hat sich das GS-Verfahren aufgrund seiner vergleichsweise einfachen Handhabung zu einem Standardverfahren in der Industrie entwickelt. Wie in der schematischen Zeichnung 6.12(a) verdeutlicht ist, entsteht bei dem Verfahren keine "reine" Sperrschicht, sondern oberhalb dieser wächst eine sogenannte Deckschicht, welche durch das Rücklöse-







(b) REM-Aufnahme der Al₂O₃-Oberfläche (Vergrößerung: 115.000x)

Abbildung 6.12.: Anodisch erzeugte Oxidschicht von Aluminium

vermögen³⁸ der Schwefelsäure eine Vielzahl von amorph verteilten Poren aufweist. Jede Pore ist Bestandteil einer hexagonalen, zum Substrat hin kugelförmig abgeschlossenen Zelle und reicht von der Oberfläche der Oxidschicht bis zur ca. 30 nm dicken Sperrschicht über dem Substrat [Ost07, Dro99]. Die Poren weisen eine Sternform auf und haben einen Durchmesser von 15 bis 50 nm, wie auch auf der REM-Aufnahme 6.12(b) zu sehen ist.

Bis zu 15 % der Oberfläche sind von Poren bedeckt, wobei deren Größe, Anzahl und Form durch Temperatur, Stromstärke und verwendetem Elektrolyt beeinflusst werden kann [Ost07, Dro99]. Aufgrund der Porosität ist die entstehende Oxidschicht äußerst saugfähig, was beispielsweise zum Färben der Schicht (Kenntlichmachung der Kaltseite) nutzbar ist [Dro99, LJ84]. Die Poren entstehen aufgrund von lokalen Stromdichteschwankungen und damit verbundenen unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten, welche zu mechanischen Spannungen im Oxid führen. Diese erzeugen Risse, die jedoch schnell wieder ausheilen, da sich bedingt durch die geringere Dicke an diesen Stellen die Stromdichte bzw. die Wachstumsgeschwindigkeit erhöhen. Der Prozess wiederholt sich ständig und führt zur Porenbildung in der wachsenden Oxidschicht [HS88, LJ84]. Die Poren führen letztlich dazu, dass eine solche Al_2O_3 -Schichten etwas dicker sein muss, um elektrisch isolierend zu werden. Tests haben gezeigt, dass eine Oxiddicke von $12\,\mu$ m eine ausreichende elektrische Isolation für 80 V aufweist. Daraus ergibt sich eine Durchschlagfestigkeit von $6,7\,\mathrm{kV/mm}$, die für eine Anwendung als TEG-Substrat bereits mehr als ausreichend ist³⁹.

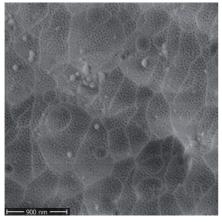
³⁸ Rücklösung der schon gebildeten Aluminiumoxidschicht durch den Elektrolyten

³⁹ Vermutlich liegt der Wert jedoch deutlich höher, was aber aufgrund des verwendeten Prüfstands mit einer maximalen Spannung von 80 V nicht erprobt wurde.

Die verwendeten Proben entstanden bei einer Schwefelsäurekonzentration von 15% mit einer Stromdichte von $2 \,\mathrm{A/dm^2}$ bei einer Badtemperaturen von $18-19\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Kupfer-Galvanik

Nachdem die Aluminiumbleche mit einer elektrisch isolierenden Oxidschicht überzogen sind, müssen für die elektrische Kontaktierung der Thermopaare Leiterbahnen aufgebracht werden. Um die übliche $35\,\mu\mathrm{m}$ Kupferdicke für Leiterplatten zu erhalten, fand hierfür eine Kupfer-Galvanik Verwendung. Als Startschicht ist gesputtertes Titan⁴⁰ genutzt worden, da Titan (bzw. TiN) sich als Diffusionsschutz und Haftungsverbesserung in Bezug auf Kupfer sehr gut eignet [Hil14]. Die anschließende Kupfer-Galvanik lässt die gewünschte Kupferschicht darauf anwachsen.



(a) REM-Aufnahme einer Al_2O_3 -Oberfläche



(b) Lichtmikroskop-Aufnahme einer Kupfer-Galvanik-Schicht

Abbildung 6.13.: Inhomogene Kupfer-Galvanik durch Al₂O₃-Poren

Während des Einfahrens der Galvanik sind verschiedene Schwierigkeiten in Verbindung mit der zuvor abgeschiedenen Oxidschicht aufgetreten, wobei hier nur auf zwei exemplarisch näher eingegangen werden soll. Die REM-Aufnahme 6.13(a) zeigt die auf der ganzen Oberfläche verteilten Poren im Al₂O₃. Auf der Lichtmikroskopaufnahme (b) daneben sind hingegen pilzartige Kupferstrukturen zu erkennen, welche aus den Poren heraus zu wachsen scheinen. Tatsächlich resultiert dieses Verhalten aus der Verkupferung der Sägekante und der damit einhergehenden Kontaktierung des Aluminiumsubstrats, welches sich somit im elektrischen Stromkreis befindet und für die Elektrolyse aktiviert wird. Für die Abscheidung in den Poren muss jedoch der Elektrolyt das Substrat berühren, was aber mit

⁴⁰ Aluminium ist aufgrund von entstehender Kontaktkorrosion mit Kupfer nicht geeignet [DE63].

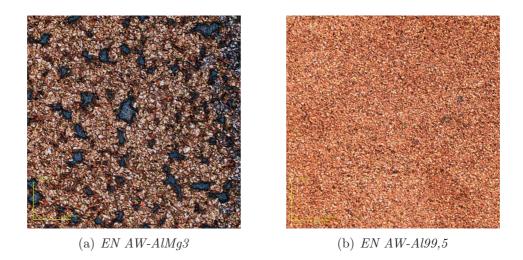


Abbildung 6.14.: Galvanisch aufgewachsene Kupferschichten auf unterschiedlichen Al-Substraten

der Aluminiumoxidsperrschicht unterdrückt werden sollte. Die zuvor beschriebene Rissbildung im Bereich der Sperrschicht als elementarer Vorgang für das Porenwachstum bildet demnach die Ursache für das Entstehen der Kupferauswüchse. Durch eine Nachbehandlung der Sägekanten, welche das Substrat wieder aus dem Stromkreis entfernt, und des zusätzlichen, gezielten Festlegens des Aluminiumsubstrats auf Massepotential ließ sich das inhomogene Kupferwachstum beseitigen.

Ein anderes und nicht endgültig geklärtes Phänomen stellen die Bilder 6.14 (a) und (b) dar. Nach abgeschlossener Kupferabscheidung fällt bereits mit bloßem Auge ein beträchtlicher Unterschied zwischen Proben auf EN AW-AlMg3 und EN AW-Al99,5 Substraten auf. Während sich die Kupferschicht auf dem magnesiumhaltigen Substrat sehr dunkel färbt, entsteht auf dem reinen Aluminium-Substrat eine helle kupferfarbene Schicht. Die Analyse der jeweiligen Schichten unter dem Mikroskop zeigt, dass auf Reinaluminium geschlossene Kupferschichten entstanden sind (vgl. Abbildung 6.14(b)), während die Kupferoberflächen der Legierung Lücken aufweisen (a). Zuerst wurde ein Einfluss der Legierungselemente auf die elektrolytische Kupferabscheidung vermutet, welche sich jedoch nicht bestätigen ließ. Letztlich stellt sich die unterschiedliche Oberflächenrauheit als Grund für die nicht zufriedenstellenden Abscheidungsergebnisse heraus. Trotzdem wurde die wegen der Eloxierbarkeit ausgewählte Legierung EN AW-AlMg3 zugunsten des besser mit Kupfer beschichtbarem EN AW-Al99,5 nicht weiter verwendet.

Zuletzt ließen sich rund $40 \,\mu\text{m}$ Kupfer innerhalb von 15 min in $10 \,\%$ -igem Kupfer(II)sulfatelektrolyten mit zugesetzter Schwefelsäure bei einer Stromdichte von $2 \,\text{A/dm}^2$ abscheiden. Wie der Querschliff 6.15 zu erkennen gibt, war die Integration der vorgeschlage-

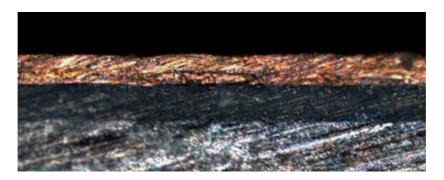


Abbildung 6.15.: Querschnitt durch ein eloxiertes Al-Substrat mit Kupferleiterbahn

nen Substraten erfolgreich, so dass sie später für die Herstellung von thermoelektrischen Generatoren genutzt werden können.

6.3. Heißseitensubstrat

Um bessere thermische Zuleitungen auch auf der Heißseite zu nutzen, bedarf es einer anderen Lösung als auf der Kaltseite, da bei Temperaturen von $600-800\,^{\circ}\mathrm{C}$ eloxiertes Aluminium nicht in Frage kommt. Typischerweise werden in der Thermoelektrik an dieser Stelle gesinterte Platten aus $\mathrm{Al_2O_3}$ - oder AlN-Keramiken eingesetzt. Sie lassen sich mit Kupfer beschichten und danach per Lötprozess mit vorkontaktierten TE-Materialien verbinden. Von diesen beiden Keramiken besitzt AlN die deutlich höhere thermische Leitfähigkeit. Wie schon am Anfang des Kapitels in der schematischen Abbildung 6.1 zu sehen war, sollen die zu vermessenden TEGs auf der Heißseite keine massive (und kostenintensive) Keramik erhalten, sondern für höchste thermische Leitfähigkeit lediglich durch eine dünne Aluminiumnitridschicht elektrisch isoliert werden. Da klassisches Keramik-Pulver-Sintern für diese Anwendung aufgrund der zu hohen Prozesstemperaturen ausgeschlossen ist und die gewünschten Schichtdicken auch weit unter den Herstellungsmöglichkeiten eines solchen Verfahrens liegen, musste ein anderer Weg gewählt werden.

6.3.1. AIN-Abscheidung

Für Aluminiumnitrid-Abscheidungen in der gewünschten Schichtdicke von 100 nm kommen verschiedene Verfahren in Betracht. Theoretisch ließe sich AlN per CVD-Prozess abscheiden [CBC⁺09]; dieser Stand jedoch nicht zur Verfügung. Aus diesem Grund sollte ein vorhandenes Al-Tarqet mit Hilfe eines einzufahrenden reaktiven Sputterprozesses zur AlN-Abscheidung genutzt werden. Somit musste in die normalerweise reine Argon-Atmosphäre (vgl. Abbildung 6.16(a)) zusätzlich Stickstoff eingelassen werden, um die vom Tarqet abgelösten Teilchen auf dem Weg zum Substrat mit dem Stickstoff reagieren zu lassen [Hil14]. Im Plasma werden die N₂-Moleküle zu freien Radikalen aufgebrochen und können so mit den Al-Partikeln das gewünschte Aluminiumnitrid bilden. Das Vorhandensein des zusätzlichen Gases lässt sich einfach kontrollieren, da es augenblicklich die Farbe des Plasmas verändert, wie auf Abbildung 6.16(b) zu sehen ist. Nach dem Einfahren des Prozesses⁴¹ ließen sich elektrisch isolierende Schichten von 70 nm innerhalb von 12 min abscheiden. Wie im Diagramm 6.17 dargestellt, steigt die Abscheiderate mit zunehmender Sputterzeit (Summe aus Vorsputterzeit (mit geschlossenem Shutter) und Prozesszeit). Die Stickstoff-Radikale nitridieren auch die Oberfläche des Targets und verzögern somit zu Anfang eines neuen Prozesses die Abscheiderate, bis die Nitridoberfläche durchbrochen ist.







(b) $Ar + N_2$ Plasma

Abbildung 6.16.: Blick in den Rezipienten während (a) des normalen Al- und (b) des reaktiven AlN-Sputterprozesses

⁴¹ Prozessparameter: Basisdruck $5 \cdot 10^{-4}$ Pa, Prozessdruck $1 \cdot 10^{-1}$ Pa, Sputterspannung $U_{sp} = 2,05$ kV und Sputterstrom $I_{sp} = 0,5$ A, Plasmaspannung $U_{arc} = 53$ V und Plasmastrom $I_{arc} = 12$ A.

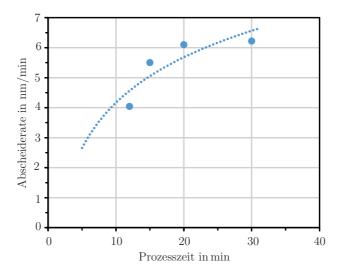


Abbildung 6.17.: Zunahme der Abscheiderate mit ansteigender Sputterzeit (mit log. Regression)

Mit der AlN-Abscheidung steht demnach eine alternative Heißseitenisolation zur Verfügung, welche verglichen mit einer üblichen ${\rm Al_2O_3}$ -Keramik einen mehr als 2500-fach kleineren Wärmewiderstand besitzt. Da der Anteil des Heißseitensubstrats am TEG-Wärmewiderstand jedoch nur wenige Prozent ausmacht und dieser durch die isolierende AlN-Dünnschicht auf nahe Null gesenkt wird, ergibt sich ein Verbesserung für den gesamten Generator von eben diesen Prozenten.

6.4. Charakterisierung

Mit Hilfe der in den vorangegangen Kapiteln beschriebenen Prozesse und den im Fachgebiet eigens hergestellten TE-Materialien von SCHÖNHOFF sind mehrere TEGs mit TiSi₂-Heißseitenkontakten hergestellt und auf eloxierte und galvanisch verkupferte Aluminium-Substrate gelötet worden. Die TEGs bestehen jeweils nur aus einem Thermopaar, um die Messergebnisse nicht aufgrund einer unerwünschten Mittelwertbildung über mehrere Thermopaare zu verfälschen. Das Foto 6.18 zeigt einen fertig prozessierten FeSi₂-TEG im Messstand zwischen der Heißseite (oben) und dem Kühlkörper (unten).

Es sind sowohl Eisendisilizid (FeSi₂) als auch Silizium/Germanium (SiGe) als TE-Materialien jeweils in p- und n-dotierten Varianten zu TEGs verarbeitet worden. Die Ausbeute der Integration war jedoch stark eingeschränkt. Wie sich schon bei der Verar-

⁴² Grobe Abschätzung: $\frac{K_{\text{nachher}}}{K_{\text{vorher}}} = \frac{d_{\text{nachher}} \cdot \kappa_{\text{AIN}} \cdot A}{d_{\text{vorher}} \cdot \kappa_{\text{Al}_2 \circ 3} \cdot A} = \frac{75 \text{ nm} \cdot 160 \text{ W/mK}}{0.75 \text{ mm} \cdot 40 \text{ W/mK}} = \frac{1}{2500}$

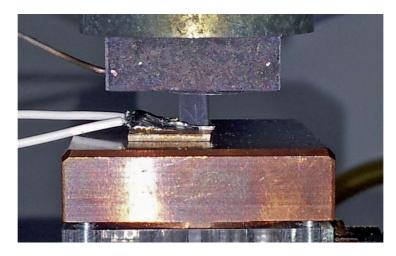


Abbildung 6.18.: FeSi₂-Thermopaar mit eloxiertem Al-Substrat im TEG-Messstand

beitung und auch später bei optischen Kontrollen zeigte, waren die TE-Materialien noch sehr porös und die einzelnen Partikel teilweise nur schwach miteinander verbunden. Das schwerwiegendste daraus entstehende Problem ist auf den CLSM-Aufnahmen 6.19(a) zu sehen. Während des Poliervorgangs zur Vorbereitung der TiSi₂-Kontaktierung bildet sich ein Wall aus der Verbindungskeramik EG2840, da das umliegende poröse TE-Material stärker abgetragen wird als die massive Keramik. Bei 5 von 7 FeSi₂-TEGs hat dieser Effekt zu extrem hohen Serienwiderständen bei den TEGs geführt, welche den Ausgangsstrom auf einen im TEG-Messstand nicht mehr sinnvoll messbaren Bereich reduzierte. Auch die beiden auswertbaren TEGs weisen, wie beispielhaft in Abbildung 6.19(b) dargestellt, noch einen kleinen EG2840-Wall auf.

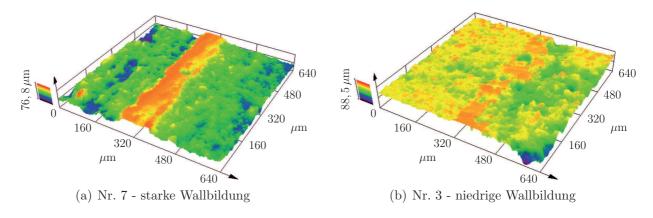


Abbildung 6.19.: CLSM-Falschfarben-Oberflächenreliefe von zwei FeSi₂-TEG-Heißseitenkontaktbereichen

In den folgenden Diagrammen werden ein Eisendisilizid- (blau) und ein Silizium/Germanium-TEG (grau) jeweils mit zwei zeitlich versetzten Messungen aufgeführt. Bei allen

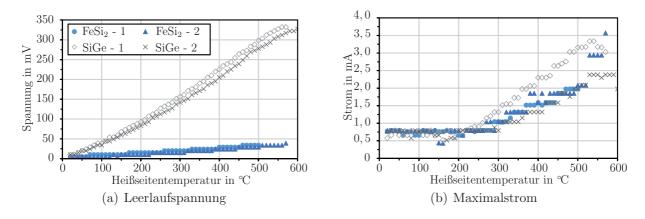


Abbildung 6.20.: Gemessene Kennlinien von FeSi₂- und SiGe-TEGs

Messungen ist die Kaltseitentemperatur auf 20 °C eingeregelt. Die direkten Messwerte von Spannung (a) und Strom (b) an den TEGs finden sich in den Diagrammen 6.20. Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der Leerlaufspannungen lassen sich die beiden Materialtypen eindeutig identifizieren. Wie aus der Literatur bekannt ist, besitzt SiGe einen höheren Seebeck-Koeffizient als FeSi2, was somit auch den größeren Spannungsanstieg erklärt [JZYN05, MCMS07]. Da die gemessenen Ausgangsströme entgegen der ersten Beobachtung keinen großen Unterschied zeigen, lässt sich darauf schließen, dass die höhere Spannung durch einen größeren Innenwiderstand kompensiert wird. Auch diese Beobachtung stimmt mit der Literatur überein, denn SiGe besitzt einen um den Faktor 7,2 (über den relevanten Temperaturbereich gemittelt) größeren spezifischen Widerstand als FeSi₂ [BR80, Kut03]. Werden aus den obigen Messwerten Widerstandswerte für die beiden Materialien errechnet, entsteht ein gemessener (und wie oben gemittelter) Widerstandsfaktor von 6,6. Abgesehen von der verbleibenden Abweichung von 10 % zwischen Literatur und Messung, welche sich an dieser Stelle durch Messungenauigkeiten⁴³ erklären lässt, stimmt dieser relative⁴⁴ Abstand zwischen den Widerstandswerten überein. Hieraus lässt sich wiederum schließen, dass die in dieser Messung zusätzlich enthaltenen Widerstände, zum Beispiel die der Kontaktierungen, keinen nennenswerten Einfluss auf den gemessenen Gesamtwiderstand besitzen, da sich sonst das relative Widerstandsverhältnis verändern müsste.

⁴³ Durch die geringen Ströme erzeugt die doppelte Diskretisierung der Messergebnisse (von Strom und Spannung), welche auch in den Diagrammen 6.20 deutlich erkennbar ist, bei der Widerstandsberechnung eine relativ große Unsicherheit (siehe Abb. 6.21(a)).

⁴⁴ Die Absolutwerte sind wegen des zuvor schon erwähnten unbekannten Nitridanteils der TE-Materalien nur schwer mit der Literatur zu vergleichen.

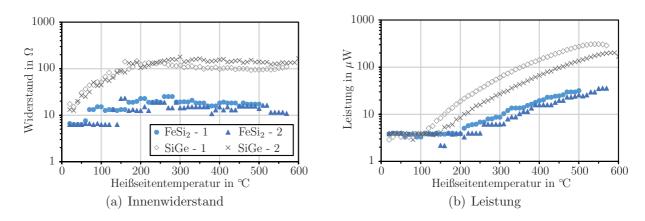


Abbildung 6.21.: Abgeleitete Kennlinien von FeSi₂- und SiGe-TEGs

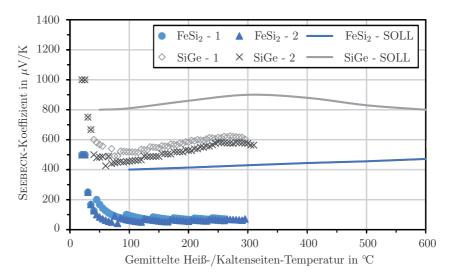


Abbildung 6.22.: Kombinierter Seebeck-Koeffizient von FeSi₂- und SiGe-Thermopaaren (SOLL-Werte aus [JZYN05, MCMS07])

Der höhere Innenwiderstand des SiGe-TEGs (vgl. Diagramm 6.21(a)) wiegt die größere Ausgangsspannung nicht auf, was, wie im Leistungsdiagramm 6.21(b) dargestellt, einen Leistungsvorteil des SiGe-TEGs gegenüber des Generators mit FeSi₂ ergibt. Im Anfangsbereich des Diagramms zur Ausgangsleistung befindet sich ein Plateau, welches für die Generatoren keine Aussagekraft besitzt, da es durch die Grenzen der Messelektronik bei der Strommessung entsteht. Beim Vergleich der zwei Messungen des SiGe-TEGs fällt ein Leistungsabfall von annähernd 30 % auf. Wie sich später bei der beschleunigten Alterung mit Hilfe von Temperaturschocklagerung (siehe Abschnitt 6.4.1) herausstellen wird, sind dies die ersten Anzeichen dafür, dass das TE-Material den thermischen Belastungen auf Dauer nicht standhalten kann. Die FeSi₂-TEGs hingegen zeigen keine nennenswerten Veränderung bei mehrfachen Messungen.

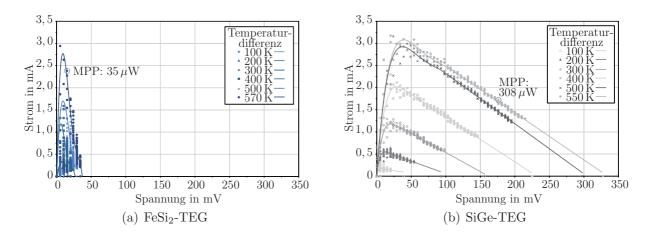


Abbildung 6.23.: IU-Kennlinien von FeSi $_2$ - und SiGe-TEGs bei unterschiedlichen äußeren Temperaturdifferenzen

Bei einem genaueren Blick auf die Seebeck-Koeffizienten der verwendeten Materialien, wie im Diagramm 6.22 dargestellt, wird die Diskrepanz zwischen angestrebten Literaturwerten (durchgezogene Linien) und gemessenen Werten (einzelne Symbole) deutlich. Der Seebeck-Koeffizient lässt sich aus der Leerlaufspannung und der anliegenden Temperaturdifferenz jeweils für abgeschätzte Materialtemperaturen errechnen. Da jedoch nur die Heiß- und die Kaltseitentemperatur vom Messstand bekannt sind, ist die Schätzung der Materialtemperatur nur durch eine Mittlung über diese beiden Temperaturen möglich. Verglichen mit dem Ausgangsdiagramm der Leerlaufspannungen staucht sich dadurch die Abszisse, wodurch, obwohl bis 600 °C gemessen worden ist, nur Werte bis rund 300 °C aufgetragen sind. Dass diese Näherung angemessen ist, wird durch die Übereinstimmung der Messwerte mit dem für SiGe charakteristischen lokalen Anstieg des Seebeck-Koeffizienten bestätigt.

Die in Abbildung 6.23 dargestellten UI-Kennlinien geben einen generellen Überblick über die Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen TEGs. Allgemein ist anhand der unterschiedlichen Kurven zu erkennen, dass, wie üblich, mit steigender Temperaturdifferenz auch die Ausgangswerte der TEGs wachsen. In beiden Diagrammen (stärker in (b) ausgeprägt) fehlen Messpunkten bei höheren Spannungen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die verwendete Messelektronik nur über Lastwiderstände zwischen 1,4 und $162\,\Omega$ verfügt. Bei Innenwiderständen von rund $100\,\Omega$ im Fall von Silizium/Germanium reichen diese Werte nicht aus, um ein für die Kennlinienaufnahme nötiges großes Verhältnis zwischen Last- und Innenwiderstand zu erzeugen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden beide Diagramme auf den gleichen Wertebereich festgelegt. Dadurch werden die stark un-

terschiedlichen Ausgangsspannungen gut sichtbar, genauso wie die hauptsächlich daraus resultierenden verschiedenen Maximalleistungspunkte (Maximum Power Point - MPP). Bei dem SiGe-TEG fällt dieser deutlich niedriger aus als aus der Leerlaufspannung vermutet. Die Kennlinie fällt nach dem Maximum flach und linear ab. Dieses Verhalten entsteht durch einen zu hohen Serien- bzw. Innenwiderstand. Wäre der Innenwiderstand in der selben Region wie der der FeSi₂-Generatoren, würde der Graph auch so steil abfallen, wie dies in Diagramm 6.23(a) der Fall ist, und somit würde der MPP des SiGe-TEGs deutlich höher liegen.

6.4.1. Degradation

Um eine Abschätzung zum Degradationsverhalten der TEGs zu erhalten, sind auch die hier vorgestellten TEGs beschleunigt gealtert worden. Die Alterung der beiden TEG-Typen bestand, wie zuvor in Kapitel 4.2.2 für Silizium-TEGs beschrieben, aus einer Temperaturschocklagerung mit 500 Zyklen aus jeweils 30 min Haltezeit bei Temperaturen von 200 und $-40\,^{\circ}$ C. Erste Untersuchungen mit dem bloßen Auge ließen keine Veränderungen an den TEGs erkennen. Jedoch haben die Temperaturschocks das Silizium/Germanium so stark geschädigt, dass beim Einspannen eines solchen TEGs in den Messstand dieser schon ohne Einschalten der Heizquelle zerbrach. Daher tauchen in der folgenden Auswertung keine weiteren SiGe-TEGs auf. Diese müssen aufgrund der beobachten Beschädigung bezüglich der Langzeitstabilität als unzureichend eingestuft werden.

Das elektrische Verhalten von zwei FeSi₂-TEGs wird in den Diagrammen 6.24 als Vergleich zwischen den Werten vor (offene Symbole) und nach (ausgefüllt) der Schocklagerung aufgeführt. Die Symbole sind zur Unterscheidung der beiden TEGs entweder rund oder eckig. Darüber hinaus wurde versucht, die selben Wertebereich darzustellen wie im Abschnitt zuvor. Ist dies wegen fehlender Übersichtlichkeit nicht mehr möglich gewesen, sind die veränderten Achsen farbig gekennzeichnet, wie es beispielsweise bei der Leerlaufspannung aufgrund des Fehlens der SiGe-TEGs der Fall ist. Unter den FeSi₂-TEGs zeigt die beschleunigte Alterung, bezogen auf die Leerlaufspannung (a), keine Veränderung, was darauf schließen lässt, dass das TE-Material den Beanspruchungen der Temperaturschocks standgehalten hat.

Anders sieht es beim Ausgangsstrom (b) aus, da der Strom beider TEGs niedriger ausfällt. Bei dem TEG Nr. 3 ist die Abweichung nur gering. Sie wird zudem durch einen

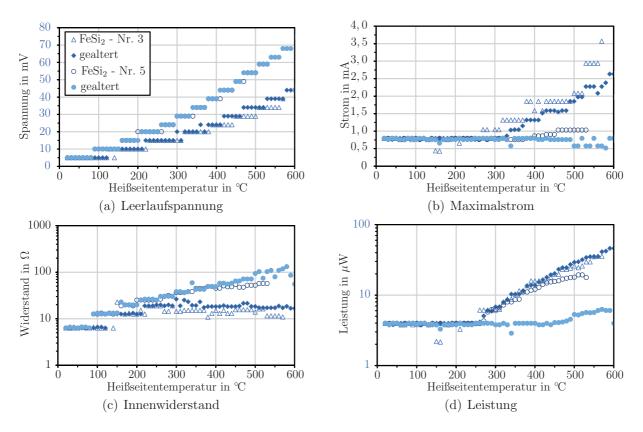


Abbildung 6.24.: Kennlinien von FeSi₂-TEGs vor (offen) und nach (ausgefüllt) einer beschleunigten Alterung durch Temperaturschocklagerung

leichten Anstieg der Leerlaufspannung ausgeglichen und sorgt letztlich, wie im Leistungsdiagramm erkennbar, für keine nennenswerte Änderung. Eine erhebliche Änderung liegt bei dem TEG Nr. 5 vor. Abgesehen davon, dass der Ausgangsstrom dieses Generators schon zuvor deutlich niedriger war als der des TEGs Nr. 3, fällt er nach der Alterung auf einen kaum mehr messbaren Wert. Im Widerstandsdiagramm 6.24(c) wird sichtbar, dass sich die beiden TEGs grundlegend unterscheiden. Während Nr. 3 einen mit steigender Temperatur mehr oder weniger gleichbleibenden Widerstand aufweist (ähnlich zu FeSi₂ [Kut03]), zeigt der TEG Nr. 5 einen stetigen Widerstandsanstieg. Dieses grundlegend andersartige Verhalten lässt darauf schließen, dass hier ein anderes Material den Hauptanteil des Widerstands ausmacht. Das Titandisilizid der Heißseitenverbindung ist eine naheliegende erste Vermutung. Der theoretische Anstieg des spezifischen Widerstands von TiSi₂ fällt flacher aus als die Messungen zeigen. Dies passt aber prinzipiell zum beobachteten Verhalten. Den Hauptunterschied zwischen den beiden TEGs bildet der im letzten Abschnitt beschriebene EG2840-Wall. Der Generator mit steigendem Widerstandsgraph besitzt einen deutlich ausgeprägteren Wall als der gut funktionierende. Der größere Wall wirkt sich in doppelter Hinsicht ungünstig auf die TiSi₂-Verbindung aus. Einerseits wird die zu überwindende Strecke länger, da der Kontakt über den Wall hinwegführt, und andererseits ergibt sich aufgrund der verhältnismäßig steilen Wände während des TiSi₂-Sputterprozesses eine deutlich geringere Schichtdicke in diesem Bereich (Konformität $\neq 1$), was den elektrischen Widerstand zusätzlich erhöht. Durch diese Widerstandserhöhung erhält der TiSi₂-Anteil am Gesamtwiderstand den beim TEG Nr. 5 beobachteten unerwünscht hohen Einfluss.

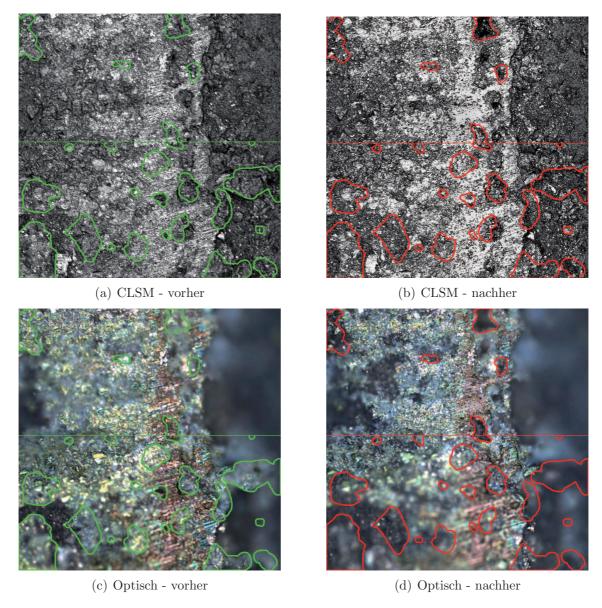


Abbildung 6.25.: Mikroskopaufnahmen des FeSi₂-TEGs Nr. 5 vor (hier noch vorhandene Partikel mit grün) und nach der Temperaturschocklagerung (fehlende Partikel mit rot (im oberen Bereich zur besseren Übersicht nur einzelne / im unteren Bereich alle) markiert - Vergrößerung: 20x)

Schon im Widerstandsdiagramm ist anhand einer weiteren Zunahme zu erahnen, was sich sehr deutlich im Leistungsdiagramm 6.24(d) zeigt. Die Leistungsabgabe des gealterten

TEGs Nr. 5 bricht gegenüber der Messung vor der Alterung komplett ein. Die Ursache für diesen Einbruch verdeutlichen die roten Linien auf den CLSM-Aufnahmen 6.25. Zu sehen ist die Heißseitenoberfläche jeweils als Laserscan und als optische Aufnahme des TEGs vor und nach der Temperaturschocklagerung. Wie durch die markierten Bereiche verdeutlicht, sind während der Alterung über die gesamte Oberfläche verteilt Partikel herausgebrochen. Mit den Partikeln verschwindet auch das darauf abgeschiedene TiSi₂, welches für die heißseitige Kontaktierung verantwortlich ist. Somit entsteht der Funktionsausfall des TEGs zwar aufgrund der fehlerhaften heißseitigen TiSi₂-Verbindung, aber die Ursache hierfür liegt in dem porösen TE-Material, welches durch die Temperaturschocklagerung bzw. die dabei auftretenden Temperaturspannungen beschädigt wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mehrere TEG-Demonstratoren aus Eisendisilizid und Silizium/Germanium als TE-Materialien und Titandisilizid als Kontakt für die Heißseite erstellt und getestet wurden. Darüber hinaus sind theoretische Erkenntnisse aus Simulationen und Modellrechnungen zur Optimierung in Form einer neuen mechanischen Verbindungstechnik, eines vollständig überarbeiteten Kaltseitensubstrats und der AlN-Abscheidung für die Heißseite als praktische Umsetzung in den Demonstratorbau mit aufgenommen worden. Die Auswertung der Generatoren zeigte, dass sich die TiSi₂-Verbindungstechnik uneingeschränkt auf die beiden neuen Materialien übertragen lässt und somit höchstwahrscheinlich auch auf weitere vielversprechendere Materialien anwendbar ist. Auch die Degradationsanalyse konnte keine Probleme aufdecken, die sich auf die demonstrierte Verbindungstechnik zurückführen ließ. Dadurch lässt sich TiSi₂ für den getesteten Fall als alterungsbeständiges, hochtemperaturtaugliches Verbindungsmaterial mit großem Anwendungsfeld einsetzen.



Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt eignet sich TiSi $_2$ sehr gut als Heißseitenkontaktierung für thermoelektrische Generatoren. Bei den hergestellten Demonstratoren sind die Titandisilizidschichten per PVD-Verfahren hergestellt worden, welche sich jedoch für die gewünschten Schichtdicken im μ m-Bereich in einer Massenproduktion nicht sinnvoll anwenden lässt. Um kosteneffektiv produzieren zu können, wird ein anderes Verfahren benötigt, mit dessen Hilfe dickere Schichten abscheidbar werden. Hierfür kommt das Verfahren des thermischen Spritzens in Frage. Dieses Kapitel soll klären, ob ein thermisches Spritz-Verfahren zur Abscheidung von TiSi $_2$ generell eingesetzt werden kann.

Als erstes wird dafür auf mögliche Verfahren innerhalb der Obergruppe des thermischen Spritzens eingegangen. Es folgt eine Erläuterung der Unterschiede in Bezug auf den angedachten Einsatz. Der zweite Abschnitt befasst sich mit den Ergebnissen von praktisch durchgeführten Vorversuchen und schätzt ab, ob sich das thermische Spritzen von TiSi₂ für die Thermoelektrik eignet.

7.1. Thermisches Spritzen

Das thermische Spritzens ermöglicht Substrate mit verhältnismäßig dicken Schichten (üblicherweise $30 \,\mu\text{m} - 1 \,\text{mm}$) aus Materialien zu beschichten, welche sich nur bei hohen Temperaturen verarbeiten lassen und gleichzeitig die Substrate jedoch vor diesen hohen Pro-

zesstemperatur zu schützen, um beispielsweise deren Oberfläche nicht zu gefährden. Eine allgemeine Beschreibung des Verfahrens erfolgte schon im Grundlagenkapitel 2.3, weshalb hier direkt zwei spezielle Prozesse beschrieben werden.

Als erstes ist das weitverbreitete Verfahren des Hochgeschwindigkeit-Flammspritzens (engl. High-Velocity-Oxygen-Fuel - HVOF) zu nennen, welches die schematische Zeichnung 7.1(a) darstellt. Hauptbestandteil dieser Technologie ist ein Gasbrenner, welcher eine komprimierte Gasflamme unter freier Expansion durch eine Düse austreten lässt, was wiederum zu einer dramatischen Beschleunigung des Gases (bis 1200 m/s) führt [PC02]. Die im Gasstrom entstehenden Schockdiamanten sind ein Zeichen für die hohen Gasgeschwindigkeiten. Werden die Spritzzusätze (später das TiSi₂-Pulver) sauber axial und konzentrisch am hinteren Ende des Brenners mit in die Flamme injiziert, erreichen auch diese Überschallgeschwindigkeit. Hierdurch bilden die Partikel beim Auftreffen auf dem Substrat einen feinen Film und verbinden sich dauerhaft mit diesem. In Bezug auf die Ausbeute, die Haftung und die Schichtdichte ist HVOF mindestens gleichwertig, wenn nicht sogar dem Plasma-Spritzens überlegen. Weiterhin muss erwähnt werden, dass aufgrund der relativ geringen Temperatur der Gasflamme (je nach Brenngas ≤ 3160 °C) die erreichbare Partikeltemperatur eher niedrig einzuordnen ist. Nichtsdestotrotz lassen sich mit diesem Verfahren dichte Schichten aus Hochtemperaturkeramiken, z.B. Al₂O₃ oder Spinell, herstellen [PC02].

In Abbildung 7.1(b) ist das zweite Verfahren, das atmosphärische Plasma-Spritzen (APS), schematisch verdeutlicht. Beim Plasma-Spritzen wird Gleichstrom verwendet, um zwischen einer Kathode und einer wassergekühlten Anode einen stabilen, ortsfesten Lichtbogen zu erzeugen. Ein Prozessgas (normalerweise Argon mit einzelnen Prozent eines Enthalpie erhöhenden Gases, z.B. Wasserstoff) wird von hinten in die Pistole eingelassen, so dass ein Gaswirbel entsteht, der die austretende Plasmaflamme axial rotieren lässt. Die Temperatur des Plasmas am Ausgang der Düse erreicht Werte von 15000 °C bei einer üblichen DC-Leistung von 40 kW [PC02]. Da die Temperatur der Flamme sehr schnell abfällt, wird das Pulver direkt in den heißesten Punkt eingebracht. Dort werden die Partikel aufgeschmolzen und in Richtung Substrat auf ca. 100 – 300 m/s beschleunigt. Nach dem Auftreffen auf dem Substrat verfestigen sich die Partikel sehr schnell (mit 10⁶ K/s) [PC02]. Das Plasma-Spritzen ist für eine weite Spanne von Materialien nutzbar, wie beispielsweise Nickel oder Eisenlegierungen, sowie verschiedene keramische Werkstoff. Die Abbildungen 7.1(c) und (d) zeigen Photographien der beiden Verfahren.

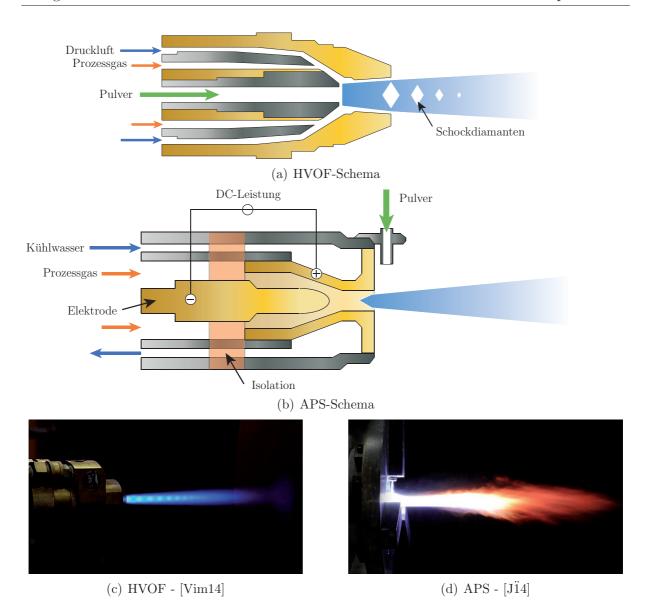


Abbildung 7.1.: Vergleich von zwei thermischen Spritz-Verfahren

Einen Überblick für die Parameter Temperatur und Partikelgeschwindigkeit liefert das Diagramm 7.2. Hier wird auch der diametrale Unterschied zwischen dem HVOF- und dem APS-Verfahren noch einmal deutlich sichtbar. Während das Plasma-gestützte System eher langsame Partikel mit maximalen Temperaturen erzeugt, entstehen beim HVOF sehr schnelle Partikel mit vergleichsweise niedrigen Temperaturen, was sich besonders zur Vermeidung von metallurgischen Reaktionen wie beispielsweise eine Oxidation während des Prozesses eignet. Somit spiegeln diese beiden Verfahren das Möglichkeitenspektrum des thermischen Spritzens wieder und sind daher auch für hier beschriebenen Vorversuche ausgewählt worden.

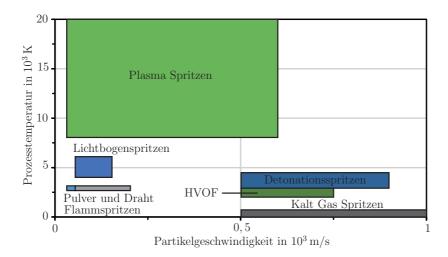


Abbildung 7.2.: Prozesscharakteristiken thermischer Spritz-Verfahren (vgl. [Gmb13])

Eine gespritze Schicht kann bedingt durch die gewählte Prozessart sehr unterschiedlich aussehen. In der schematischen Abbildung 7.3 ist ein thermisch gespritzter Film zu sehen, anhand dessen möglicherweise auftretende Probleme verdeutlicht werden können. Wie schon angesprochen können einzelne Partikel oxidieren, was sich bei einem Schliffbild durch Verfärbungen bemerkbar macht. Ebenso verhält es sich mit Poren, deren Bildung nicht 100%-ig vermieden werden kann. Nicht aufgeschmolzene Partikel behalten im Gegensatz zu den zwischenzeitlich vollständig verflüssigten Partikeln nahezu ihre Ausgangsform. Ein zu großer Anteil von diesen Partikeln führt zu Haftungsproblemen zwischen gespritzem Film und Substrat. Während des Einfahrens eines thermischen Spritzprozesses müssen diese Probleme nacheinander weitestgehend ausgeräumt werden.

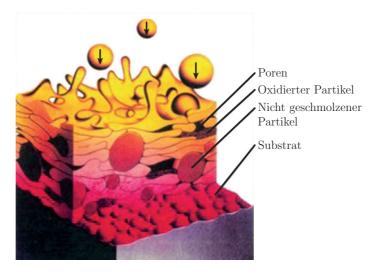


Abbildung 7.3.: Prinzipielle Formation von thermisch gespritzten Schichten [Gmb13]

Da bei dem Spritzprozess viele mögliche Parameter⁴⁵ für eine Optimierung zur Verfügung stehen, bedarf es mehr als die im Folgenden vorgestellten Voruntersuchungen, um eine Abscheidung auf eine spätere Anwendung hin anzupassen. Die hier vorgestellten Ergebnisse sollen nur zeigen, dass eine Abscheidung von TiSi₂ mit Hilfe des thermischen Spritz-Verfahrens prinzipiell möglich ist.

7.2. Vergleich HVOF und APS

Durch die Zusammenarbeit mit der GTV Verschleißschutz mbH und dem Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS) - Abteilung Thermisches Spritzen war es möglich, beide vorgestellten Verfahren zu testen. Das dafür zur Verfügung stehende TiSi2-Pulver von JAPAN NEW METALS CO., LTD. besitzt eine Partikelgröße von $5-10\,\mu\mathrm{m}$, was für Spritzprozesse aufgrund der damit verbundenen schlechten Fließeigenschaften eher ungeeignet ist. Demzufolge fiel der Auftragswirkungsgrad ziemlich schlecht aus, weshalb nur maximal 90 $\mu\mathrm{m}$ dicke Schichten realisiert wurden.

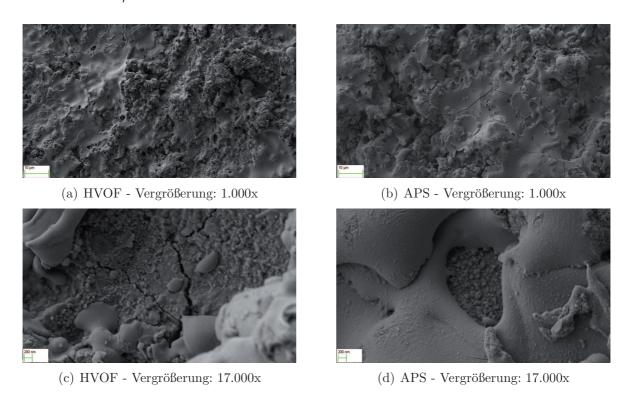
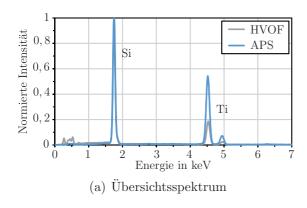


Abbildung 7.4.: REM-Aufnahmen von APS und HVOF gespritem TiSi₂

⁴⁵ Druck-, Durchflussmenge und Art der Prozessgase, Pulvereigenschaften (Partikelgröße und -verteilung) und -Fördergeschwindigkeit, Flammtemperatur und Partikelgeschwindigkeit, uvm.



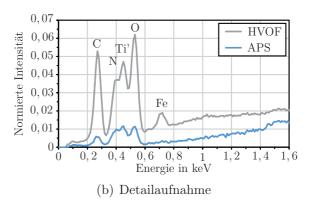


Abbildung 7.5.: Normierte EDX-Spektren von HVOF und APS gespritzem TiSi₂ (mit K α und L α ' Energien)

Zur Analyse der auf Stahl gespritzten Proben von der GTV und dem IWS wurden REM-Aufnahmen angefertigt. Auf den Abbildungen 7.4 ist zu erkennen, dass die HVOF-Titansilizidspritzer kleiner bzw. mit deutlich mehr Wucht auf die Oberfläche auftrafen und somit zu feineren Strukturen führten als beim APS-Verfahren. Möglicherweise problematisch sind jedoch die Risse in tiefer gelegenen Schichten, wie in (c) sichtbar, da sie auf mechanische Spannungen im Material hinweisen. Auf der APS-Probe wurden keine Risse gefunden. Hier lässt sich erkennen, dass die Oberflächenspannung der geschmolzenen Partikel groß genug war, um diese größtenteils zusammenzuhalten.

Um die Zusammensetzung der Schicht zu untersuchen, wurden zudem energiedispersive Röntgenspektroskopien (EDX) durchgeführt. Für den Vergleich sind die Spektren in Abbildung 7.5 auf ihre Silizium-Peaks normiert worden. Das Übersichtsspektrum (a) zeigt keine nennenswerten Auffälligkeiten. Der Titan-Peak der mit HVOF gespritzten Probe fällt etwas kleiner aus, wobei die unerwünschten Bestandteile im unteren Energiebereich etwas stärker ausgeprägt sind. In Abbildung (b) wird dieser Bereich nochmals vergrößert dargestellt. Trotz Normierung liegt der Hintergrund der beiden Messungen nicht auf dem selben Niveau, weshalb hier nur innerhalb der einzelnen Messung verglichen werden sollte. Trotzdem ist zu erkennen, dass die APS-Probe geringere Kohlenstoff (C) und Eisen (Fe) Mengen aufweist als die HVOF-Proben.

Auch die ortsaufgelösten EDX-Messungen der Querschliffe, wie sie in den Abbildungen 7.6 und 7.7 zu sehen sind, zeigen diese Verunreinigungen. Positiv anzumerken ist jedoch, dass sie eher oberflächennah auftreten und somit für die technische Anwendung vernachlässigt werden können. In der APS-Probe finden sich oxidierte Partikel, aber auch diese kommen nur sehr vereinzelt vor und sollten daher kein Hindernis darstellen.

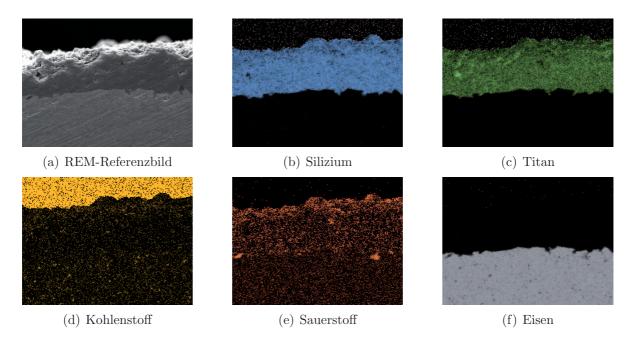


Abbildung 7.6.: Ortsaufgelöste EDX-Analyse (aus $K\alpha$ -counts errechnete Atom-%) für APS gespritztes TiSi₂ (Vergrößerung: 443x)

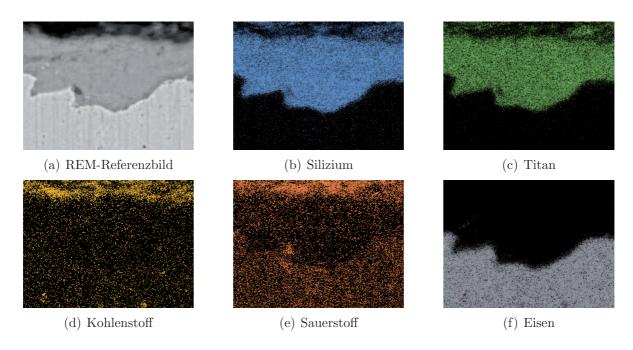


Abbildung 7.7.: Ortsaufgelöste EDX-Analyse (aus $K\alpha$ -counts errechnete Atom-%) für HVOF gespritztes TiSi₂ (Vergrößerung: 1740x)

Probe	Zusammensetzung in Atom-%						Verhältnis	
	С	N	О	Fe	Si	Ti	Summe	Si/Ti
Hersteller	$\leq 0,25$	-	$\leq 1, 3$	$\leq 0, 14$	56,3	$\approx 25, 5$	$\approx 83,49$	2,26
Angaben					-59,0		-86, 19	
Pulver	7,7	-	-	-	60,0	32,3	100	1,86
HVOF	12,75	3,49	9,7	1,23	45,42	27,41	100	1,65
APS	4.64	_	9.61	_	52.9	32.85	100	1.61

Tabelle 7.1.: Vergleich der Zusammensetzung laut Hersteller und EDX-Analyse von TiSi₂-Pulver und der gespritzten Schichten

Die Quantifizierung der EDX-Messungen ist in der Tabelle 7.1 zusammen mit den Herstellerangaben aufgeführt [JNMC14]. Es fällt auf, dass die Herstellerangaben unvollständig sind, da sich die in Atom-% umgerechneten Angaben nicht zu $100\,\%$ ergänzen. Laut Hersteller enthält das Pulver chemische Verunreinigungen durch C, Fe, O von $\leq 1,05\,\mathrm{Gew.-\%}$ [JNMC14]. Obwohl die Detektion von leichten Elementen, wie C, N und O, bei EDX-Messungen relativ hohen Fehlern unterworfen ist, lassen die Messungen eine andere Zusammensetzung vermuten als vom Hersteller angegeben. Wichtigster Unterschied ist das mit 1,86 zu klein ausfallende Silizium/Titan-Verhältnis. Zusätzlich fällt der Anteil an Verunreinigungen deutlich höher aus und liegt schon im gelieferten Pulver mit 2,7 Gew.-% weiter über dem Doppelten der Datenblattangaben. Durch die Spritzverfahren steigt er dann nochmals auf 27,17 % bzw. 14,25 % für die HVOF- bzw. APS-Probe. Diese erheblichen Verunreinigungen verschlechtern die Materialeigenschaften. Jedoch ist zu erwarten, dass die Reduktion geringer ausfallen wird als die Prozentangaben vermuten lassen, da wie die ortsaufgelösten EDX-Bilder gezeigt haben, die Verunreinigungen eher punktuell auftreten und somit das Vollmaterial nur eingeschränkt beeinflusst werden.

Ein größeres Problem entsteht hingegen durch das (zumindest im Detektionsbereich des EDX: $\approx 1\,\mu\text{m}$) sich während der Prozessierung verändernde Verhältnis zwischen Silizium und Titan. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass ein großer Teil des TiSi₂ sich zu Ti₅Si₃ umgewandelt hat. Da keine Röntgendiffraktionsmessungen zur Verfügung standen, wurde auf die RAMAN-Spektroskopie ausgewichen. In der Fachliteratur sind darüber hinaus keine spezifischen RAMAN-Peaks für Ti₅Si₃ bekannt, weshalb ausschließlich die Existenz von TiSi₂ überprüfbar war. Alle für die Auswertung relevanten RAMAN-Peaks sind in der Tabelle 7.2 aufgeführt. Die Werte in Klammern werden in der Literatur genannt, treten aber nicht in den vorliegenden Messungen auf.

Verbindung	Phase	Peaks in cm ⁻¹	Quellen	
$TiSi_2$	C54	195, 206 und 245	[JSH ⁺ 92, WHL ⁺ 97]	
$TiSi_2$	C49	(271,) 297 und (341)	[JSH ⁺ 92, WHL ⁺ 97]	
${ m TiO_2}$	Rutil	(237, 355,) 541 und (685)	[SMD06]	
${ m TiO_2}$	Anatas	144, (197, 400,) 519 und 640	[OIF78]	
SiO_2	_	410 bis 430	[OP12]	

Tabelle 7.2.: RAMAN-Peaks von ausgesuchten Verbindungen

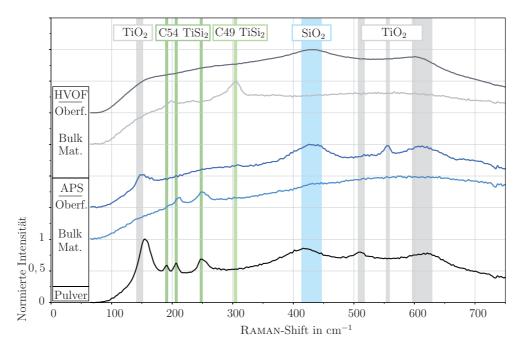


Abbildung 7.8.: RAMAN-Spektren von thermisch gespritzen TiSi₂-Proben

Das Diagramm 7.8 zeigt die jeweils auf ihren Maximalwert normierten RAMAN-Spektren verschiedener Proben. Zu unterst in der Schar befindet sich die Kurve des Ausgangspulvers. Hier sind deutlich die drei charakteristischen Peaks von C54-TiSi $_2$ sichtbar. Zusätzlich lässt ein TiO $_2$ -Peak vermuten, dass zuvor vorhandene, oberflächliche nicht (mit Si) gesättigte Ti-Bindungen mit Umgebungssauerstoff reagierten und so das detektierte Oxid bilden.

Die jeweils zu zweit gruppierten Graphen gehören zu einer Probe, wobei einmal die Oberfläche (oberer Graph) und einmal das innen liegende Material durch einen Querschliff untersucht wurde. Bei einem Blick auf die Messkurven der Oberflächen beider Proben bestätigten sich die Vermutungen aus der EDX-Messungen. Es ist kein TiSi₂ mehr vorhanden, und die einzigen zuzuordnenden Peaks sind oxidischer Natur. Des Weiteren lässt sich eine starke Aufweitung der Peaks feststellen, was ein Zeichen für amorphe oder polykristalline

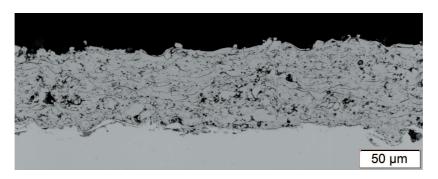
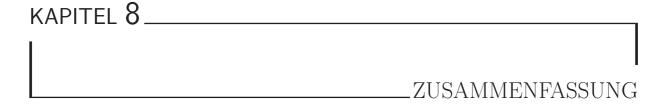


Abbildung 7.9.: REM-Aufnahme eines Querschliffes durch eine APS gespritzte TiSi₂-Schicht

Strukturen darstellt. Durch den thermischen Spritzprozess wird das Material flüssig, und beim Auftreffen auf das Substrat wird es sehr schnell abgekühlt, so dass sich keine größeren Kristallstrukturen bilden können.

Wird jedoch das Vollmaterial untersucht, so ändert sich das Bild. Zumindest bei der APS-gespritzten Probe lassen sich zwei der drei TiSi₂-Peaks wiederfinden. Auch die HVOF-Probe zeigt TiSi₂-Peaks, jedoch aus der C49-Phase. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, lässt sich die C49-Phase mit Hilfe einer Wärmebehandlung zur gewünschten C54-Phase zurückwandeln. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, da das verwendete Ausgangspulver eine für TiSi₂-passende Stöchiometrie besitzt, die Abkühlung auf der Zieloberfläche allerdings sehr schnell passiert und somit nicht genügend Zeit zur Umordnung besteht. Damit bildet sich trotz laut Phasendiagramm (siehe Abb. A.4) favorisierter Ti₅Si₃-Konfiguration ein beträchtlicher Teil des gewünschten TiSi₂. Somit ist gezeigt, dass zumindest messbare Restvorkommen des gewünschten TiSi₂ den thermischen Spritzprozess überstanden haben.

Wie zu Anfang des Kapitels schon vorgegriffen wurde, haben die hier vorgestellten Vorversuche noch keinen letztlich anwendbaren Depositionsprozess hervorgebracht. Wie auch die REM-Aufnahme 7.9 des Querschliffes einer der APS-Proben zeigt, muss auch an der Schichtmorphologie noch Optimierungsarbeit geleistet werden. Abschließend bleibt jedoch festzuhalten, dass es prinzipiell möglich ist, TiSi₂ mit Hilfe eines thermischen Spritzprozesses abzuscheiden und somit für die Thermoelektrik kosteneffizient nutzbar zu machen.



Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer hochtemperaturtauglichen Verbindungstechnik für thermoelektrische Generatoren (TEG). Um Einschränkungen aktueller Techniken zu überwinden, wurde Titandisilizid (TiSi₂) als wirtschaftliches und hochtemperaturtaugliches elektrisches Heißseiten-Verbindungsmaterial ausgewählt, detailliert getestet und erfolgreich in der Thermoelektrik eingeführt.

Die thermische Stabilität der heißseitiger $TiSi_2$ -Verbindung konnten durch eigens integrierte Demonstrator-TEGs auf Basis unterschiedlicher Materialien verifiziert werden. Die zunächst aufgebauten Silizium-TEGs bestätigten die Hochtemperaturtauglichkeit der Verbindung bis 600 °C. Die tatsächliche Temperaturstabilität des Titandisilizids liegt oxidationsbedingt bei 800 °C. Diese Grenze lässt sich in sauerstofffreier Atmosphäre, beispielsweise durch eine Kapselung und die Beimischung von (rund 5 %) Tantal auf 940 °C steigern.

Die Titandisilizidherstellung und -Integration innerhalb der Demonstratoren kann aufgrund des ermittelten und als materialtypisch einzustufenden spezifischen Widerstands von $40\,\mu\Omega$ cm bestätigt werden. Darüber hinaus erfüllt die heißseitige Verbindungstechnik die gestellte Anforderung, dass sie einen vernachlässigbaren Anteil am elektrischen Gesamtwiderstand ausmacht. Dies gilt für die drei jeweils unterschiedlich dotierten TE-Materialien (FeSi₂, SiGe und Silizium) bzw. für die daraus aufgebauten TEGs.

Im direkten Vergleich liegen die elektrische und thermische Leitfähigkeit von TiSi₂ gegenüber anderen verfügbaren Verbindungstechniken zurück. Um jedoch eine langzeitstabile

Verbindungstechnik für eine Hochtemperatur-Integration zu erhalten, stellt die Wärmeausdehnung den kritischen Parameter dar. TiSi₂ besitzt die mit Abstand niedrigste thermische Materialausdehnung der aktuell angewandten Verbindungstechniken. Dies ist ein
großer Vorteil, da so die Auswirkungen von thermisch-induzierten Materialspannungen
auf einem niedrigen Niveau gehalten werden. Die Anpassung der einzelnen Materialien
innerhalb eines TEGs aneinander besitzt jedoch noch höhere Priorität. Speziell in Bezug
auf das vielversprechende Mg₂Si liegt der Wärmeausdehnungskoeffizient von TiSi₂ exakt
zwischen dem des TE-Materials und des Substrats (Al₂O₃) und stellt damit eine optimale
Verbindung zwischen diesen her.

Des Weiteren wurde das Material TiSi₂ auf alle Anforderungen für den Einsatz in einem thermoelektrischen Generator hin analysiert. Kritische Parameter, beispielsweise Kontaktwiderstände zu unterschiedlichen Materialien (im Bereich von 10⁻¹⁰ Ωm² für p-leitende und sogar 10⁻¹¹ Ωm² für n-leitende Substrate) bzw. das Diffusionsverhalten von verschiedenen Dotierstoffen, sind anhand von umfangreichen Literaturrecherchen und eigenen Tests detailliert belegt und als positiv bzw. unkritisch eingestuft worden. Ausgiebige Testreihen wurden bezüglich der Herstellung von TiSi₂ unternommen und zur Optimierung der Materialparameter verwendet. So erfolgten Tests zur Herstellung von TiSi₂ durch Silizidierung von Titan per RTP auf Si-Wafern und/oder PECVD-Si-Schichten und über sogenannte "exotherme" Bilayer aus Titan und Silizium bis hin zu direktem TiSi₂-Sputtern. Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass bei sauerstofffreier Prozessierung TiSi₂-Schichten mit sehr hoher Qualität erreichbar sind, und dass die Einführung einer Schutzschicht aus amorphem PECVD-Silizium diese Prozessanforderung wiederum deutlich herabsetzt und den Gesamtprozess somit nennenswert vereinfacht und störungsresistent werden lässt.

Bei der Integration der TEG-Demonstratoren aus Eisendisilizid und Silizium/Germanium, um Titandisilizid für die Heißseitenkontaktierung auf weiteren TE-Materialien zu erproben, flossen theoretische Erkenntnisse aus den zuvor durchgeführten Simulationen und Modellrechnungen mit ein, die beispielsweise zu einer 11 %-igen Steigerung des effektiv nutzbaren Temperaturunterschieds führten. Es wurden eine neue mechanische Verbindungstechnik, ein vollständig überarbeitetes Kaltseitensubstrat und die AlN-Abscheidung für die Heißseitenisolation praktisch umgesetzt. Die Auswertung der Generatoren zeigte, dass sich die TiSi₂-Verbindungstechnik uneingeschränkt auf die neuen Materialien übertragen lässt und somit höchstwahrscheinlich auch auf eine Vielzahl weiterer Materialien anwendbar ist.

Ferner wurde mit Hilfe von mehreren, je 500 Zyklen umfassenden, Temperaturschocklagerungen zwischen 200 und $-40\,^{\circ}\mathrm{C}$ die Alterung der TiSi $_2$ -Verbindungen auf unterschiedlichen Untergründen bzw. innerhalb verschiedener Demonstratoren untersucht. Die Analysen konnten keine relevanten Auswirkungen (6 % Widerstandsreduktion) auf die TiSi $_2$ -Schichten sichtbar machen, weshalb die Verbindungstechnik bezogen auf den durchgeführten Alterungstest als langzeitstabil angesehen werden kann. Die Demonstrator-TEGs bestätigen somit, dass alle an die heißseitige TiSi $_2$ -Verbindung gestellten Anforderungen erfüllt sind.

Das implementierte MATLAB-Berechnungsmodell sowie die Summe der FEM-Simulationen haben zu einem völlig neuartigen Mikro-TEG-Design geführt, welches simulativ evaluiert wurde. Abgesehen von der vergleichsweise aufwendigen Prozessführung vereint das vorgeschlagene Design jedoch mehrere Vorteile in sich. Zum einen werden nur geringe Mengen von thermoelektrischen Materialien benötigt, und trotzdem sind beliebig lange Thermoschenkel (zum Erzielen von höheren Temperaturunterschieden) möglich. Andererseits wird ein zusätzlicher, zur Optimierung geeigneter, Freiheitsgrad gewonnen, denn in dem vorgeschlagenen in-plane Konzept lässt sich die Länge von den n- und p-Schenkeln unabhängig voneinander wählen. Zuletzt entsteht durch die beiden gebondeten Wafer eine vollständig abgeschlossene Struktur, die die Widerstandsfähigkeit des TEGs gegenüber Einwirkungen von außen schützt und somit die Lebensdauer positiv beeinflusst bzw. die für einige TE-Materialien notwendige zusätzliche Kapselung ersetzt.

Um die letzte Anforderung zu erfüllen, musste ein wirtschaftliches Abscheideverfahren für die präsentierte Verbindungstechnik gefunden werden. Im siebten Kapitel wurden Vorversuche für das Hochgeschwindigkeit-Flammspritzen sowie das atmosphärische Plasma-Spritzen vorgestellt, die das Potential aufzeigen, um TiSi₂ kosteneffizient für die Thermoelektrik als Heißseiten-Verbindung nutzbar zu machen.

Ein abschließender Blick auf die theoretische Wirkungsgradsteigerung, welche durch den Wechsel von einer aktuell üblichen Verbindungstechnik zu dem hier dargelegten TiSi₂-Verfahren möglich ist, zeigt das Potential der beschriebenen Entwicklung. Steigt die maximal zulässige Temperatur, so erhöht sich durch den steigenden CARNOT-Wirkungsgrad auch die Effektivität des gesamten TEGs (selbst bei gleichbleibendem ZT-Wert). Aus diesem Grund führt die Ausschöpfung der hier vorgeschlagen TiSi₂-Verbindungstechnik zu einer Wirkungsgradsteigerung für thermoelektrische Generatoren von aktuell 9 % auf 15 % und somit zu einer Verbesserung um mehr als 60 %.

Ausblick

Bisher haben thermoelektrische Generatoren ihren kommerziellen Durchbruch noch nicht geschafft. Daher ist es sinnvoll, die Verarbeitung von TiSi₂ mit Hilfe von thermischen Spritzprozessen weiter zu entwickeln und beispielsweise mit Magnesiumsilizid als TE-Material zu einem effizienten und hochtemperaturtauglichen Modul zu verbinden, um die oben genannte Effizienzsteigerung in die Anwendung zu überführen. In der Automobilbranche, welche lange Zeit als Zielmarkt für TEGs galt, ergeben sich weitere Vorteile durch z.B. Elektrofahrzeuge mit Verbrennungsmotor als Range-Extender für Überlandfahrten. Bekanntlich erhöht sich die Leistungsabgabe und auch die Effizienz von TEGs mit steigender Temperatur, welche bei höheren Geschwindigkeiten (wie sie bei Überlandfahrten üblich sind) vorkommen. Ein darauf angepasster Hochtemperatur-TEG kann die bisher unwirtschaftliche Anwendung in die Gewinnzone bringen. Auch bei Voll-Hybrid-PKWs lässt sich ein TEG-System deutlich einfacher optimieren, da der Motor nur einen einzigen definierten Arbeitspunkt mit konstantem Abgasstrom besitzt. Darüber hinaus wären Akkus und entsprechende Steuerelektronik schon vorhanden, die die zusätzliche elektrische Leistung managen und gegebenenfalls zwischenspeichern können.

Abseits der Automobilindustrie gibt es noch eine große Anzahl weiterer möglicher Anwendungen, beispielsweise:

- Blockheizkraftwerke (BHKW) besitzen ebenfalls den Vorteil des definierten Arbeitspunktes und lassen sich durch das Einbringen eines TEG-Systems in doppelter Hinsicht verbessern. Einerseits wird das Verhältnis zwischen elektrischer und thermischer Ausgangsleistung durch die zusätzliche elektrische Leistung der TEGs vergrößert, was sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt. Damit ließe sich sogar das Verhältnis in einem gewissen Bereich gezielt steuern. Andererseits ermöglicht es ein gewisses Maß an Autonomie, da sich durch den gewonnen Gleichstrom die Steuerungseinheit des BHKWs direkt versorgen lässt und somit das netzunabhängige Starten und Betreiben der Anlage vereinfacht.
- Schiffsmotoren produzieren große Mengen an Abwärme, die großteils ungenutzt bleibt, und schwimmen im Kühlmittel. Auf kleineren Schiffen ist der Bauraum knapp, und so bietet sich ein platz- und gewichtseffizientes TEG-System an, was einfach anstelle des Abgasschalldämpfers verbaut werden könnte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [ACC+97] AGNELLO, P.D.; CABRAL, C.; CLEVENGER, L.A.; COPEL, M.W.; D'HEURLE, F.M.; HONG, Q.Z.: US Patent 5,624,869: Method of forming a film for a multilayer Semiconductor device for improving thermal stability of cobalt silicide using platinum or nitrogen. 1997. Aufgerufen am 13. Juni 2014. http://www.google.com/patents/US5624869
- [Adm10] ADMINISTRATION, U.S. Energy I.: International Energy Outlook 2010. 2010. Aufgerufen am 16. Oktober 2014. http://www.eia.gov/forecasts/archive/ieo10/pdf/0484(2010).pdf
- [Adm14] ADMINISTRATION, U.S. Energy I.: International Energy Outlook 2014. 2014. Aufgerufen am 3. Oktober 2014. http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2014).pdf
- [AG99] Andreas Plössl; Gertrud Kräuter: Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials. In: *Materials Science and Engineering:* R: Reports 25 (1999), Nr. 1-2, S. 1–88. http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00017-5
- [AHH⁺85] Alperin, Michael E.; Hollaway, Thomas C.; Haken, Roger A.; Gosmeyer, Clayton D.; Karnaugh, Robert V.; Parmantie, Walter D.: Development of the Self-Aligned Titanium Silicide Process for VLSI Applications. In:

 Journal of solid-state circuits 20 (1985), Nr. 1, S. 61–69

- [AKM84] ARIENZO, M.; KOMEM, Y.; MICHEL, A. E.: Diffusion of arsenic in bilayer polycrystalline silicon films. In: *Journal of Applied Physics* 55 (1984), Nr. 2, S. 365. http://dx.doi.org/10.1063/1.333081
- [ALP+93] Alfonsetti, R.; Lozzi, L.; Passacantando, M.; Picozzi, P.; Santucci, S.: XPS studies on SiO_x thin films. In: *Applied Surface Science* 70-71 (1993), S. 222–225. http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(93)90431-A
- [And82] Anderson, C. R.: Comparison of APS and FRESCA core level binding energy measurements. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 20 (1982), Nr. 3, S. 617. http://dx.doi.org/10.1116/1.571406
- [AR12] AMATYA, R.; RAM, R. J.: Trend for Thermoelectric Materials and Their Earth Abundance. In: *Journal of Electronic Materials* 41 (2012), Nr. 6, S. 1011–1019. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-011-1839-y
- [AR13] Alam, Hilaal; Ramakrishna, Seeram: A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. In: *Nano Energy* 2 (2013), Nr. 2, S. 190–212. http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012. 10.005
- [ASJ⁺96] ALEXANDER, M. R.; SHORT, R. D.; JONES, F. R.; STOLLENWERK, M.; ZABOLD, J.; MICHAELI, W.: An X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/oxygen plasmas. In: *Journal of materials Science* 31 (1996), Nr. 7, S. 1879–1885. http://dx.doi.org/10.1007/BF00372203
- [AV14] ALU-VERKAUF.DE: Platte Legierung AlMg1elox. 2014. Aufgerufen am 25. Juli 2014. http://www.alu-verkauf.de/ALUMINIUM/FLACH-PROFILE
- [Bäc61] Bäcklund, N. G.: An experimental investigation of the electrical and thermal conductivity of iron and some dilute iron alloys at temperatures above 100K. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 20 (1961), Nr. 1-2, S. 1-16. http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(61)90132-9
- [Bau12] BAUKNECHT, Andreas: BMW: System design and vehicle integration of a TEG: future potential and challenges. 2012. In 3rd IAV Conference: Thermoelectrics; Berlin, Deutschland, 21. 23. November 2012.

- [BBS14] BAHK, Je-Hyeong; BIAN, Zhixi; SHAKOURI, Ali: Electron transport modeling and energy filtering for efficient thermoelectric Mg2Si1-xSnx. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 7, S. 75204–1–13. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.075204
- [BBZ⁺14] BARTHOLOMÉ, Kilian; BALKE, Benjamin; ZUCKERMANN, Daniel; KÖHNE, Martin; MÜLLER, Michael; TARANTIK, Karina; KÖNIG, Jan: Thermoelectric Modules Based on Half-Heusler Materials Produced in Large Quantities. In:

 Journal of Electronic Materials 43 (2014), Nr. 6, S. 1775–1781. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2863-x
- [BC13] BROWN, Dwayne; COOK, Jia-Rui C.: NASA Spacecraft Embarks on Historic Journey Into Interstellar Space. 2013. Aufgerufen am 2. Oktober 2014. http://www.nasa.gov/mission_pages/voyager/voyager20130912.html
- [BDC⁺84] Berti, M.; Drigo, A. V.; Cohen, C.; Siejka, J.; Bentini, G. G.; Nipoti, R.; Guerri, S.: Titanium silicide formation: Effect of oxygen distribution in the metal film. In: *Journal of Applied Physics* 10 (1984), Nr. 55, S. 3558–3565
- [Bec13] BECHTEL, Ryan: Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator. 2013. Aufgerufen am 21. Mai 2014. http://mars.jpl.nasa.gov/msl/files/mep/MMRTG_FactSheet_update_10-2-13.pdf
- [Bel08] Bell, L. E.: Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. In: *Science* 321 (2008), Nr. 5895, S. 1457–1461. http://dx.doi.org/10.1126/science.1158899
- [Ber10] BERG, O.: Über den Thomson-Effekt in Kupfer, Eisen und Platin. In: Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse 15 (1910), Nr. 1910, 141–145. http://eudml.org/doc/ 58760
- [BFK10] Bux, Sabah K.; Fleurial, Jean-Pierre; Kaner, Richard B.: Nanostructured materials for thermoelectric applications. In: *Chemical Communications* 46 (2010), Nr. 44, S. 8311. http://dx.doi.org/10.1039/c0cc02627a
- [BHZ⁺11] BISWAS, Kanishka; HE, Jiaqing; ZHANG, Qichun; WANG, Guoyu; UHER, Ctirad; DRAVID, Vinayak P.; KANATZIDIS, Mercouri G.: Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit. In: *Nature chemistry*

- 3 (2011), Nr. 2, S. 160-166. http://dx.doi.org/10.1038/nchem.955
- [Bir58] BIRKHOLZ, U.: Untersuchung der intermetallischen Verbindung Bi₂Te₃, sowie der festen Lösung Bi_{2-x}Sb_xTe₃ und Bi₂Te_{3-x}Se_x hinsichtlich ihrer Eignung als Material für Halbleiter-Thermoelemente. In: Zeitschrift für Naturforschung 13a (1958), S. 780–792
- [BJ80] Braun, D. J.; Jeitschko, W.: Preparation and structural investigations of antimonides with the LaFe4P12 structure. In: *Journal of the Less Common Metals* 72 (1980), Nr. 1, S. 147–156
- [BMT⁺08] Boniche, I.; Morgan, B. C.; Taylor, P. J.; Meyer, C. D.; Arnold, D. P.: Process development and material characterization of polycrystalline Bi[sub 2]Te[sub 3], PbTe, and PbSnSeTe thin films on silicon for millimeter-scale thermoelectric generators. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 26 (2008), Nr. 4, S. 739. http://dx.doi.org/10.1116/1.2841522
- [BR80] Bhandari, C. M.; Rowe, D. M.: Silicon-germanium alloys as high-temperature thermoelectric materials. In: *Contemporary Physics* 21 (1980), Nr. 3, S. 219–242. http://dx.doi.org/10.1080/00107518008210957
- [BSM89] BADRINARAYANAN, S.; SINHA, S.; MANDALE, A. B.: XPS studies of nitrogen ion implanted zirconium and titanium. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 49 (1989), Nr. 3, S. 303–309. http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(89)85018-2
- [BT14] BEN-TECHNOLOGIES: Allgemeine Informationen über Lötpaste und der Anwendung. 2014. Aufgerufen am 7. Juni 2014. http://www.ben-technologies.com/support/lotpaste/
- [Bun13a] Bundeslamt, Statistisches: Bundesländer mit Hauptstädten nach Fläche,
 Bevölkerung und Bevölkerungsdichte am 31.12.2013. 2013. Aufgerufen
 am 20. Oktober 2014. https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/
 LaenderRegionen/Regionales/Gemeindeverzeichnis/Administrativ/
 Aktuell/02Bundeslaender.html
- [Bun13b] Bundesamt, Statistisches: Erzeugung Bruttostromerzeugung in Deutschland für 2011 bis 2013. 2013. Aufgerufen am 20. Oktober 2014. https://

- www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/Energie/Erzeugung/Tabellen/Bruttostromerzeugung.html
- [BWG⁺10] Bräuer, Jörg; Wiemer, Maik; Gessner, Thomas; Böttge, Bianca; Petzold, Matthias: Selbst ausbreitende exotherme Reaktionen als interne Wärmequelle für die Aufbau- und Verbindungstechnik von Mikrosystemen. 2010.

 In Mikro-Nano-Integration; Erfurt, 3. 4. März 2010.
- [BZ13] BRIGNONE, Mauro (Hrsg.); ZIGGIOTTI, Alessandro (Hrsg.): Development of a thermoelectric generator for a 1.4l gasoline engine: results, and future needs. 2013
- [Cab98] CABRAL, Cyril: US Patent 5,828,131: Low temperature formation of low resistivity titanium silicide. 1998. Aufgerufen am 16. Januar 2015. http://www.google.com/patents/US5828131
- [Cad86] CADIEN, K. C.: Dry etching of TiSi2. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 4 (1986), Nr. 3, S. 739. http://dx.doi.org/10.1116/1.573822
- [CAD06] CADFEM: Service Newsletter 05: Thermoelektrische Analysen in ANSYS. 2006. Aufgerufen am 16. Januar 2015. http://www.cadfem.de/fileadmin/files/9_service_newsletter/2006/0605/thermo.pdf
- [CBC⁺09] CLAUDEL, Arnaud; BLANQUET, Elisabeth; CHAUSSENDE, Didier; AUDIER, M.; PIQUE, D.; PONS, Michel: Growth of Thick AlN Layers by High Temperature CVD (HTCVD). In: *Materials Science Forum* 600-603 (2009), S. 1269–1272. http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.600-603.1269
- [CCC97] Cullis, A. G.; Canham, L. T.; Calcott, P. D. J.: The structural and luminescence properties of porous silicon. In: Journal of Applied Physics 82 (1997), Nr. 3, S. 909. http://dx.doi.org/10.1063/1.366536
- [Cer14a] CERAMICS, Morgan T.: Datenblatt IncusilTM ABA. 2014. Aufgerufen am 1. Februar 2014. http://www.wesgometals.com/products-materials/active-brazing-alloys/
- [Cer14b] CERAMICS, Morgan T.: Datenblatt NioroTM ABA. 2014. Aufgerufen am 16. Juni 2014. http://www.wesgometals.com/products-materials/active-

brazing-alloys/

- [CGH96] Colgan, E.G.; Gambino, J. P.; Hong, Q. Z.: Formation and stability of silicides on polycrystalline silicon. In: *Materials Science and Engineering* 16 (1996), Nr. 2, S. 43–96
- [CH80] CHEN, Jiann-Ruey; HOUNG, Mau-Phon: Oxidation mechanisms in TiSi2 films on single silicon substrates. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1980), Nr. 9, S. 824–826. http://dx.doi.org/10.1063/1.92094
- [CKP56] COTTER, Perry G.; KOHN, J. A.; POTTER, R. A.: Physical and X-Ray Study of the Disilicides of Titanium, Zirconium, and Hafnium. In: *Journal of the American Ceramic Society* 39 (1956), Nr. 1, S. 11–12. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb15590.x
- [Cle13] CLEMENS, Herbert: Mobile Abwärmenutzung nach dem Rankine-Verfahren. 2013. – In VDI-Fachkonferenz - Thermische Rekuperation in Fahrzeugen; Nürtingen; 31.3.-1.4. 2014.
- [CM04] Chen, Lih J.; Mayer, James W.: Silicide technology for integrated circuits. London: Institution of Electrical Engineers, 2004. – ISBN: 978-0-863-41352-0
- [Co.14] Co.KG, Carl Roth GmbH +.: Sicherheitsdatenblatt KOBALT PULVER ROTI METIC Ultra. 2014. Aufgerufen am 17. Juni 2014. http://www.carlroth.com/media/_de-de/sdpdf/5620.PDF
- [CSW92] Chu, C. L.; Saraswat, K. C.; Wong, S. S.: Measurement of lateral dopant diffusion in thin silicide layers. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 39 (1992), Nr. 10, S. 2333–2340. http://dx.doi.org/10.1109/16.158805
- [DE63] DETTNER, H. W.; ELZE, J.: Handbuch der Galvanotechnik Band 1, Grundlagen, Einrichtungen, Vorbehandlungen. München: Carl Hanser Verlag, 1963. UPB-Bibo: XZH1010-1,1
- [DrB07] DRBOB@WIKIMEDIA.ORG: Face-centered orthorhombic crystal structure. 2007. Aufgerufen am 3. Januar 2014. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orthorhombic-face-centered.svg
- [Dro99] Drossel, Günter: Aluminium-Taschenbuch. Bd. Hrsg.: Aluminium-Zentrale Düsseldorf; Bd. 2: Umformen von Aluminium-Werkstoffen, Gießen von

- Aluminium-Teilen, Oberflächenbehandlung von Aluminium, Recycling und Ökologie. 15. Düsseldorf: Aluminium-Verl, 1999. ISBN 3870172428
- [DW00] DIGREGORIO, J. F.; WALL, R. N.: Small area versus narrow line width effects on the C49 to C54 transformation of TiSi2. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 47 (2000), Nr. 2, S. 313–317. http://dx.doi.org/10.1109/16.822274
- [DXL⁺11] Dong, Dong; Xue, Weidong; Liu, Xiaobo; He, Wei; Hu, Wencheng: Thermal conductivity of porous silica films using modified polydimethylsiloxane and polyethyleneglycol as templates by sol-gel process. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (2011), Nr. 1, S. 54–59. http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.006
- [EBMW88] ERMOLIEFF, A.; BERNARD, P.; MARTHON, S.; WITTMER, P.: Nitridation of polycrystalline titanium as studied byin situ angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. In: Surface and Interface Analysis 11 (1988), Nr. 11, S. 563–568. http://dx.doi.org/10.1002/sia.740111105
- [EJ95] ENGQVIST, J.; JANSSON, U.: Initial stages of growth during CVD of W on TiSi2 substrates. In: *Thin Solid Films* 263 (1995), Nr. 1, S. 54–64. http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06559-8
- [EL88] ENGSTRÖM, Ingvar; LÖNNBERG, Bertil: Thermal expansion studies of the group IV-VII transition-metal disilicides. In: *Journal of Applied Physics* 63 (1988), Nr. 9, S. 4476. http://dx.doi.org/10.1063/1.340168
- [EMS04] ELECTRONIC MATERIAL SYSTEM, FERRO: High Expansion Sealing Glass ER 2840. 2004. Aufgerufen am 18. Januar 2015. http://www.ferro.com/non-cms/ems/EPM/content/glass-products.html
- [EMS13] ELECTRONIC MATERIAL SYSTEM, FERRO: Technical Glasses. 2013. Aufgerufen am 30. September 2014. http://www.ferro.com/non-cms/ems/EPM/content/docs/TechnicalGlasses.pdf
- [Eng92] ENGQVIST, Jan: Selective Deposition of TiSi2 from H2-TiCl4 Gas Mixtures and Si: Aspects of Thermodynamics Including Critical Evaluation of Thermochemical Data in the Ti-Si System. In: *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992), Nr. 11, S. 3197. http://dx.doi.org/10.1149/1.2069053

- [e.V14] E.V., Bundesverband Keramische I.: Informationszentrum Technische Keramik: Aluminiumoxid 92 %. 2014. Aufgerufen am 06. Dezember 2014. http://www.keramik-rs.de/ksuche/k_detail.asp?w_id=06
- [FBCE97] FLEURIAL, J.-P.; BORSHCHEVSKY, A.; CAILLAT, T.; EWELL, R.: New materials and devices for thermoelectric applications. In: *IECEC-97 Thirty-Second Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (Cat. No.97CH6203)*, 27 July-1 Aug. 1997, S. 1080–1085
- [FBO94] FROMMEYER, Georg; BEER, Stephan; OLDENBURG, Kersten v.: Microstructure and Mechanical Properties of Mechanically Alloyed Intermetallic Mg2Si-Al Alloys. In: Zeitschrift für Metallkunde 85 (1994), Nr. 5, S. 372–377
- [FCN+12] FLEURIAL, Jean-Pierre; CAILLAT, Thierry; NIESMITH, Bill J.; WOE-MER, David F.; MONDT, Jack F.; STAPFER, Gerhard: High Reliability, High Temperature Thermoelectric Power Generation Materials and Technologies. In 2012 Thermoelectrics Applications Workshop; Baltimore, Maryland, USA; March 21. 2012. Aufgerufen am 16. Januar 2015. https://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/thermoelectrics_app_2012/wednesday/fleurial.pdf
- [Fed09] Fedorov, M. I.: Thermoelectric silicides: Past, present and future. In: Journal of Thermoelectricity 16 (2009), Nr. 2, S. 51–60
- [FG68] FARRELL, T.; GREIG, D.: The electrical resistivity of nickel and its alloys. In: Journal of Physics C: Solid State Physics 1 (1968), Nr. 5, S. 1359–1369. http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/1/5/326
- [FMW⁺68] FULKERSON, W.; MOORE, J.; WILLIAMS, R.; GRAVES, R.; MCELROY, D.: Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, and Seebeck Coefficient of Silicon from 100 to 1300Â K. In: *Physical Review* 167 (1968), Nr. 3, S. 765–782. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.167.765
- [Fra58] Francombmes, M. H.: Structure-cell and expansion coefficient of bismuth telluride. In: *British journal of applied physics* 9 (1958), S. 415–417
- [FRH+92] Franklin, G.; Rich, D.; Hong, Hawoong; Miller, T.; Chiang, T.-C.: Interface formation and growth of InSb on Si(100). In: *Physical Review B* 45 (1992), Nr. 7, S. 3426-3434. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.

3426

- [FSS87] FINETTI, M.; SCORZONI, A.; SUNI, I.: Electrical Properties of Silicided Contacts. In: Vide, les Couches Minces 42 (1987), S. 99,102
- [Gal88] GALUSKA, A. A.: Reactive and nonreactive ion mixing of Ti films on carbon substrates. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 6 (1988), Nr. 1, S. 110. http://dx.doi.org/10.1116/1. 574992
- [GC98] GAMBINO, J. P.; COLGAN, E. G.: Silicides and ohmic contacts. In: *Materials Chemistry and Physics* 52 (1998), Nr. 2, 99–146. http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(98)80014-X
- [GD54] GOLDSMID, H. J.; DOUGLAS, R. W.: The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. In: *British Journal of Applied Physics* 5 (1954), Nr. 11, S. 386–390. http://dx.doi.org/10.1088/0508-3443/5/11/303
- [GDd⁺86] GAS, P.; DELINE, V.; D'HEURLE, F. M.; MICHEL, A.; SCILLA, G.: Boron, phosphorus, and arsenic diffusion in TiSi2. In: *Journal of Applied Physics* 60 (1986), Nr. 5, S. 1634. http://dx.doi.org/10.1063/1.337252
- [GH55] GEBALLE, T.; HULL, G.: Seebeck Effect in Silicon. In: *Physical Review* 98 (1955), Nr. 4, S. 940–947. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.98.940
- [GLD⁺97] GESELE, G.; LINSMEIER, J.; DRACHI, V.; FRICKE, J.; ARENS-FISCHER, R.: Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. In: *Journal of Applied Physics* 30 (1997), S. 2911–2916
- [Gmb05] GMBH, Busch: www.busch-model.com: Silber-Leitlack. 2005. Aufgerufen am 9. Januar 2015. http://files.voelkner.de/225000-249999/241319-an-01-de-Silberleitlack_de_en_fr.pdf
- [Gmb13] GMBH, GTV V.: Thermal spraying the process. 2013. Aufgerufen am 22. Dezember 2014. http://www.gtv-mbh.com/_old/gtv-mbh-englisch/www.gtv-mbh.de/cms/front_content5fdb.html?idcat=54
- [Gmb14] GMBH, Chemie.de Information S.: Lexikon Silane. 2014. Aufgerufen am 18. Juni 2014. http://www.chemie.de/lexikon/Silane.html

- [GNA+95] GOTTLIEB, U.; NAVA, F.; AFFRONTE, M.; LABORDE, O.; MADAR, R.: Electrical transport in metallic TM silicides. In: MAEX, Karen (Hrsg.); ROSSUM, Marc van (Hrsg.): Properties of Metal Silicides. London and United Kingdom: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1995. ISBN 0-85296-859-0, S. 189-204
- [Goo14a] GOODFELLOW: Aluminiumnitrid-Platte Bestellnr. 437-298-03. 2014. Aufgerufen am 08. Dezember 2014. http://www.goodfellow.com
- [Goo14b] GOODFELLOW: Atomische, Metall-Elektrische, Metall-Physikalische, und Metall- Thermische Eigenschaften. 2014. Aufgerufen am 4. April 2014. http://www.goodfellow.com/PDF/TAB002G.pdf
- [Gro67] Grove, Andrew S.: Physics and technology of semiconductor devices. New York and NY: Wiley, 1967. ISBN 0471329991
- [Gro12] GROUP, Volvo: 3rd Thermoelectrics Applications Workshop, 20-22 March, Baltimore, USA: RENOTER Project. 2012. Aufgerufen am 22. Mai 2014. http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/thermoelectrics_app_2012/tuesday/aixala.pdf
- [GS64] GLASSBRENNER, C.; SLACK, Glen: Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3K to the Melting Point. In: *Physical Review* 134 (1964), Nr. 4A, S. A1058–A1069. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1058
- [GT14] GIE-TEC: www.gie-tec.de: Datenblatt COBRITHERM-pro. 2014. Aufgerufen am 23. Oktober 2014. http://www.mikrocontroller.net/attachment/49056/cobrithermd.pdf
- [GV87] GUEUSSIER, A.; VACHIERY, E.: EP Patent 0,141,760: Verfahren zur Calciumbehandlung von Stahl zur Erhöhung der Kaltverformungsfähigkeit und zur Lenkung des Siliziumgehaltes. 1987. Aufgerufen am 13. Juni 2014. http://www.google.com/patents/EP0141760B1?cl=de
- [Hah70] HAHN, Thomas A.: Thermal Expansion of Copper from 20 to 800 K Standard Reference Material 736. In: *Journal of Applied Physics* 41 (1970), Nr. 13, S. 5096. http://dx.doi.org/10.1063/1.1658614
- [Har61] Harrison, L. G.: Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. In: *Transactions of the Faraday*

- Society 57 (1961), S. 1191. http://dx.doi.org/10.1039/tf9615701191
- [HD93] HICKS, L.; DRESSELHAUS, M.: Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. In: *Physical Review B* 47 (1993), Nr. 19, S. 12727–12731. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727
- [HGK+13] HOMM, G.; GATHER, F.; KRONENBERGER, A.; PETZNICK, S.; HENNING, T.; EICKHOFF, M.; MEYER, B. K.; HEILIGER, C.; KLAR, P. J.: Effects of interface geometry on the thermoelectric properties of laterally microstructured ZnO-based thin films. In: *physica status solidi (a)* 210 (2013), Nr. 1, S. 119–124. http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201228463
- [Hil14] HILLERINGMANN, Ulrich: Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik. 6., korr. und verb. Aufl. 2014. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014. – ISBN 978-3-8348-1335-0. http://dx.doi.org/ 10.1007/978-3-8348-2085-3
- [Hol63] HOLLAND, Lawrence R.: Physical Properties of Titanium. III. The Specific Heat. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 8, S. 2350. http://dx.doi.org/10.1063/1.1702745
- [Hol13] Hollas, J. M.: *Modern Spectroscopy*. Hoboken: Wiley, 2013. ISBN: 978-0-470-84416-8
- [HS88] HÜBNER, Walter; Speiser, Carl T.: Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums. Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 1988. ISBN: 3-87017-194-4
- [Hu98] Hu, Yaozhi: Spectroscopic ellipsometry investigation of nickel silicide formation by rapid thermal process. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 16 (1998), Nr. 3, S. 1820. http://dx.doi.org/10.1116/1.581114
- [HW04] HAKEN, Hermann; Wolf, Hans C.: Atom- und Quantenphysik Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. ISBN: 978-3-642-62142-0
- [HWM85] Hui, J.; Wong, S. S.; Moll, J.: Specific Contact Resistivity of TiSi2 to p+ and n+ Junctions. In: *IEEE Electron Device Letters* 6 (1985), Nr. 9, S. 479–481

- [Inc14] INC., Hi-Z T.: HiZ-20 Thermoelectric Module. 2014. Aufgerufen am 7. Juni 2014. http://www.hi-z.com/uploads/2/3/0/9/23090410/hz-20_datasheet.pdf
- [Ind14] INDUSTRIES, Marlow: TG12-8 Thermoelectric Generator TECHNICAL DA-TA SHEET. 2014. Aufgerufen am 21. Mai 2014. http://www.marlow.com/ media/marlow/product/downloads/tg12-8-011/TG12-8.pdf
- [JÏ4] JÜLICH, Forschungszentrum: Thermal spraying techniques. 2014. Aufgerufen am 23. Dezember 2014. http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Bilder/IEK/IEK-1/EN/SuspensionsPlasmaSpritzen.jpg
- [JHS⁺08] JI, Xiaohua; HE, Jian; SU, Zhe; GOTHARD, Nick; TRITT, Terry M.: Improved thermoelectric performance in polycrystalline p-type Bi2Te3 via an alkali metal salt hydrothermal nanocoating treatment approach. In: *Journal of Applied Physics* 104 (2008), Nr. 3, S. 034907. http://dx.doi.org/10.1063/1.2963706
- [JLJR93] JONGSTE, J. F.; LOOPSTRA, O. B.; JANSSEN, G. C. A. M.; RADELAAR, S.: Elastic constants and thermal expansion coefficient of metastable C49 TiSi2. In: Journal of Applied Physics 73 (1993), Nr. 6, S. 2816. http://dx.doi.org/10.1063/1.353058
- [JNCP91] JEROME B. LASKY; NAKOS, James S.; CAIN, Orison J.; PETER J. GEISS: Comparison of Transformation to Low-Resistivity Phase and Agglomeration of TiSi2 and CoSi2. In: *IEEE Transaction on electron devices* 38 (1991), Nr. 2, S. 262–269
- [JNMC14] JAPAN NEW METALS CO., LTD.: Products Silicides Powders. 2014. Aufgerufen am 23. Dezember 2014. http://www.jnm.co.jp/en/products/silicide_powders.html#s0701
- [JSH+92] JEON, Hyeongtag; SUKOW, C. A.; HONEYCUTT, J. W.; ROZGONYI, G. A.; NEMANICH, R. J.: Morphology and phase stability of TiSi2 on Si. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), Nr. 9, S. 4269. http://dx.doi.org/10.1063/1.350808
- [JVM+97] JACKSON, T. B.; VIRKAR, Anil V.; MORE, Karren L.; DINWIDDIE, Ralph B.; CUTLER, Raymond A.: High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Cera-

- mics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic, and Microstructural Factors. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), Nr. 6, S. 1421–1435. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03000.x
- [JZYN05] JIANG, Zhongwei; ZHANG, Weilian; YAN, Liqin; NIU, Xinhuan: Anisotropy of the Seebeck coefficient in Czochralski grown p-type SiGe single crystal. In:

 *Materials Science and Engineering: B 119 (2005), Nr. 2, S. 182–184. http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.057
- [KÏ4a] KÖNIG, Jan: Quo vadis, thermoelectrics? 2014. In VDI-Fachkonferenz Thermische Rekuperation in Fahrzeugen; Nürtingen, Deutschland, 31. März
 01. April 2014.
- [KÏ4b] KÜPPER, Quick-Ohm: Isolierscheiben TO220C Aluminiumoxid-Keramik Al2O3 - 96%. 2014. Aufgerufen am 08. Dezember 2014. http://www.quick-ohm.de/aluminiumoxid-waermeleitscheiben/ waermeleitscheiben-to220c-ohne-loch.html
- [KAKH96] KOHLRAUSCH, Friedrich; ASCHENBRENNER, Armin; KOSE, Volkmar; HAHN, Dietrich: Praktische Physik Zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik. Stuttgart: Teubner, 1996. ISBN: 3-51923-001-1
- [KARF13] KLEIN ALTSTEDDE, Mirko (Hrsg.); RINDERKNECHT, Frank (Hrsg.); FRIED-RICH, Horst E. (Hrsg.): Integrating Phase Change Materials into automotive Thermoelectric Generators: An experimental examination and analysis of energetic potential through numerical simulation. 2013
- [KB14] Kraftfahrt-Bundesamt: Jahresbilanz des Fahrzeugbestandes am 1. Januar 2014. 2014. Aufgerufen am 3. Oktober 2014. http://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/2014_b_jahresbilanz.html
- [KCC⁺09] KWANG-MAN LEE; CHANG YOUNG KIM; CHI KYU CHOI; SANG-WON YUN; JONG-BONG HA; JUNG-HEE LEE; JEONG YONG LEE: Interface Properties of Nickel-silicide Films Deposited by Using Plasma-assisted Atomic Layer Deposition. In: *Journal of the Korean Physical Society* 55 (2009), Nr. 31, S. 1153–1157
- [KDJ97] KIRSCHNING, Andreas; DRÄGER, Gerald; JUNG, Alexander: Eine neue asymmetrische Formylierung von Aldehyden. In: *Angewandte Chemie* 109 (1997),

- Nr. 6, S. 671. http://dx.doi.org/10.1002/ange.19971090633
- [KHS+12] KAHLER, Julian; HEUCK, Nicolas; STRANZ, Andrej; WAAG, Andreas; PEINER, Erwin: Pick-and-Place Silver Sintering Die Attach of Small-Area Chips. In: IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology 2 (2012), Nr. 2, S. 199–207. http://dx.doi.org/10.1109/TCPMT. 2011.2170571
- [Kli12] Kling, Marc-Uwe: Der falsche Kalender: 365 falsch zugeordnete Zitate. [Dresden]: Verl. Voland & Quist, 2012. ISBN 978-3-86391-018-1
- [KO05] KAYE; ONLINE, Laby: The National Physical Laboratory: Tables of Physical & Chemical Constants (16th edition 1995). 2.3.7 Thermal conductivities. 2005. Aufgerufen am 06. Dezember 2014. http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_3/2_3_7.html
- [Kos90] Kosolapova, Tatjana J. (Hrsg.): Handbook of high temperature compounds: Properties, production, applications. New York: Hemisphere Publ. Corporation, 1990. – ISBN 0891168494
- [KPF+11] Kraemer, Daniel; Poudel, Bed; Feng, Hsien-Ping; Caylor, J. C.; Yu, Bo; Yan, Xiao; Ma, Yi; Wang, Xiaowei; Wang, Dezhi; Muto, Andrew; McEnaney, Kenneth; Chiesa, Matteo; Ren, Zhifeng; Chen, Gang: High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration. In: *Nature materials* 10 (2011), Nr. 7, S. 532–538. http://dx.doi.org/10.1038/nmat3013
- [KSWP14] KÄHLER, Julian; STRANZ, Andrej; WAAG, Andreas; PEINER, Erwin: Thermoelectric Coolers with Sintered Silver Interconnects. In: Journal of Electronic Materials 43 (2014), Nr. 6, S. 2397–2404. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-014-3078-5
- [Kut03] Kutschbach, A.: Nanostrukturierte Composites auf Basis von thermoelektrischen Eisendisilizid als Thermogenerator-Materialien mit reduzierter Wärmeleitfähigkeit. 2003. Diplomarbeit, RWTH, Aachen.
- [KYM+95] KOBAYASHI, H.; YAMASHITA, Y.; MORI, T.; NAKATO, Y.; PARK, K. H.; NISHIOKA, Y.: Energy distribution of surface states in the Si band-gap for MOS diodes obtained from XPS measurements under biases. In: Surface

- Science 326 (1995), Nr. 1-2, S. 124-132. http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(94)00769-1
- [KZG92] KUZNETSOV, M. V.; ZHURAVLEV, Ju.F.; GUBANOV, V. A.: XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiNx films in vacuum. In: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 58 (1992), Nr. 3, S. 169–176. http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(92)80016-2
- [Lab12] LABORATORY, Jet P.: Mars Science Laboratory Curiosity Rover Mission Timeline. 2012. Aufgerufen am 2. Oktober 2014. http://mars.jpl.nasa.gov/msl/mission/timeline/
- [Lab13] LABORATORY, Mars S.: PIA16764: Curiosity Rovers Self Portrait at John Klein Drilling Site, Cropped. 2013. Aufgerufen am 2. Oktober 2014. http://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/PIA16764
- [LCE05] LAGRANDEUR, John; CRANE, Doug; EDER, Andreas: Diesel Engine Emissions Reduction Conference, Chicago, IL, USA, August 25: Vehicle Fuel Economy Improvement through Thermoelectric Waste Heat Recovery. 2005. Aufgerufen am 3. Januar 2015. http://energy.gov/eere/vehicles/downloads/vehicle-fuel-economy-improvement-through-thermoelectric-waste-heat-recovery
- [LD03] Lemus, Jose; Drew, Robin A.: Joining of silicon nitride with a titanium foil interlayer. In: *Materials Science and Engineering: A* 352 (2003), Nr. 1-2, S. 169–178. http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00892-4
- [Lid05] Lide, David R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics A ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Fla.: CRC Press CRC Taylor & Francis, 2005. ISBN: 978-0-849-30487-3
- [LJ84] Leuze, Heinz; Jelinek, Thomas W.: *Praktische Galvanotechnik Ein Lehr-und Handbuch.* Saulgau/Württ. : Leuze, 1984. ISBN: 3-87480-017-2
- [LR11] LABUHN, Dirk; ROMBERG, Oliver: Keine Panik vor Thermodynamik! Erfolg und Spaß im klassischen "Dickbrettbohrerfach" des Ingenieurstudiums. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011. ISBN: 978-3-834-81488-3
- [LTL⁺10] Li, J.; Tang, X.; Li, H.; Yan, Y.; Zhang, Q.: Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline. In: *Synthetic Metals* 160

- (2010), Nr. 11-12, S. 1153-1158. http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet. 2010.03.001
- [LVRM+02] LA VIA, F.; ROCCAFORTE, F.; MAKHTARI, A.; RAINERI, V.; MUSUMECI, P.; CALCAGNO, L.: Structural and electrical characterisation of titanium and nickel silicide contacts on silicon carbide. In: Materials for Advanced Metallization 60 (2002), Nr. 1-2, 269-282. http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317(01)00604-9
- [Mad12] Madou, Marc J.: Fundamentals of microfabrication and nanotechnology.

 Boca Raton, Fla.: CRC Press CRC Taylor & Francis, 2012. ISBN: 0-84933-180-3
- [Mah99] Mahlein, Karl-Martin: Herstellung und Untersuchung von Platinsilizid- und Iridiumsiliziddünnschichten auf Si(100) für Wärmebildkameras. Erlangen, Friedrich-Alexander-Universität, Diss., 1999
- [Mal84] Malhotra, V.: Summary Abstract: Electronic transport properties of refractory metal disilicides. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 2 (1984), Nr. 2, S. 271. http://dx.doi.org/10.1116/1.572579
- [Mat10] MATERIALS, Silicon: Si-Mat Data sheet: Highly Doped Silicon Wafers. 2010. http://si-mat.com/de/silizium-wafer.html. - Kaufringen
- [MCAW95] MANN, R. W.; CLEVENGER, L. A.; AGNELLO, P. D.; WHITE, F. R.: Silicides and local interconnections for high-performance VLSI applications. In: *IBM* J. Res. Develop. 39 (1995), Nr. 4, S. 403–4017
- [McC14] McCoy, John W.: Hi-Z Technology Inc.: Thermoelectric Technology: Materials, Processes, Devices & Systems. 2014. Aufgerufen am 7. Juni 2014. http://www.hi-z.com/uploads/2/3/0/9/23090410/asm_dinner_meeting-updated_je.pdf
- [MCMS07] MORIKAWA, Kentarou; CHIKAUCHI, Hiroyuki; MIZOGUCHI, Hiroyuki; SUGI-HARA, Sunao: Improvement of Thermoelectric Properties of beta-FeSi2 by the Addition of Ta2O5. In: *Materials Transactions Online* 48 (2007), Nr. 8, S. 2100–2103. http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.E-MRA2007860

- [Men93] MENDICINO, M. A.: Adsorption of TiCl4, SiH4, and HCl on Si(100): Application to TiSi2 Chemical Vapor Deposition and Si Etching. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993), Nr. 6, S. 1786. http://dx.doi.org/10.1149/1.2221643
- [Mic14a] MICROPELT: Datenblatt MPG-D751. 2014. Aufgerufen am 29. Oktober 2014. http://www.micropelt.com/down/datasheet_mpg_d751.pdf
- [Mic14b] MICROPELT: Technology Manufactuting. 2014. Aufgerufen am 05. November 2014. http://www.micropelt.com/technology.php
- [ML85] MILLER, Mark L.; LINTON, Richard W.: X-ray photoelectron spectroscopy of thermally treated silica (SiO2) surfaces. In: *Analytical Chemistry* 57 (1985), Nr. 12, S. 2314–2319. http://dx.doi.org/10.1021/ac00289a033
- [MME⁺85] Morris, Marlene C.; McMurdie, H. F.; Evans, E. H.; Paretzkin, B.; Parker, H. S.: *NBS Monograph Series*. Bd. 25, Section 21: *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns: Section 21. Data for 92 Substances*. U.S. Department of Commerce. National Bureau of Standards, 1985
- [MO90] MASSALSKI, Thaddeus B.; OKAMOTO, Hiroaki: Binary alloy phase diagrams. Materials Park, Ohio: American Society for Metals International, 1990. – ISBN: 978-0-871-70403-0
- [MOM+95] MORIMOTO, T.; OHGURO, T.; MOMOSE, S.; IINUMA, T.; KUNISHIMA, I.; SUGURO, K.; KATAKABE, I.; NAKAJIMA, H.; TSUCHIAKI, M.; ONO, M.; KATSUMATA, Y.; IWAI, H.: Self-aligned nickel-mono-silicide technology for high-speed deep submicrometer logic CMOS ULSI. In: *IEEE Transactions* on Electron Devices 42 (1995), Nr. 5, S. 915–922. http://dx.doi.org/10. 1109/16.381988
- [MP96] MARTYN H. KIBEL; PATRICK W. LEECH: X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Optical Waveguide Glasses. In: Surface and Interface Analysis 24 (1996), Nr. 9, S. 605–610
- [MP01] MADELUNG, O.; POERSCHKE, R.: Landolt-Börstein Numerical data and functional relationships in science and technology. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2001. ISBN: 978-3-540-85250-6

- [MR95] MAEX, Karen; ROSSUM, Marc van: *Properties of Metal Silicides*. London: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1995. ISBN: 0-85296-859-0
- [MRDF82] MURARKA, Shyam P.; READ, M. H.; DOHERTY, C. J.; FRASER, D. B.: Resistivities of Thin Film Transition Metal Silicides. In: Journal of Electrochem. Soc. 129 (1982), Nr. 2, S. 293–301
- [MRS02] Madelung, O.; Rössler, U.; Schulz, M.: Silicon (Si), Debye temperature, heat capacity, density, hardness, melting point. 2002. http://dx.doi.org/10.1007/10832182_478. In: Madelung, O. (Hrsg.); Rössler, U. (Hrsg.); Schulz, M. (Hrsg.): Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b Electronic, Transport, Optical and Other Properties Bd. b. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. ISBN 3-540-42876-3, S. 1-16
- [Mur83] Murarka, Shyam P.: Silicides for VLSI Applications. New York : Academic Press, 1983. ISBN: 978-0-125-11220-8
- [MW69] MURRMANN, H.; WIDMANN, D.: Current crowding on metal contacts to planar devices. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 16 (1969), Nr. 12, S. 1022–1024. http://dx.doi.org/10.1109/T-ED.1969.16904
- [Nak94] NAKAMURA, Morihiko: Elastic constants of some transition- metal- disilicide single crystals. In: Metallurgical and Materials Transactions A 25 (1994), Nr. 2, S. 331–340. http://dx.doi.org/10.1007/BF02647978
- [NCS⁺13] NI, Jennifer E.; CASE, Eldon D.; SCHMIDT, Robert D.; WU, Chun-I; HOGAN, Timothy P.; TREJO, Rosa M.; KIRKHAM, Melanie J.; LARA-CURZIO, Edgar; KANATZIDIS, Mercouri G.: The thermal expansion coefficient as a key design parameter for thermoelectric materials and its relationship to processing-dependent bloating. In: *Journal of Materials Science* 48 (2013), Nr. 18, S. 6233–6244. http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7421-7
- [Nes68] NESHPOR, V. S.: The thermal conductivity of the silicides of transition metals. In: *Journal of Engineering Physics* 15 (1968), Nr. 2, S. 750–752. http://dx.doi.org/10.1007/BF00829703
- [NM41] NIX, F. C.; MACNAIR, D.: The Thermal Expansion of Pure Metals. In: *Physical Review* 60 (1941), S. 597–605

- [NNO⁺92] NOBILI, C.; NAVA, F.; OTTAVIANI, G.; COSTATO, M.; SANTI, G. d.; QUEI-ROLO, G.: Titanium silicide formation in presence of oxygen. In: *Active and Passive Elec. Comp.* 15 (1992), S. 9–26
- [Now11] NOWOTTNICK, Mathias: Zuverlässigkeit von Lötverbindungen AVT für die Leistungselektronik. 2011. Aufgerufen am 11. Februar 2015. http://www.avt.et.tu-dresden.de/fileadmin/saet/Treffen57/2011-02_Nowottnick_Zuv.pdf
- [OIF78] Ohsaka, Toshiaki; Izumi, Fujio; Fujiki, Yoshinori: Raman spectrum of anatase, TiO2. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (1978), Nr. 6, S. 321–324. http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250070606
- [OIS+13] Oto, Y.; Iida, T.; Sakamoto, T.; Miyahara, R.; Natsui, A.; Nishio, K.; Kogo, Y.; Hirayama, N.; Takanashi, Y.: Thermoelectric properties and durability at elevated temperatures of impurity doped n-type Mg 2 Si. In: physica status solidi (c) 10 (2013), Nr. 12, S. 1857–1861. http://dx.doi.org/10.1002/pssc.201300353
- [ON99] Ohtake, Fumio; Nara, Yasuo: Low-Contact Resistance Poly-Metal Gate Electrode Using TiN/Thin TiSi2/Poly-Si Structure. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (1999), Nr. Part 1, No. 4B, S. 2377–2380. http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.38.2377
- [ONS+14] OCHI, T.; NIE, G.; SUZUKI, S.; KIKUCHI, M.; ITO, S.; GUO, J. Q.: Power-Generation Performance and Durability of a Skutterudite Thermoelectric Generator. In: *Journal of Electronic Materials* 43 (2014), Nr. 6, S. 2344–2347. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-014-3060-2
- [OP12] OH, Kyunghwan; PAEK, Un-Chul: Silica Optical Fiber Technology for Device and Components - Design, Fabrication, and International Standards. Hoboken: Wiley, 2012. – ISBN: 978-1-118-58588-7
- [ÖPC+83] ÖSTLING, M.; PETERSSON, C. S.; CHATFIELD, C.; NORSTRÖM, H.; RUNOVC†, F.; BUCHTA, R.; WIKLUND, P.: Arsenic distribution in bilayers of TiSi2 on polycrystalline silicon during heat treatment. In: *Thin Solid Films* 110 (1983), Nr. 4, S. 281–289. http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(83)90509-6

- [Ost07] OSTERMANN, Friedrich: Anwendungstechnologie Aluminium. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. ISBN: 3-54023-882-4
- [OTSM85] OKAMOTO, Tatsuo; TSUKAMOTO, Katsuhiro; SHIMIZU, Masahiro; MATSU-KAWA, Takayuki: Titanium silicidation by halogen lamp annealing. In: *Jour*nal of Applied Physics 57 (1985), Nr. 12, S. 5251–5255
- [OZ95] ÖSTLING, M.; ZARING, C.: Mechanical properties of TM silicides; In Maex, Karen and van Rossum, Marc: Properties of Metal Silicides; Seite 15–30. London: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1995. ISBN: 0-85296-859-0
- [Pat09] PATYK, A: Thermoelektrik: Eine Chance für nachhaltige Mobilität; S. 27-44; Editor: Jänsch, D.; In Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie. Renningen: expert-Verlag, 2009. – ISBN: 978-3-816-92877-5
- [PC02] Piqué, Alberto (Hrsg.); Chrisey, Douglas B. (Hrsg.): Direct-write technologies for rapid prototyping applications: Sensors, electronics and integrated power sources. San Diego and Calif.: Acad. Press, 2002. ISBN 0121742318
- [Pei13] PEINER, Erwin: Chipmontage mit Drucksintertechnik für Hochtemperaturanwendungen. In: Opening Ceremony Elsold GmbH & Co KG, Ilsenburg, 27 Jun 2013 (2013)
- [Pel83] Pelleg, Joshua: Diffusion of phosphorus in TaSi2 thin films I: Lattice and grain boundary diffusion in TaSi2/Si(polycrystalline). In: *Thin Solid Films* 110 (1983), Nr. 2, 115–127. http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(83)90216-X
- [PLA91] PUPPIN, E.; LINDAU, I.; ABBATI, I.: Photoemission core level shifts in Gd silicides. In: Solid State Communications 77 (1991), Nr. 12, S. 983–986. http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(91)90358-3
- [PRB+91] PAREKH, Nitin; ROEDE, Henk.; Bos, A. A.; JONKERS, A. G.; VERHAAR, Robert: Characterization and implementation of self-aligned TiSi2 in submicrometer CMOS technology. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 38 (1991), Nr. 1, S. 88–94. http://dx.doi.org/10.1109/16.65740
- [Pri95] Prieto, P.: X-ray photoelectron spectroscopy study of the difference between reactively evaporated and direct sputter-deposited TiN films and their

- oxidation properties. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 13 (1995), Nr. 6, S. 2819. http://dx.doi.org/10.1116/1.579711
- [PSL⁺88] PROBST, V.; SCHABER, H.; LIPPENS, P.; VAN DEN HOVE, L.; KEERSMAE-CKER, R. d.: Limitations of TiSi2 as a source for dopant diffusion. In: *Applied Physics Letters* 52 (1988), Nr. 21, S. 1803. http://dx.doi.org/10.1063/1.99723
- [PSM+91] PROBST, V.; SCHABER, H.; MITWALSKY, A.; KABZA, H.; HOFFMANN, B.; MAEX, K.; VAN DEN HOVE, L.: Metal-dopant-compound formation in TiSi2 and TaSi2: Impact on dopant diffusion and contact resistance. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), Nr. 2, S. 693. http://dx.doi.org/10.1063/1.349625
- [PZGS86] PETÖ, G.; ZSOLDOS, E.; GUCZI, L.; SCHAY, Z.: Investigation of density-of-states in TiSi2 compounds. In: *Solid State Communications* 57 (1986), Nr. 10, S. 817–819. http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(86)90183-3
- [Rag95] RAGONE, David V.: Thermodynamics of materials. New York: Wiley, 1995 (MIT series in materials science and engineering). ISBN 0471308862. http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471308862.html
- [RF92] ROSENKRANZ, R.; FROMMEYER, G.: Microstructures and properties of the refractory compounds TiSi2 and ZrSi2. In: Zeitschrift für Metallkunde 83 (1992), Nr. 9, 685–689. http://www.hanser-elibrary.com/loi/ijmr
- [RFC+09] RAVI, Vilupanur; FIRDOSY, Samad; CAILLAT, Thierry; BRANDON, Erik; WALDE, Keith; MARICIC, Lina; SAYIR, Ali: Thermal Expansion Studies of Selected High-Temperature Thermoelectric Materials. In: *Journal of Electronic Materials* 38 (2009), Nr. 7, S. 1433–1442. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-0734-2
- [RGS95] RIFFEL, M.; GROSS, E.; STÖHRER, U.: Electrical contacts for FeSi2 and higher manganese silicide thermoelectric elements. In: *Journal of materials Science* 6 (1995), S. 182–185

- [RJA98] RHEE, Sung H.; JANG, Tae W.; Ahn, Byung T.: Formation of TiSi2 Thin Films from Chemical Vapor Deposition Using TiI4. In: *Journal of the Korean Physical Society* 33 (1998), S. S121–S124
- [Roc07] ROCHA@WIKIMEDIA.ORG: Base-centered orthorhombic crystal structure. 2007. Aufgerufen am 3. Januar 2014. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orthorhombic-base-centered.svg
- [RRC+14] ROTH, Reinhard; ROSTEK, Raimar; COBRY, Keith; KOHLER, Christian; GROH, Moritz; WOIAS, Peter: Design and Characterization of Micro Thermoelectric Cross-Plane Generators With Electroplated Bi2Te3, SbxTey, and Reflow Soldering. In: Journal of Microelectromechanical Systems 23 (2014), Nr. 4, S. 961–971. http://dx.doi.org/10.1109/JMEMS.2014.2303198
- [RRL⁺] ROTH, R.; ROSTEK, R.; LENK, G.; KRATSCHMER, M.; COBRY, K.; WO-IAS, P.: Two-layer process for a micro thermoelectric cross-plane generator with electroplating and reflow soldering. In: 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, S. 486–489
- [RS90] ROHDE, M.; SCHULZ, B.: Thermal Conductivity of irradiated and nonirradiated fusion ceramics. In: Cremers, Clifford J. (Hrsg.): *Thermal conductivity* 21. New York and NY: Plenum Press, 1990. ISBN 0306436728, S. 509–520
- [SAL+04] STRASSER, M.; AIGNER, R.; LAUTERBACH, C.; STURM, T.F; FRANOSCH, M.; WACHUTKA, G: Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply. In: Sensors and Actuators A: Physical 114 (2004), Nr. 2-3, S. 362–370. http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2003.11.039
- [Sch06] SCHRODER, Dieter K.: Semiconductor material and device characterization. 3rd ed. Piscataway and NJ and Hoboken and N.J.: Wiley, 2006. ISBN 9780471739067. http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10305091
- [SCW⁺87] SCOTT, David B.; CHAPMAN, Richard A.; WEI, Che-Chia; MAHANT-SHETTI, Shivaling S.; HAKEN, Roger A.; HOLLOWAY, Thomas C.: Titanium Disilicide Contact Resistivity and Its Impact on 1-micrometer CMOS Circuit Performance. In: *IEEE Transaction on electron devices* ED-34 (1987), Nr. 3,

S. 562-574

- [SE07] Science Education, Thomas Jefferson National Accelerator Facility O.: The Periodic Table of Elements. 2007. Aufgerufen am 21. Mai 2014. http://education.jlab.org/itselemental/index.html
- [See21] SEEBECK, Thomas J. (Hrsg.): Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Bd. 70: Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. Leizig: Verlag von Wilhelm Engelmann, 1821
- [SFFT86] SHIMBO, M.; FURUKAWA, K.; FUKUDA, K.; TANZAWA, K.: Silicon-to-silicon direct bonding method. In: *Journal of Applied Physics* 60 (1986), Nr. 8, S. 2987. http://dx.doi.org/10.1063/1.337750
- [SIM+10] SAKAMOTO, Tatsuya; IIDA, Tsutomu; MATSUMOTO, Atsunobu; HONDA, Yasuhiko; NEMOTO, Takashi; SATO, Junichi; NAKAJIMA, Tadao; TAGUCHI, Hirohisa; TAKANASHI, Yoshifumi: Thermoelectric Characteristics of a Commercialized Mg2Si Source Doped with Al, Bi, Ag, and Cu. In: Journal of Electronic Materials 39 (2010), Nr. 9, S. 1708–1713. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1155-y
- [SIO+14] SAKAMOTO, Tatsuya; IIDA, Tsutomu; Ohno, Yota; Ishikawa, Masashi; Ko-Go, Yasuo; Hirayama, Naomi; Arai, Koya; Nakamura, Takashi; Nishio, Keishi; Takanashi, Yoshifumi: Stress Analysis and Output Power Measurement of an n-Mg2Si Thermoelectric Power Generator with an Unconventional Structure. In: Journal of Electronic Materials 43 (2014), Nr. 6, S. 1620–1629. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2814-6
- [SMD06] SWAMY, Varghese; MUDDLE, Barry C.; DAI, Qing: Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO2. In: Applied Physics Letters 89 (2006), Nr. 16, S. 163118. http://dx.doi.org/10.1063/1.2364123
- [SPG⁺10] SALZGEBER, K.; PRENNINGER, P.; GRYTSIV, A.; ROGL, P.; BAUER, E.: Skutterudites: Thermoelectric Materials for Automotive Applications? In: *Journal of Electronic Materials* 39 (2010), Nr. 9, S. 2074–2078. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-1005-y
- [SPL+75] SAMSONOV, Grigorij V.; PODGRUSHKO, N. F.; LESNAYA, M. I.; DVORINA, L. A.; SELIVANOVA, N. F.: Physical properties of group IV transition-metal

- silicides. In: Soviet Physics Journal 18 (1975), Nr. 9, S. 1276-1280. http://dx.doi.org/10.1007/BF00892721
- [ST92] SAHA, Naresh C.; TOMPKINS, Harland G.: Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study. In: *Journal of Applied Physics* 72 (1992), Nr. 7, S. 3072. http://dx.doi.org/10.1063/1.351465
- [ST08] SNYDER, G. J.; TOBERER, Eric S.: Complex thermoelectric materials. In: Nature (2008), Nr. 7, S. 105–114
- [Sto09] Stoner, Edmund C.: VI. The specific heat of nickel. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 22 (2009), Nr. 145, S. 81–106. http://dx.doi.org/10.1080/14786443608561668
- [SV80] Samsonov, Grigorij V.; Vinickij, I. M.: *Handbook of refractory com*pounds. New York: IFI/Plenum Press, 1980 (IFI data base library). – ISBN 0306651815
- [SVDV09] SMEETS, D.; VANHOYLAND, G.; D'HAEN, J.; VANTOMME, A.: On the thermal expansion coefficient of CoSi2 and NiSi2. In: Journal of Physics D: Applied Physics 42 (2009), Nr. 23, S. 235402. http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/23/235402
- [TCVM10] TURENNE, S.; CLIN, Th.; VASILEVSKIY, D.; MASUT, R. A.: Finite Element Thermomechanical Modeling of Large Area Thermoelectric Generators based on Bismuth Telluride Alloys. In: *Journal of Electronic Materials* 39 (2010), Nr. 9, S. 1926–1933. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-1049-z
- [Tec14] Technologies, Laird: www.lairdtech.com: Datenblatt eTEG Series PG37. 2014. Aufgerufen am 29. Oktober 2014. http://lairdtech.thomasnet.com/item/eteg-series-thin-film-energy-harvesters/eteg-series-engergy-harvesters/eteg-series-pg37-72-f2-0203-gg
- [TG99] Tong, Qin-Yi; Gösele, Ulrich M.: Semiconductor wafer bonding: Science and technology. New York and NY: Wiley, 1999 (The Electrochemical Society series). ISBN 978-0-471-57481-1. http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471574813.html
- [the14a] THERMALFORCE.DE: Datenblatt TEG 127-200-24. 2014. Aufgerufen am 21. Mai 2014. http://www.thermalforce.de/de/product/thermogenerator/

- TG127-200-24h.pdf
- [the14b] THERMALFORCE.DE: Datenblatt TEG 263-250-36. 2014. Aufgerufen am 21. Mai 2014. http://www.thermalforce.de/de/product/thermogenerator/TG263-250-36h.pdf
- [TKSOT80] TAKAGI-KAWAI, Maki; SOMA, Mitsuyuki; ONISHI, Takaharu; TAMARU, Kenzi: The adsorption and the reaction of NH3 and NOx on supported V2O5 catalysts: effect of supporting materials. In: Canadian Journal of Chemistry 58 (1980), Nr. 20, S. 2132–2137. http://dx.doi.org/10.1139/v80-340
- [TLIR78] TAYLOR, J. A.; LANCASTER, Gerald M.; IGNATIEV, A.; RABALAIS, J. W.: Interactions of ion beams with surfaces. Reactions of nitrogen with silicon and its oxides. In: *The Journal of Chemical Physics* 68 (1978), Nr. 4, S. 1776. http://dx.doi.org/10.1063/1.435869
- [TMG⁺01] TINANI, M.; MUELLER, A.; GAO, Y.; IRENE, E. A.; HU, Y. Z.; TAY, S. P.: In situ real-time studies of nickel silicide phase formation. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 19 (2001), Nr. 2, S. 376. http://dx.doi.org/10.1116/1.1347046
- [Tu07] Tu, King-Ning: Springer series in materials science. Bd. 92: Solder joint technology: Materials, properties and reliability. New York and NY: Springer, 2007. ISBN 978-0-387-38890-8. http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10189109
- [Tun85] Tung, R. T.: Single crystal silicide silicon interfaces: Structures and barrier heights. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 3 (1985), Nr. 3, S. 987. http://dx.doi.org/10.1116/1.573372
- [umi14a] UMICORE, BraceTec: www.brazetec.de Auswahlregeln für Lote und Fluss-mittel. 2014. Aufgerufen am 7. Juni 2014. http://technicalmaterials.umicore.com/Brazetec/de/Downloads/Veroeffentlichungen/de_V_04_Auswahlregeln.pdf
- [umi14b] UMICORE, BraceTec: www.brazetec.de: Grundlagen des Lötens. 2014.

 Aufgerufen am 7. Juni 2014. http://technicalmaterials.umicore.com/

 Brazetec/de/Downloads/Veroeffentlichungen/02357_BR_Brazetec_

 Grundlage_Loeten_MON15_low_einzel.pdf

- [Umw15] UMWELTBUNDESAMT: Atomkraftwerke in Europa. 2015. Aufgerufen am 04. Februar 2015. http://www5.umweltbundesamt.at/akwmap/mapFull.jsp
- [Vim14] VIMEOCDN: Vail Rubber Hvof Promo Video. 2014. Aufgerufen am 23. Dezember 2014. http://b.vimeocdn.com/ts/256/154/256154853_640.jpg
- [VV96] VARAHRAMYAN, K.; VERRET, E. J.: A model for specific contact resistance applicable for titanium silicide-silicon contacts. In: Solid-State Electronics 39 (1996), Nr. 11, S. 1601–1607. http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101(96)00091-3
- [VZ06] VÖLKLEIN, Friedemann; ZETTERER, Thomas: Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen - Technologien - Anwendungen. 2. Wiesbaden: Vieweg und Teubner Verlag und GWV Fachverlage GmbH, 2006. – ISBN 978-3-5281-3891-2. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9105-1
- [Wag02] WAGENKNECHT, Thomas: Untersuchungen zum Flammspritzen von Polyethylen für den Korrosionsschutz. Halle-Wittenberg, Martin-Luther-Universität, Diss., 18.04.2002. http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/02/02H314/prom.pdf
- [WHL⁺97] WOLF, I. d.; HOWARD, D. J.; LAUWERS, A.; MAEX, K.; MAES, H. E.: Local identification and mapping of the C49 and C54 titanium phases in submicron structures by micro-Raman spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 70 (1997), Nr. 17, S. 2262. http://dx.doi.org/10.1063/1.118833
- [WJJ⁺88] WESSELS, P.; JONGSTE, J.; JANSSEN, G.; MULDER, L.; RADELAAR, S.; LOOPSTRA, O.: Stresses in sputtered Ti-Si multilayers and polycrystalline silicide films. In: *Journal of Applied Physics* 63 (1988), Nr. 10, S. 4979–4982. http://dx.doi.org/10.1063/1.340443
- [WNL+01] WIJN, HENRICUS P. J. (Hrsg.); NEUMANN, K.-U. (Hrsg.); LANDOLT, Hans (Hrsg.); BÖRNSTEIN, Richard (Hrsg.); MARTIENSSEN, W. (Hrsg.); MADE-LUNG, Otfried (Hrsg.): Numerical data and functional relationships in science and technology: New series. Berlin: Springer, 2001. – ISBN 3540632786
- [WP81] WILLIAM E. SLINK; PETER B. DEGROOT: Vanadium-titanium oxide catalysts for oxidation of butene to acetic acid. In: *Journal of Catalysis* 68 (1981), Nr. 2, S. 423–432. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(81)90113-5

- [WPB+13] Wang, Hsin; Porter, Wallace D.; Böttner, Harald; König, Jan; Chen, Lidong; Bai, Shengqiang; Tritt, Terry M.; Mayolet, Alex; Senawiratne, Jayantha; Smith, Charlene; Harris, Fred; Gilbert, Patricia; Sharp, Jeff; Lo, Jason; Kleinke, Holger; Kiss, Laszlo: Transport Properties of Bulk Thermoelectrics: An International Round-Robin Study, Part II: Thermal Diffusivity, Specific Heat, and Thermal Conductivity. In: Journal of Electronic Materials 42 (2013), Nr. 6, S. 1073–1084. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2516-0
- [WW05] WATTS, John F.; WOLSTENHOLME, John: An introduction to surface analysis by XPS and AES. Hoboken and NJ: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 9780470847121. http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/homepage/?isbn=0470867930
- [WWMT86] WONG, C. Y.; WANG, L. K.; McFarland, P. A.; Ting, C. Y.: Thermal stability of TiSi2 on mono- and polycrystalline silicon. In: *Journal of Applied Physics* 60 (1986), Nr. 1, S. 243. http://dx.doi.org/10.1063/1.337688
- [WZW09] WOLTER, Klaus J.; ZERNA, Thomas; WIESE, Steffen: Fehlermechanismen und Prüfverfahren miniaturisierter Lötverbindungen. M.: Detert, 2009. ISBN: 978-3-934142-34-3
- [YS12a] YAZAWA, Kazuaki; SHAKOURI, Ali: Optimization of power and efficiency of thermoelectric devices with asymmetric thermal contacts. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), Nr. 2, S. 024509. http://dx.doi.org/10.1063/1.3679544
- [YS12b] YAZAWA, Kazuaki; SHAKOURI, Ali: Scalable Cost/Performance Analysis for Thermoelectric Waste Heat Recovery Systems. In: *Journal of Electronic Materials* 41 (2012), Nr. 6, S. 1845–1850. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-012-2049-y
- [YSM+87] YUAN TAUR; SUN, J.Y.-C.; MOY, D.; WANG, L. K.; DAVARI, B.; KLEPNER, S. P.; CHUNG-YU TING: Source-Drain contact resistance in CMOS with self-aligned TiSi2. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 34 (1987), Nr. 3, S. 575–580. http://dx.doi.org/10.1109/T-ED.1987.22965

- [Yu, 89] Yu, Y. -C. Simon: Optimization of TiSi2 /n+-Polysilicon Process for Applications to Polysilicon Emitter Bipolar Integrated Circuits. In: *Journal of The Electrochemical Society* 136 (1989), Nr. 7, S. 2076. http://dx.doi.org/10.1149/1.2097183
- [ZÖ03] ZHANG, Shi-Li; ÖSTLING, Mikael: Metal Silicides in CMOS Technology: Past, Present, and Future Trends. In: Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 28 (2003), Nr. 1, S. 1–129. http://dx.doi.org/10.1080/ 10408430390802431
- [ZPJT11] ZEIER, Wolfgang; PANTHÖFER, Martin; JANEK, Jürgen; TREMEL, Wolfgang: Thermo-elektrische Verbindungen. Strom aus Abwärme. In: *Chemie in unserer Zeit* 45 (2011), Nr. 3, S. 188–200. http://dx.doi.org/10.1002/ciuz. 201100393
- [Zwe10] ZWEIBEL, Ken: The impact of tellurium supply on cadmium telluride photovoltaics. In: Science (New York, N.Y.) 328 (2010), Nr. 5979, S. 699-701. http://dx.doi.org/10.1126/science.1189690

___ FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

Formelzeichen

<i>A</i>	Querschnittsfläche
α	Wärmeausdehnungskoeffizient
α_{leit}	Temperaturleitfähigkeit
b	Breite
<i>c</i> _p	Wärmekapazität
<i>d</i>	Materialdichte
D	Diffusionskoeffizienten
ΔT	Temperaturunterschied
ΔT_g	Temperaturunterschied über den Thermoschenkeln
e	Ladung eines Elektrons $(1,602 \cdot 10^{-19} \mathrm{C})$
$\eta_{ m ZT}$	Wirkungsgrad vom thermoelektrischen Effekt
η	Gesamtwirkungsgrad
$\eta_{ m Carnot}$	Carnot-Wirkungsgrad
h	Höhe
<i>K</i>	thermischer Widerstand
κ	Wärmeleitfähigkeit

L Diffusionslängen l Länge $m_{(tp)}$ Anzahl von (Thermopaaren) n Ladungsträgerdichte ν Poissonzahl π Kreiszahl (3, 141592...) P Leistung $\phi_{\rm B}$ Schottky-Potenzialbarriere \vec{q} Wärmestromdichte P_{out} elektrische TEG-Ausgangsleistung P_{in} thermische TEG-Eingangsleistung Q Dotierstoffmenge/cm² \dot{Q} Wärmestrom q Wärmestromdichte R_g Generatorinnenwiderstand (elektrisch) $R_{\rm H}$ Hall-Koeffizient ρ Spezifiischer Widerstand ρ_C Spezifischer Kontaktwiderstand S Seebeck-Koeffizient σ elektrische Leitfähigkeit $S^2\sigma$ Leistungsfaktor *t* Zeit T Temperatur T_k Kaltseitentemperatur T_h Heißseitentemperatur U_0 Leerlaufspannung x Ort ZT thermoelektrische Güte

Chemische Elemente und Verbindungen

Ag Silber

Al Aluminium

AlN Aluminiumnitrid

 Al_2O_3 Aluminiumoxid

Au Gold

Ar Argon

As Arsen

Bi Bismut

Bi₂Te₃ Bismuttellurid

C Kohlenstoff

CHF₃ Fluoroform (auch Trifluormethan)

CoSi Cobaltsilizid

CoSi₂ Cobaltdisilizid

 Co_4Sb_{12} Cobalt-Antimon-Skutterudit

Fe Eisen

FeSi₂ Eisensilizid

Ge Germanium

HF Flusssäure (wässrige Lösung von Fluorwasserstoff)

 H_2O_2 Wasserstoffperoxid

Mg Magnesium

Mg₂Si Magnesiumsilizid

 N_2 Stickstoff

Nb Niob

NH₄OH Ammoniumhydroxid

Ni Nickel

NiSi Nickelsilizid

 $NiSi_2$ Nickeldisilizid

 O_2 Sauerstoff

P Phosphor

PbTe Bleitellurid

Si Silizium

SiO₂ Siliziumdioxid

SiH₄ (Mono-)Silan

Ta Tantal

Te Tellur

Ti Titan

TiCl₄ Titantetrachlorid

 TiI_4 Titantetraiodid

TiN Titannitrid

 TiO_2 Titanoxid

Abkürzungen

a-Si	Amorphes Silizium
AFM	$Atomic\ Force\ Microscope\ -\ {\bf Rasterkraftmikroskop}$
APS	Atmosphärisches Pulverplasma-Spritzen
BPSG	Borphosphorsilikatglas
BHKW	Blockheizkraftwerk
CAD	$Computer-Aided\ Design$ - Rechnerunterstütztes Konstruieren
CLSM	${\it Confocal\ Laser\ Scanning\ Microscopy}\ {\it -}\ {\it Konfokalmikroskop}$
DC	Direct Current - Gleichstrom
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FE-Simulation	Finite-Elemente-Simulation
IMS	${\it Insulated Metallic Substrat} \text{ - Isoliertes Metallsubstrat}$
IR	Infrarot
LPCVD	$\label{low-pressure-lower} Low\ Pressure\ Chemical\ Vapor\ Deposition\ -\ Unterdruck gasphasen abscheidung$
MPP	Maximum Power Point - Maximalleistungspunkt
ORC	Organic Rankine Cycle - Organischer Rankine Zyklus
PECVD	${\it Plasma~Enhanced~Chemical~Vapor~Deposition} \ - \ {\it Plasma~unterst\"utzte~Gasphasenabscheidung}$
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	$Reactive\mbox{-}Ion\ Etching$ - Reaktives Ionen Ätzen
RTP	Rapid Thermal Processing - Schnelle thermische Bearbeitung
RT	Raumtemperatur
SFB	$Silicon\ Fusion\ Bonding$ - Silizium-direkt-Bond-Verfahren
SiGe	Silizium/Germanium
SOI	Silicon On Insulator - Silizium auf Isolator

VE-Wasser	Vollentsalztes (oder demineralisiertes) Wasser
XPS	$X\text{-}ray\ Photoelectron\ Spectroscopy}$ - Röntgenphotoelektronen-
	spektroskopie
XRD	X- $Ray Diffraction$ - Röntgendiffraktion

ANHANG A		

A. Zusätzliche Tabellen, Abbildungen und Diagramme

Kapitel 2

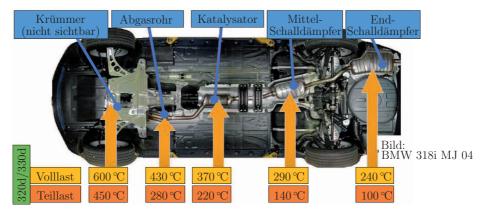


Abbildung A.1.: Temperaturen im Abgasstrang eines Diesel-Motors am Beispiel des BMW 320d (vgl. [LCE05]) - [Erweiterung zu 2.16]

Kapitel 3

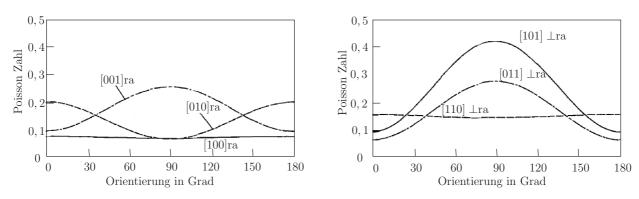


Abbildung A.2.: Orientierungsabh. Poissonzahl von C54-TiSi₂ [Nak94] - [Erweiterung zu 3]

Nach Jongste et.al. liegt das Elastizitätsmodul von C49 TiSi₂ bei 142 ± 12 GPa, die Poissonzahl bei $0,27\pm0,04$ und die thermische Ausdehnung bei $10,9\cdot10^{-6}$ K^{-1} [JLJR93].

Tabelle A.1.: Temperaturabhängige mechanische Festigkeit und Härte von C54 TiSi $_2$ - [Erweiterung zu 3]

Temp.	Zug-	Druck-	Biegefestigkeit	Vickers -	Rockwell Härte
in	σ_{tens} in	σ_{comp} in	σ_{bend} in	HV in	HRA in
K	MPa	MPa	MPa	GPa	GPa
293	150	117,9	210	8,7	0.81
1273	-	39,7	-	-	-
Quellen	[SV80, Kos90]	[SV80]	[Kos90]	[RF92]	[SV80]

Der Hall-Koeffizient $R_{\rm H}$ und die Ladungsträgerdichte n hängen (über die Elementarladung e) fest miteinander zusammen, wie in Gleichung A.1 zu sehen ist [GNA⁺95].

$$R_H = \pm \frac{1}{ne} \tag{A.1}$$

Daher bildet das Diagramm A.3 die beide Werte gleichzeitig ab.

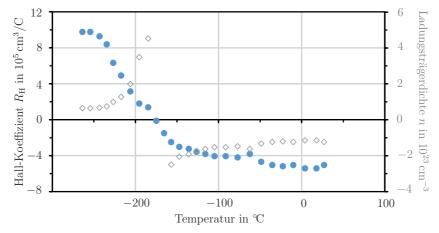


Abbildung A.3.: Hall-Koeffizient (Kreise) und daraus abgeleitet Ladungsträgerdichte (Raute) von TiSi $_2$ als Dünnfilm [GNA+95] - [Erweiterung zu 3.2]

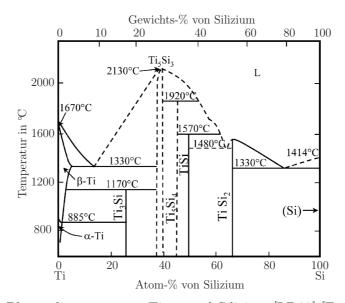


Abbildung A.4.: Phasendiagramm von Titan und Silizium [LD03] [Erweiterung zu 3.4]

B. Material- und Geometriedaten zu Simulationen und Berechnungen

Kapitel 5

Tabelle A.2.: Vergleich zwischen MATLAB-berechneter TEG-Leistung und Datenblattangabe - [Erweiterung zu 30]

ΔT	Leistung laut Datenblatt	Berechnete Leistung	Abweichung			
	MPG-D751 von Micropelt [Mic14a]					
5 K	$0,4\mathrm{mW}$	$0,34\mathrm{mW}$	-2,4%			
10 K	$1,5\mathrm{mW}$	$1,37\mathrm{mW}$	-8,6%			
20 K	$6\mathrm{mW}$	$5,5\mathrm{mW}$	-8,3%			
30 K	$13,5\mathrm{mW}$	$12,23\mathrm{mW}$	-9,4%			
eTEG-PG37 von Laird [Tec14]						
10 K	$1,5\mathrm{mW}$	$1,34\mathrm{mW}$	-10,6%			
50 K	$36\mathrm{mW}$	$32,8\mathrm{mW}$	-8,9%			
100 K	$130\mathrm{mW}$	$127,8\mathrm{mW}$	-1,7%			

Tabelle A.3.: Materialparameter der MATLAB-TEG-Berechnung - [Erweiterung zu 31]

Material	Zuleitung	Kontakt	p-/n-TEM	Quellen
Thermische Leitfähigkeit			2,4	
in W/mK	220	235	2,5	$[\mathrm{JHS}^{+}08]$
Seebeck-Koeffizient			190	
in $\mu V/K$	-	-	-176	$[\mathrm{JHS}^{+}08]$
Elektrischer Widerstand			17,9	
in $\mu\Omega$ cm	_	0, 26	19,7	$[\mathrm{JHS}^+08]$

Wie zuvor gezeigt wurde, ist die Schenkellänge nicht der einzige Geometrieparameter den es zu optimieren gilt. Da sich schon heute eine sehr große Menge an unterschiedlichsten TE-Materialien im Einsatz befinden und diese in nahezu zahllosen Kombinationen zu TEGs verbunden werden, ist es von großer Bedeutung die p- und n-Schenkel mit ihren

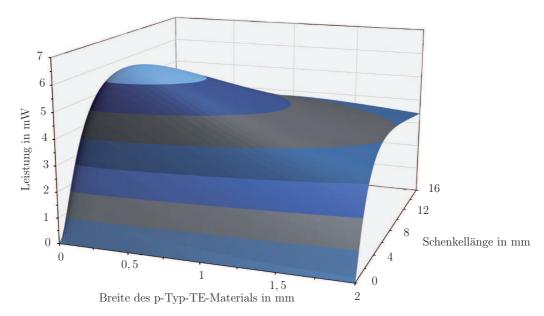


Abbildung B.5.: Mehrdimensionale Parameterstudie zur Mikro-TEG-Ausgangsleistung über Schenkellänge und die Breite des p-Typ-TE-Materials - [Erweiterung zu 33]

jeweils eigenen Materialparametern über geometrische Anpassungen aufeinander anzupassen. Abbildung B.5 zeigt die zweidimensionale Optimierung eines TEGs durch die Breitenveränderung des p-dotieren Schenkels bei gleichbleibendem n-Schenkel. Hierbei zeigt sich, dass ein asymmetrisches Design eine höhere Leistungsabgabe ermöglicht als der klassische symmetrische Aufbau.

Tabelle A.4.: In der Thermalforce-TEG-Simulation verwendete Materialparameter (hier, ohne Temperaturabhängigkeit) - [Erweiterung zu 34]

Material	Al_2O_3	Cu	${ m Bi}_2{ m Te}_3$	Quellen
Dichte				[RS90, KDJ97]
in g/cm^3	3,6	8,9	7, 2	$[BMT^{+}08]$
Thermische Leitfähigkeit				[RS90]
in W/mK	14 - 24	400	2 - 3	[JHS ⁺ 08]
Wärmekapazität				[RS90, e.V14]
in J/kgK	850 - 1050	385	770	$[JHS^{+}08]$
Seebeck-Koeffizient			100 - 230	
in $\mu V/K$	_	-	-80 bis -185	[JHS ⁺ 08]
Elektrischer Widerstand				
in $\mu\Omega$ cm	_	0, 16	350	[FG68, JHS ⁺ 08]

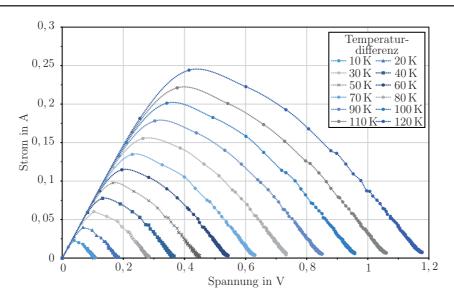


Abbildung B.6.: IU-Kennlinien für unterschiedl. ΔT am TEG 127-200-24 - [Erweiterung zu 35]

Tabelle A.5.: In der Micropelt-Simulation verwendete Materialparameter (hier, ohne Temperaturabhängigkeit) - [Erweiterung zu 5.3]

Material	Silizium	Nickel	Bismuttellurid	Quellen
Dichte				[MRS02, KDJ97]
in g/cm^3	2,33	8,9	7,2	$[BMT^{+}08]$
Thermische Leitfähigkeit				[GS64, Bäc61]
in W/mK	148	90	2 - 3	$[JHS^{+}08]$
Wärmekapazität				[MRS02, Sto09]
in J/kgK	712	444	770	$[JHS^{+}08]$
Seebeck-Koeffizient			100 - 230	
in $\mu V/K$	-	-	-80 bis -185	[JHS ⁺ 08]
Elektrischer Widerstand				
in $\mu\Omega$ cm	_	6,9	350	[FG68, JHS ⁺ 08]

Tabelle A.6.: Weitere in der Mikro-TEG-Simulation verwendete Materialparameter ergänzend zur vorhergegangenen Tabelle (auch hier, ohne Temperaturabhängigkeit) - [Erweiterung zu 5.3]

Material	poröses SiO ₂	$TiSi_2$	Quellen
Dichte			[DXL ⁺ 11]
$in g/cm^3$	0,466	4,07	Kapitel 3
Thermische Leitfähigkeit			[GLD+97, DXL+11]
in W/mK	0,45	38, 5	Kapitel 3
Wärmekapazität			[Gro67]
in J/kgK	172*	600	Kapitel 3
Elektrischer Widerstand			[Gro67]
in $\mu\Omega$ cm	$\geq 10^{21}$	51	Kapitel 3
Anmerkung*	$rac{d_{ m SiO_2 poroes}}{d_{ m SiO_2 bulk}} = rac{c_{ m k_{SiO_2 poroes}}}{c_{ m k_{SiO_2 bulk}}} ext{ ->}$		
	$c_{k_{\text{SiO}_{2}\text{poroes}}} = 1000 \text{J/kgK} \cdot \frac{0.466 \text{g/cm}^3}{2.7 \text{g/cm}^3}$		

Kapitel 6

Tabelle A.7.: In der Simulation zu thermischen Zuleitungen verwendete Materialparameter (hier, ohne Temperaturabhängigkeit) - [Erweiterung zu 37]

Material	SiGe	Al	Al_2O_3	Quellen
Dichte in g/cm ³	3	2,7	3,6	[BR80, Goo14b, RS90]
Thermische Leitfähigkeit				[BR80, Goo14b]
in W/mK	4 - 5, 9	237	14 - 24	[RS90, e.V14]
Wärmekapazität				
in J/kgK	770	900	850 - 1050	[BR80, Goo14b, RS90]

D.	' UBLIKATIONSLISTF

Zeitschriften- und Buchartikel

- [1] F.F. VIDOR, G.I. WIRTH, F. Assion, K. WOLFF and U. HILLERINGMANN: Characterization and Analysis of the Hysteresis in ZnO Nanoparticle Thin-Film Transistor. In: *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 12 (3), pp. 296-303; 2013; http://dx.doi.org/10.1109/TNANO.2012.2236891.
- [2] K. Brassat, **F. Assion**, U. Hilleringmann and J.K.N. Lindner: Self-organization of nanospheres in trenches on silicon surfaces. In: *Phys. Status Solidi A*, 210 (8), pp. 1485-1489; 2013; http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201370048.
- [3] F. Assion, C. FISCHER, M. SCHÖNHOFF, U. HILLERINGMANN, C. HEDAYAT: Designing Output-Power-Optimized Thermoelectric Generators via Analytic and Finite Element Method Modelling. In: *IEEE Conference Publications: Industrial Technology (ICIT)*, pp. 695-699.; 2013; http://dx.doi.org/10.1109/ICIT.2013.6505756.
- [4] **F. Assion**, M. Schönhoff and U. Hilleringmann: Titanium disilicide as High Temperature Contact Material for Thermoelectric Generators. In: *IEEE/TMS Journal of Electronic Materials*, 42 (7), pp. 1932-1935; 2012; http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2478-2.
- [5] U. HILLERINGMANN, K. WOLFF, F. Assion, F.F. VIDOR, G.I. WIRTH: Semiconducting Nanoparticles for Electronic Device Integration on Foils. In: Smart System

Integration for Micro- and Nanotechnologies, Eds: B. Michel und K.-D. Lang, goldenbogen Verlag, Dresden, S. 637-650; 2014 (von 2012); ISBN: 978-3-932434-78-5.

Konferenzbeiträge

- [6] Angenommen F. Assion, M. M. Barbosa, M. Schönhoff, U. Hilleringmann and F.-L. Toma: Thermal Spraying of Titanium Disilicide as High Temperature and High Throughput Contacting Process. In: *International Conference on Thermoelectrics (ICT&ECT2015)*, Dresden, 28. June -2. July; 2015.
- [7] Angenommen M. Schönhoff, **F. Assion** and U. Hilleringmann: Mass Producible Process for Magnesium Silicid. In: International Conference on Thermoelectrics (ICT&ECT2015), Dresden, 28. June -2. July; 2015.
- [8] U. HILLERINGMANN, F. VIDOR and **F. Assion**: Application of side-wall deposition and etch-back technology for nanometer scale device integration. In: *Pan African Conference on Science, Computing and Telecommunications (PACT 2014)*, Arusha, Tansanias, 14-18 July; pp. 98-103; 2014; http://dx.doi.org/10.1109/SCAT.2014. 7055128; 2014.
- [9] **F. Assion**, M. Schönhoff and U. Hilleringmann: Anodized Aluminum as Cheap and Effective Alternative Substrate for Thermoelectric Generators. In: *European Conference on Thermoelectrics (ECT 2013)*, Noordwijk, The Netherlands, 18.-20. November; 2013; http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-07332-3_10.
- [10] M. SCHÖNHOFF, **F. Assion** and U. HILLERINGMANN: A flexible measurement system for characterization of thermoelectric materials. In: *European Conference on Thermoelectrics (ECT 2013)*, Noordwijk, The Netherlands, 18.-20. November; 2013; http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-07332-3_7.
- [11] U. HILLERINGMANN, **F. Assion** and M. SCHOENHOFF: Titanium Disilicide as Hot Side Metallization Layer for Thermoelectric Generators. In: *IEEE Africon 2013*, Mauritius, 9.-12. September; http://dx.doi.org/10.1109/AFRCON.2013.6757616; 2013.
- [12] **F. Assion**, M. Schoenhoff and U. Hilleringmann: Design and geometric optimization of an in-plane thin film thermoelectric generator for high temperature

- applications. In: *International Conference on Thermoelectrics (ICT2013)*, Kobe, Japan, 30.Juni 4.Juli; P309; 2013.
- [13] **F. Assion**, C. FISCHER, M. SCHÖNHOFF, U. HILLERINGMANN, C. HEDAYAT: Designing output-power-optimized thermoelectric generators via analytic and finite element method modelling. In: *IEEE International Conference on Industrial Technology* (*ICIT 2013*); Kapstadt, Südafrika; 25.-28.Februar; 2013; http://dx.doi.org/10.1109/ICIT.2013.6505756.
- [14] **F. Assion**, M. Schönhoff, U. Hilleringmann: Thermoelectric Generators with TiSi₂ Contacts for High-Temperature Applications. In: *3rd IAV Conference: Thermoelectrics*; Berlin, 21.-23. November; S. 120-124; 2012; ISBN: 978-3-8169-3169-0.
- [15] F. Assion, M. SCHÖNHOFF, U. HILLERINGMANN: Formation and Properties of TiSi₂ as Contact Material for High-Temperature Thermoelectric Generators. In: MRS Fall Meeting; Boston, USA; 25.-30.November; 2012; http://dx.doi.org/10.1557/opl. 2012.1557.
- [16] D. Petrov, F. Assion, U. Hilleringmann: Design and Implementation of a Measurement System for Automatically Measurement of Electrical Parameters of Thermoelectric Generators. In: MRS Fall Meeting; Boston, USA; 25.-30. November; 2012; http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.318.
- [17] **F. Assion**, M. Schönhoff and U. Hilleringmann: Titanium disilicide as High Temperature Contact Material for Thermoelectric Generators. In: *International Conference on Thermoelectrics (ICT/ECT2012)*, Aalborg, Denmark, 9.-12. July; p. 284; 2012; http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2478-2.
- [18] U. HILLERINGMANN, K. WOLFF, **F. Assion**, F.F. VIDOR, G.I. WIRTH: Electronic Device Integration on Foils Using Semiconductor Nanoparticles. In: *Smart System Integration Conference*, Zürich, Schweiz, 21.-22. März; 2012; ISBN: 978-3-8008-3423-8.
- [19] U. HILLERINGMANN, K. WOLFF, F. Assion, F.F. VIDOR, G.I. WIRTH: Semiconducting Nanoparticles for Electronic Device Integration on Foils. In: *IEEE Africon 2011*, Livingstone, Zambia, 13.-15. September, 2011; http://dx.doi.org/10.1109/AFRCON.2011.6071983.

- [20] T. Frers, F. Assion, G. Berth, U. Hilleringmann and A. Zrenner: Variable Coupling of Microcavities with Poly-Silicon Heater. In: Smart System Integration Conference, Dresden, S. 67ff, 22.-23. März; 2011; ISBN: 978-3-8007-3324-8.
- [21] F. Assion, K. Wolff, U. Hilleringmann: Integration von nanoskaligen Feldeffekttransistoren mit Zinkoxid-Nanopartikeln auf Glassubstrat. In: 3rd VDE/VDI/ GMM-Workshop Mikro-Nano-Integration (GMM-FB 68), Stuttgart, S. 73-78, 3.-4. März; 2011; ISBN: 978-3-8007-3334-7.
- [22] **F. Assion**, K. Wolff, U. Hilleringmann: Integration of Bottom- and Top-Gate ZnO-Nanoparticle FETs on Glass Substrates. In: *JARA-FIT nanoelectronics days*, Aachen, 4.-7.Oktober; Poster Nr. 4; 2010.
- [23] F. Assion, K. Wolff, U. Hilleringmann: Low-Temperature Integration of Nanoparticulate Zinc Oxide FETs on Glass Substrate. In: Proceedings of the 40th European Solid State Device Research Conference (ESSDERC), Sevilla, Spain, P17, 13.-17. September; 2010; ISBN: 978-84-693-6437-6.

Eingeladene Beiträge

- [24] **F. Assion**, M. Schönhoff and U. Hilleringmann: Hochtemperaturtaugliche TEGs und thermisch gespritzte Titandisilizid-Kontakte. In: 2. VDI-Fachkonferenz Thermische Rekuperation in Fahrzeugen, Stuttgart, 4.-5. März 2015.
- [25] **F. Assion**, M. Schönhoff and U. Hilleringmann: Aufbau- und Verbindungstechnik von Makro- bis Mikro-TEG. In: *VDI-Fachkonferenz Thermische Rekupe-* ration in Fahrzeugen, Nürtingen, 31. März 1. April 2014.
- [26] **F. Assion**, M. Schönhoff and U. Hilleringmann: Workshop: Advanced design and connection technologies. In: *Automotive Thermoelectricity*, Wiesbaden, 2.-4. Dezember 2013.
- [27] **F. Assion** und U. HILLERINGMANN: High-Temperature Thermoelectric Generators for Automotive Applications. In: *Tampere University of Technology*, Department of Electronics, Tampere, Finland, 4. Mai 2012.

Patent

[28] Eingereicht - F. Assion, U. HILLERINGMANN: Verfahren zum Übermitteln von Daten zwischen einem mobilen Gerät und einem Computer; UPB1401DE; 2014.