

---

Thermoelektrische Eigenschaften von  
nanostrukturierten Halbleitern:  
Si/Ge-Quantenpunktkristalle und ZrCoBi/ZrNiSn  
Halb-Heusler Schichtstrukturen

---

Der Fakultät für Physik  
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Juni 2015  
vorgelegte Dissertation von  
**Gregor Fiedler**

Begutachtet von  
Prof. Dr. Peter Kratzer und Prof. Dr. Gerhard H. Fecher

Geprüft am  
30.10.2015



# Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von Germanium Quantenpunktkristallen in Silizium, sowie Heterostrukturen aus ZrCoBi und ZrNiSn Halb-Heusler Materialien. Dazu werden die elektronischen Bandstrukturen wegen der verschiedenen Systemgrößen im ersten Fall mittels der Tight-Binding Methode im zweiten Fall mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Aus den Bandstrukturen werden, basierend auf der semiklassischen Boltzmann-Transporttheorie, die relevanten Größen, wie die Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Seebeckkoeffizient  $S$ , die in die thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  eingehen, ausgerechnet. Für die Quantenpunktkristalle wird für die Bandstruktur ein detailliertes Modell für band- und energieabhängige Streuzeiten  $\tau_n(\epsilon)$  entwickelt und gezeigt, wie die Anwesenheit der Quantenpunkte die Bandstruktur, Streuprozesse und damit auch Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient beeinflusst. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die Wärmeleitfähigkeit durch das Einbringen der Quantenpunkte stark reduziert ist und dieses System einen vielversprechenden Kandidaten für ein n-leitendes Thermoelektrikum darstellt.

Im Falle der ZrCoBi und ZrNiSn Schichtsysteme werden zunächst Bulkeigenschaften beider Materialien bestimmt, da über beide Materialien wenig bekannt ist. Weil ZrCoBi schwer zu synthetisieren ist, gibt es darüber praktisch kaum Untersuchungen. Unter anderem werden Bandstrukturen, Deformationspotentiale und elastische Konstanten berechnet, sowie die Bulkleitfähigkeit und der Seebeckkoeffizient. Weiterhin wird der Einfluss von Defekten im Ni(Co)-Untergitter auf Bandstruktur und mögliche Dotierung untersucht. Für die Heterostrukturen werden dann Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient für verschiedene Schichtdicken und Grenzflächenorientierungen berechnet. Diese lassen sich mit den zuvor berechneten Eigenschaften der Bulkmaterialien vergleichen.

Durch einfache Modelle, basierend auf den Phononspektren der beiden Materialien, wird zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit für die Grenzflächen und Bulkmaterialien abgeschätzt, damit ein Wert für  $ZT$  angegeben werden kann. Um die Wärmeleitfähigkeit für die Heterostruktur zu erhalten, werden Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit und Bulkwärmeleitfähigkeit, genauer gesagt die Widerstände ( $1/\kappa$ ), in einem Modell aus in Reihe geschalteten Widerständen verwendet.



# Abstract

This work deals with the computational investigation of the thermoelectric properties of germanium quantum dot crystals in silicon, as well as heterostructures of ZrCoBi and ZrNiSn half-Heusler materials. For this, the electronic band structures are calculated. In the first case by the tight-binding method and in the second case with the density functional theory. Based on the semiclassical Boltzmann transport theory, the relevant variables, such as conductivity  $\sigma$  and the Seebeck coefficient  $S$ , which enter in the thermoelectric figure of merit  $ZT$ , are calculated from the obtained band structures. For the quantum dot crystals a detailed model for band- an energy dependent scattering times  $\tau_n(\epsilon)$  is developed and shown how the presence of the quantum dots influence the scattering processes and thus conductivity and Seebeck coefficient. It has been experimentally proven, that the thermal conductivity by the introduction of the quantum dots is greatly reduced and this system is a promising candidate for an thermoelectrical application.

In the case of the ZrCoBi and ZrNiSn layer systems, bulk properties are initially determined for both materials, because little is known at least for the ZrCoBi system. Because ZrCoBi is difficult to synthesize, there are only a few studies about it. Band structures, deformation potentials and elastic constants, bulk conductivity and the Seebeck coefficient are calculated. Furthermore, the influence of defects in the Ni(Co) sublattice is examined as it may have an effect on band structure and additional doping. Then conductivity and Seebeck coefficient can be calculated for different layer thicknesses and interface orientations and compared to the properties of the bulk materials mentioned previously.

Simple models based on the phonon spectra of the half-Heuslers are used to estimate the bulk thermal conductivity and the one for the interface between them, so a value for the figure of merit  $ZT$  can be specified. In order to obtain the thermal conductivity of the heterostructure, the thermal resistivities of the bulk and the interfaces are used in a model of series-connected resistors.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2. Theorie</b>	<b>13</b>
2.1. Power Faktor . . . . .	14
2.1.1. Tight-Binding . . . . .	14
2.1.2. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	16
2.1.3. Kohn-Sham Ansatz . . . . .	17
2.1.4. LDA, GGA und PBE . . . . .	18
2.1.5. Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient . . . . .	19
2.1.6. Geschwindigkeit und Streuzzeit . . . . .	21
2.2. Wärmeleitfähigkeit . . . . .	21
2.2.1. Bulkwärmeleitfähigkeit . . . . .	22
2.2.2. Grenzflächenwärmeleitfähigkeit . . . . .	23
2.2.3. Elektronischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit . . . . .	24
<b>3. Si/Ge-Quantenpunkte</b>	<b>25</b>
3.1. Quantenpunktkristalle . . . . .	25
3.2. Relaxation . . . . .	26
3.3. Leitungsbandzustände (Tight-Binding) . . . . .	27
3.4. Lochzustände . . . . .	30
3.5. Matrixelemente der Streuung . . . . .	31
3.6. Streumechanismen . . . . .	32
3.6.1. Akustische Streuung . . . . .	32
3.6.2. Intervalley Streuung . . . . .	33
3.6.3. Streuung an Dotieratomen . . . . .	34
3.7. Transportmodell für den Quantenpunktkristall . . . . .	34
3.7.1. Dotierung . . . . .	35
3.7.2. Streuraten . . . . .	36
3.8. Ergebnisse . . . . .	39
3.8.1. Power Faktor . . . . .	39
3.8.2. Wärmeleitung . . . . .	42

3.8.3.	Vergleich mit Bulk-Silizium . . . . .	43
3.8.4.	Thermoelektrische Gütezahl $ZT$ . . . . .	44
3.8.5.	Diskussion . . . . .	45
<b>4.</b>	<b>Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme</b>	<b>47</b>
4.1.	Einleitung . . . . .	47
4.2.	Bulkeigenschaften . . . . .	49
4.2.1.	Gitterkonstanten . . . . .	49
4.2.2.	Elastische Konstanten . . . . .	50
4.2.3.	Deformationspotentiale . . . . .	52
4.2.4.	Phononen . . . . .	54
4.2.5.	Wärmeleitfähigkeit des Gitters . . . . .	55
4.2.6.	Elektronenbandstruktur . . . . .	56
4.2.7.	Defekte . . . . .	59
4.2.8.	Streuraten . . . . .	76
4.3.	ZrCoBi/ZrNiSn Heterostrukturen . . . . .	79
4.3.1.	Grenzflächen . . . . .	80
4.3.2.	Relaxation der Atompositionen . . . . .	81
4.3.3.	Bandversatz . . . . .	83
4.3.4.	Elektronenbandstruktur . . . . .	84
4.3.5.	Leitfähigkeit, Seebeckkoeffizient und Power Faktor . . . . .	92
4.3.6.	Wärmeleitfähigkeit . . . . .	99
4.4.	Diskussion . . . . .	101
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>109</b>
A.1.	Si/Ge-Schichtsysteme . . . . .	109
A.2.	Ergänzungen zur numerischen Methodik (Tight-Binding) . . . . .	110
A.2.1.	Compressed row storage Matrix Format und Libraries . . . . .	110
A.2.2.	PETSc und SLEPc . . . . .	111
A.2.3.	Lösungsalgorithmen für das Tight-Binding-Programm . . . . .	112
A.2.4.	Spin-Bahn-Kopplung in Si/Ge-Schichtsystemen . . . . .	115
A.3.	Numerische Ergänzungen (DFT) . . . . .	116
A.3.1.	DFT Relaxation: zwei Algorithmen im Vergleich . . . . .	116
A.3.2.	DFT numerische Parameter . . . . .	116
A.4.	Kristallfeldaufspaltung in kubischer Kristallsymmetrie . . . . .	118

# 1. Einleitung

Steigende Energiepreise, der Ausstieg aus der Kernenergie und die Bestrebung zu „grüner“ Energieversorgung begünstigen alternative Methoden zur Energiegewinnung. Neben den großen sauberen Technologien wie Wind-, Wasserkraft und Solartechnik, die davon profitieren, hilft dieser Umstand auch der Thermoelektrik. Thomas Johann Seebeck fand schon im 19. Jahrhundert heraus, dass in einem Stromkreis aus zwei unterschiedlichen Metallen, beim Anlegen eines Temperaturgradienten, eine elektrische Spannung entsteht. Diese beruht auf Diffusionsströmen, die durch das Ungleichgewicht der unterschiedlich angeregten Elektronen an der heißen und kalten Seite entstehen. Dieser Effekt lässt sich ausnutzen, um damit elektrische Energie aus einem bestehenden Temperaturgradienten zu gewinnen. Ein thermoelektrischer Generator besteht in der Regel aus zwei Schenkeln, einer p- und einer n-dotiert, die zwischen einem heißen und kalten Wärmereservoir liegen und elektrisch in Reihe geschaltet sind. Durch den geringen Abstand zwischen den Wärmereservoirs ist der Temperaturgradient begrenzt, was wiederum die Seebeckspannung limitiert. Deshalb werden viele dieser Schenkel in Reihe geschaltet um eine genügend große Spannung erzeugen zu können. Das Ziel ist möglichst effiziente und billige n- und p-dotierte Materialien für die einzelnen Bauteile zu finden.

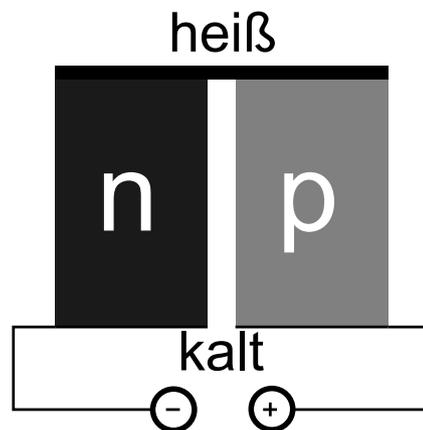


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Generators.

Abwärme, die ungenutzt in die Umwelt abgeleitet wird, gibt es genug. Man denke nur an die Millionen Automobile bis hin zu den Hochöfen der Stahlindustrie. Man ist daran interessiert diese momentan verlorene Energie in nutzbare Elektrizität umzuwandeln. Die Technik ist

## 1. Einleitung

nicht neu, erste Anwendungen stammen aus den 50er Jahren, jedoch war sie bisher immer auf Spezialanwendungen beschränkt und ihr Wirkungsgrad gering. Zu den Anwendungen zählten Kühlung von Elektronik (Verwendung als Peltierelement) oder die Stromgewinnung im Weltall mit Radionuklidbatterien [1]. Zu den klassischen Materialien, die für den Bau von thermoelektrischen Generatoren verwendet wurden, zählen zum Beispiel Telluride [2] und Silizium/Germanium Legierungen [3]. Für die Anwendung im großen Stil haben beide mit unterschiedlichen Problemen zu kämpfen. Nicht nur, dass der Temperaturbereich, bei dem die Materialien ihr Maximum im Wirkungsgrad zeigen, unterschiedlich ist, sondern die Menge des verfügbaren Tellurs ist so stark begrenzt, dass die großindustrielle Produktion kaum möglich erscheint. Die Herstellung über gepresstes Pulver [4] oder durch „Ball milling“, eine Technik bei der Pulver durch den Einsatz von schweren Kugeln zusammengemischt und so die Korngrößen des Pulvers reduziert werden, hat den Nachteil, dass die Bedingungen und die Reinheit schwer zu kontrollieren sind. Die Verarbeitung unter normaler Atmosphäre birgt zusätzlich die Möglichkeit ungewollter Oxidation. Soll die Thermoelektrik aus ihrem Nischendasein heraustreten, müssen gut kontrollierbare, billige Materialien gefunden werden, die gleichzeitig den neuen Umweltstandards gerecht werden. Die Fortschritte bei der Herstellungstechnik, vor allem auf der Nanoskala, erlaubt zusätzlich eine Nanostrukturierung [5], die die thermoelektrischen Eigenschaften noch verbessern kann. Ein wichtiges Konzept in diesem Zusammenhang ist „phonon glass - electron crystal“ [6]. Eine Nanostrukturierung soll das Phononensystem möglichst stark stören, die Streurate der Phononen erhöhen und damit den Wärmetransport über das Gitter möglichst stark unterdrücken. Im Gegensatz dazu sollen, für die Elektronen, die Kristalleigenschaften erhalten bleiben. Das bedeutet, dass eine Bandstruktur existiert, wobei die Leitfähigkeit und der Seebeckkoeffizient möglichst erhalten bleiben.

Eine Modellierung dieser komplexen thermoelektrischen Materialien birgt einige Vorteile. Die heute verfügbare Computertechnik macht umfangreiche Rechnungen möglich, dass schon bevor ein Experiment aufgebaut ist, Prognosen und Anregungen für den Experimentator gemacht werden können. Weiterhin lassen sich verschiedenste Kombinationen vergleichsweise schnell systematisch untersuchen.

Diese Arbeit befasst sich mit den thermoelektrischen Eigenschaften in zwei verschiedenen nanostrukturierten Systemen. Das erste sind Germanium Quantenpunktkristalle in Silizium und das zweite Halb-Heusler Heterostrukturen. Das erste Kapitel beschreibt die verwendeten Modelle, mit denen die Eigenschaften der Systeme berechnet werden. Das zweite widmet sich Quantenpunktkristallen aus Germanium Quantenpunkten in Silizium, wie sie von Grützmaier *et al.* [7], in erstaunlicher Präzision mittels von Lithographie unterstützter Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurden. Die von Pernot *et al.* [8] hergestellten und vermessenen selbstorganisierten Quantenpunktkristalle weisen eine beachtliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Schichten auf, die deutlich unter der einer ungeordneten Legierung aus Silizium und Germanium liegt. Für eben dieses Quantenpunktsystem schließt sich

nun die Frage an, in wie weit die elektrischen Eigenschaften durch die Nanostrukturierung beeinflusst werden. Können Seebeckkoeffizient und Leitfähigkeit in der Nanostrukturierung erhalten oder sogar verbessert werden? Um diese Frage zu beantworten wird ein atomistisches Modellsystem aus reinen Ge Quantenpunkten in perfekter Periodizität verwendet. Die Atompositionen werden relaxiert, um eine realistische Materialverspannung, die durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Si und Ge entsteht, zu modellieren. Ein atomistisches Modell für eine realistische Struktur führt zu sehr großen Superzellen. Um mit der auftretenden Atomzahl umgehen zu können, wird ein Computerressourcen sparendes Tight-Binding Modell zur Berechnung der elektronischen Struktur verwendet. Für diese wird, basierend auf Vorarbeiten von D.K. Ferry [9, 10, 11], ein detailliertes Modell für die Streuprozesse zwischen Elektronen und Phononen erarbeitet. Mit diesem lässt sich die fehlende Relaxationszeit  $\tau(\epsilon)$  der Relaxationszeitnäherung der semiklassischen Boltzmann Transporttheorie [12], mit der die elektrischen Transportgrößen berechnet werden, bestimmen. Mit den berechneten Seebeckkoeffizienten und Leitfähigkeiten für verschiedene Dotierungen lässt sich dann mit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  (Definition in Kap. 1) angeben. Mit diesem Modell komme ich zu der Voraussage, dass dieses System einen sehr hohen Wert für hoch n-dotierte Proben besitzt, der den für Si/Ge-Legierungen bei weitem übersteigt.

Das dritte Kapitel handelt von einer einfacheren Nanostrukturierung in einer komplexeren Materialklasse. Hier werden Heteroschichten aus Halb-Heusler [13] Materialien untersucht. Diese Materialklasse gilt als vielversprechend. Eine Verbindung aus dieser Klasse besteht aus drei Elementen und daher sind Kombinationsmöglichkeiten sehr vielfältig. Für die Thermoelektrik eignen sich besonders halbleitende Verbindungen. Zwei die auch im Rahmen der Thermoelektrik schon detailliert untersucht wurden, sind TiNiSn [14, 15] und HfNiSn [16]. Sie haben ähnliche elektronische Eigenschaften, da lediglich das Ti durch Hf ersetzt wird, das aber aus der gleichen Gruppe des Periodensystems stammt und somit die Valenzelektronenkonfiguration die gleiche ist. Die Kombination beider Materialien führt, durch das Einbringen des schwereren Hafniums, zu einer reduzierten Wärmeleitfähigkeit [17]. Dieses System hat wieder das Problem, dass Hafnium eine teure Komponente ist. Um dies zu umgehen, schlage ich in dieser Dissertation vor, andere Halb-Heusler, die die gleiche Valenzelektronenzahl besitzen, wie eine Kombination aus ZrNiSn und ZrCoBi zu verwenden. Kobalt besitzt ein Elektron weniger als Ni dafür Bismut eines mehr als Zinn. Da beide zusätzlich noch eine ähnliche Gitterkonstante aufweisen (ca. 1.5% Unterschied der Gitterkonstanten), ist eine Nanostrukturierung aus beiden Materialien, durch Wachstum mit Molekularstrahlepitaxie, möglich. Durch diese Materialkombination kann das schwerere Bismut anstatt des Hafniums verwendet werden, was die Wärmeleitfähigkeit einer Heterostruktur weiter absenken kann. Zunächst werden die Bulkmaterialien ZrCoBi und ZrNiSn untersucht. Mit der Dichtefunktionaltheorie lassen sich neben den elastischen Konstanten und Deformationspotentialen auch, aus der Bandstruktur

## 1. Einleitung

mittels der Boltzmann Transporttheorie [12], wieder Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient berechnen. Über die Elektron-Phonon-Kopplung ist in diesen Materialien wenig bekannt, daher wird versucht, allein über akustische Streuung einen Wert für die Streuzeit  $\tau$  zu erhalten. Aus den Phononenspektren, die mit der Dichtefunktional Störungstheorie (DFPT) [18] berechnet werden, erhält man mit geeigneten Modellen [19, 20] die Wärmeleitfähigkeit für das Bulkmaterial und für die Grenzflächen der Heterostruktur. Mit einem Modell in Reihe geschalteter Widerstände lässt sich dann eine Wärmeleitfähigkeit für die ganze Heterostruktur angeben. Letztendlich kann wieder eine Abschätzung von  $ZT$  durchgeführt werden. Zusätzlich wird der Einfluss einiger Defekttypen des Ni(Co) Untergitters auf die elektrischen Eigenschaften der Bulkmaterialien untersucht.

## 2. Theorie

Generell soll beim Bau eines Generators, das betrifft auch einen thermoelektrischen, der Wirkungsgrad  $\eta$  möglichst groß sein. Dieser ist definiert durch den Quotienten aus gewonnener Nutzenergie und zugeführter Wärme. Letztere wird einem heißen Reservoir mit der Temperatur  $T_H$  entnommen und einem kalten mit der Temperatur  $T_C$  zugeführt. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich, dass der Wirkungsgrad durch den Carnot-Wirkungsgrad beschränkt ist. Für den eines thermoelektrischen Generators lassen sich noch engere Grenzen [21] herleiten, die durch folgenden Ausdruck gegeben sind:

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{avg}}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{avg}}} + T_C/T_H} \quad (2.1)$$

Die einzige Materialabhängigkeit des Wirkungsgrades steckt in  $Z$ . Damit ist die dimensionslose Gütezahl  $ZT$  (engl. figure of merit) die maßgebliche Kenngröße für thermoelektrische Materialien:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_{el} + \kappa_{phon}} T. \quad (2.2)$$

Der Zähler repräsentiert das elektronische System mit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und dem Seebeckkoeffizienten  $S$ . Der Nenner enthält die Wärmeleitfähigkeit, aufgespalten in den phononischen und den elektrischen Anteil. Der Bruch allein hat noch die Dimension  $1/K$ , daher wird er mit der Temperatur  $T$  multipliziert, um auch diese Abhängigkeit zu entfernen. Die Definition der Gütezahl impliziert bereits positive Eigenschaften für ein thermoelektrisches Material: Hohe Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient bei möglichst niedriger Wärmeleitfähigkeit über Phononen und auch Elektronen. Wobei der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit an die Leitfähigkeit gekoppelt ist und bei Erhöhung der Leitfähigkeit zwangsläufig mit erhöht wird.

Zähler und Nenner werden nun getrennt behandelt und es folgt als erstes das elektronischen System.

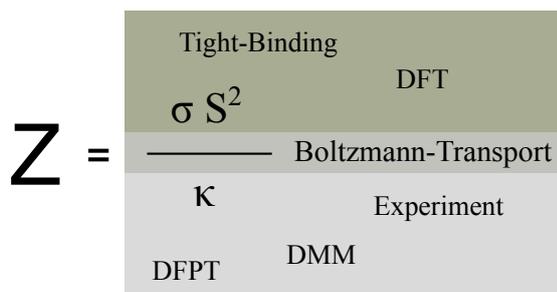


Abbildung 2.1.: Verwendete Methoden für die Bestandteile vom  $Z$

## 2.1. Power Faktor

Der Power Faktor bildet den Zähler der Gütezahl und ist das Produkt aus Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient zum Quadrat. Beide Größen lassen sich über die elektronische Bandstruktur berechnen. Welche Methode zur Berechnung der Bandstruktur verwendet wird, hängt vom System ab. Da atomistische Modelle als Grundlage dienen sollen, stellen komplexere Nanostrukturierungen ein Problem dar. Um einen Quantenpunktkristall zu modellieren, benötigt man mindestens einen Quantenpunkt in einer Superzelle mit periodischen Randbedingungen. Damit dieser auch eine realistische Größe erreicht, kann die Superzelle zwischen zehntausend und hunderttausend Atome enthalten. Bei dieser Größe muss man auf Computerressourcen sparende Modelle zurückgreifen, wie das **Tight-Binding** Modell. Heteroschichten, vor allem wenn es sich um dünne Schichten handelt, lassen sich schon durch relativ kleine Superzellen darstellen. Durch die periodischen Randbedingungen sind sie unendlich ausgedehnt, daher genügt es meistens in Schichtrichtung nur eine Gitterkonstante des Materials zu modellieren während man senkrecht dazu die komplette Doppelschicht mitnehmen muss. Die periodische Randbedingung in dieser Richtung erzeugt so die unendliche Heterostruktur. Da diese Superzellen auch bei ternären Materialien wie ZrCoBi und ZrNiSn in der Regel unter 100 Atome enthalten, ist hier die Anwendung der **Dichtefunktionaltheorie** möglich. Der Vorteil ist, da es sich um eine *ab initio* Methode handelt, dass keine empirischen Parameter benötigt werden, während das Tight-Binding nicht ohne auskommt. Weitere Vor- und Nachteile werden in den jeweiligen Abschnitten zu den beiden Methoden besprochen.

### 2.1.1. Tight-Binding

Tight-Binding Programme sind meistens an das System angepasst, das sie behandeln sollen. In diesem Fall sind das Silizium und Germanium. Daher galt es eigenes Programm entwickeln. Wie schon erwähnt soll das Tight-Binding Modell sehr viele Atome bzw. Elektronen behandeln und dabei ressourcensparend vorgehen, so dass die Rechnungen keine Spezialhard-

were benötigen und in endlicher Zeit zu einem Ergebnis kommen. Die erste Näherung sind die eingefrorenen kernnahen Elektronen. Da nur die äußerste Schale der Elektronen an den Bindungen zwischen den Atomen beteiligt ist, werden die inneren Elektronen vernachlässigt. Für die verwendeten Materialien muss also nur eine Basis von vier Orbitalen angenommen werden, ein  $s$ -Orbital und drei  $p$ -Orbitale. Die Wellenfunktion ergibt sich dann aus der Blochsumme über alle Atompositionen  $\mathbf{R}$  und Orbitale  $\alpha$ :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha, \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi_{\alpha i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Dank des Löwdin-Theorems [22] kann man annehmen, dass die Basisfunktionen orthogonal zueinander sind.

Die Information über das elektronische System steckt nun in der Hamilton-Matrix. Deren Einträge bestehen im einfachsten Fall aus den Matrixelementen zwischen zwei Blochsummen und einem von den beteiligten Orbitaltypen abhängigen, hier nicht näher bestimmten, Operator  $\hat{H}_{ab}$ :

$$H_{ij,ab} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int d^3\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \hat{H}_{ab} \phi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.4)$$

Eine der wichtigsten Näherungen des Tight-Binding Modells betrifft den Integralteil in Gl. 2.4. Da dieser aufwendig zu berechnen ist wird er als eine orbital- und elementspezifische Konstante angenommen [23]. Es gibt verschiedene Konventionen, hier wird ein Parametersatz verwendet, der erste und zweite Nachbarn einschließt, möglich wären auch nur erste Nachbarn oder dritte und mehr. Diese Parameter werden mit einer bereits bekannten Bandstruktur für Si und Ge gefittet, dass genau die experimentelle Bandstruktur reproduziert wird. Die Werte haben keine direkte physikalische Bedeutung. Die Vorteile liegen klar auf der Hand: Zum einen spart man sich die numerische Auswertung des Integralteils und zum anderen reduziert man die Einträge in der Hamilton-Matrix, in dem man die Anzahl der Nachbarn einschränkt. Die Matrix ist hermitisch, was den Speicheraufwand noch einmal reduziert, da man das untere Dreieck durch Berechnung des komplex konjugierten aus dem oberen erhält. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die Bandlücke in den Parametern verarbeitet ist. So wird immer die korrekte experimentelle reproduziert. Für einen perfekten reinen Kristall ist dies schon ausreichend. Da aber eine Kombination aus Si und Ge untersucht werden soll, müssen noch zwei Probleme gelöst werden. Erstens: Die Parametersätze, die verwendet werden, stammen von Grosso und Piermarocchi [24] und behandeln jeweils nur reines Germanium und Silizium. Für die Bindungen zwischen den beiden Elementen gibt es keine Parameter. Als Lösung verwende ich den Mittelwert aus dem Wert von Silizium und Germanium. Dies ist solange vertretbar, wie keine „künstlichen“ Zustände erzeugt werden bzw. mögliche Grenzflächenzustände am Übergang von Silizium und Germanium falsch dargestellt werden. Wie man am Vergleich

## 2. Theorie

zwischen DFT und Tight-Binding anhand einer Silizium/Germanium Heterostruktur in Kapitel A.1 sehen kann.

Durch die Kombination der beiden Elemente auf dem Siliziumsubstrat kommt es durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten zu einer mechanischen Verspannung. Diese wird sich teilweise durch eine Relaxation der Atompositionen abbauen. Dies führt aber dazu, dass die Bindungswinkel und Längen beeinflusst werden. Um dies im Modell einzubeziehen, erhalten die Matrixelemente einen zusätzlichen Faktor, der die relative Bindungslängenänderung mit einem Potenzgesetz versieht:

$$\left(\frac{d}{d_0}\right)^\beta \quad (2.5)$$

Dabei ist  $d_0$  die ideale und  $d$  die verzerrte Bindungslänge. Der Exponent  $\beta$  hängt wieder von den beteiligten Orbitaltypen ab. Grosso und Piermarocchi [24] geben auch diese für reines Silizium und Germanium an. Für eine Si-Ge-Bindung werden wieder die Mittelwerte verwendet. Zur Beschreibung der Winkelabhängigkeit werden die  $p$ -Orbitale, die nicht kugelsymmetrisch sind, in einen senkrechten und parallelen Anteil bezüglich der Bindungsachse zerlegt. Die Mischung der Anteile erfolgt über eine Cosinunsfunktion der Richtungsabweichung.

Verwendet man zweite Nachbarn tritt ein weiteres Problem auf. Der erste Nachbar zwischen dem Ausgangsatom und dem zweiten kann sich auf die Bindungsachse schieben. Diese Situation erfordert einen weiteren Korrekturfaktor, der von Santoprete [25] diskutiert wird.

Mit allen diesen Erweiterungen ist die Hamilton-Matrix vollständig an das vorliegende System angepasst. Um die Bandstruktur zu erhalten, muss man nur noch das Eigenwertproblem

$$(H_{\text{TB}} - \epsilon(\mathbf{k}))\Psi(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.6)$$

lösen. Dazu wurden verschiedene iterative Lösungsverfahren implementiert, die in Kap. A.2.3 behandelt werden.

### 2.1.2. Dichtefunktionaltheorie

Für die Berechnung der Heterostrukturen aus ZrCoBi und ZrNiSn fiel die Wahl auf die Dichtefunktionaltheorie. Zum einen weil die Superzellen deutlich weniger Atome beinhalten, zum anderen weil es keine Parametersätze für ein Tight-Binding Modell gibt, die ein Material aus genau diesen drei Elementen beschreiben. Weiterhin wäre eine neue Implementierung eines Tight-Binding Programms notwendig gewesen, da  $d$ -Elektronen bisher nicht unterstützt werden.

Hohenberg und Kohn legten mit ihrer Arbeit und den nach ihnen benannten Theoremen [26] den Grundstein für die moderne Dichtefunktionaltheorie. Ziel war es eine exakte Theorie für Vielteilchensysteme aufzustellen. Die Aussagen der Theoreme sind allgemeingültig für wechselwirkende Teilchen in einem externen Potential. In der Festkörperphysik sind diese in der Regel die Elektronen im Potential der Kerne. Das erste Theorem besagt, dass es einen Grundzustand gibt, dessen Teilchendichte  $n_0(r)$  das externe Potential eindeutig bestimmt. Weiterhin sind mit der Grundzustandsdichte auch alle anderen Systemeigenschaften festgelegt, solange der Hamiltonoperator vollständig bestimmt ist. Das zweite Theorem sagt aus, dass ein Funktional  $E[n]$  der Dichte existiert, dessen globales Minimum für die Grundzustandsdichte  $n_0(r)$  erreicht wird. Der zugehörige Hamiltonoperator für ein Vielteilchensystem ist:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.7)$$

Das Energiefunktional  $E[n]$  setzt sich aus kinetischer Energie, Wechselwirkungsenergie der Elektronen und der Wechselwirkung von  $n(r)$  mit dem externen Potential zusammen

$$E_{\text{HK}} = T[n] + E_{e-e}[n] + \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}}, \quad (2.8)$$

wobei  $E_{\text{II}}$  die Wechselwirkung der Kerne ist.

### 2.1.3. Kohn-Sham Ansatz

Mit dem Kohn-Sham Ansatz[27] wurde die DFT praktikabel. Dabei wird zur Lösung das Vielteilchensystem durch ein anderes, leichter zu lösendes System aus nicht wechselwirkenden Teilchen ersetzt. Dieses wird dann durch den Hamiltonoperator (Atomare Einheiten)

$$\hat{H}_{\text{aux}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

beschrieben. Die Hohenberg-Kohn Gleichung für die Energie muss unter dem Kohn-Sham Ansatz umgeschrieben werden in

$$E_{\text{KS}}[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}} + E_{\text{II}} + E_{\text{xc}}[n]. \quad (2.10)$$

Für den Grundzustand muss dann die Dichte des vereinfachten Systems die gleiche Dichte wie die des Vielteilchensystems sein. Vergleicht man die Hohenberg-Kohn Gleichung mit der aus dem Kohn-Sham Ansatz, gilt für das  $E_{\text{xc}}[n]$ :

$$E_{\text{xc}}[n] = \langle T \rangle - T_s[n] + \langle V_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[n] \quad (2.11)$$

## 2. Theorie

Das Austauschkorrelationsfunktional ist also die Differenz der exakten kinetischen und der kinetischen Energie des Hilfssystems sowie die der internen Wechselwirkungsenergie mit der Hartree-Energie. Für die Coulombwechselwirkung ist die Hartree-Energie gegeben durch:

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.12)$$

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}} - \epsilon_j \right) \varphi_j = 0 \quad (2.13)$$

liefert die Energieeigenwerte  $\epsilon_j$  der Bandstruktur. Dazu wird die Brillouin-Zone mit einem diskreten Gitter im  $k$ -Raum ausgerastert. Die Anforderungen an dieses Gitter sind Systemabhängig. Metalle benötigen meist mehr Punkte als Halbleiter um die Fermifläche ausreichend gut zu erfassen. Symmetrien können die Anzahl der benötigten  $k$ -Punkte noch einmal Reduzieren. Abhängig von der Kristallsymmetrie ist das Volumen der irreduziblen Brillouin-Zone unterschiedlich groß.

Eine exakte Formulierung für das Austauschkorrelationsfunktional ist leider nicht bekannt, daher muss man sich mit Näherungen behelfen.

### 2.1.4. LDA, GGA und PBE

Die „local density approximation“ (LDA) nimmt an, dass die Austausch- und Korrelationsenergie nur von der Elektronendichte am Ort  $\mathbf{r}$  abhängt:

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.14)$$

Der Definition nach ist diese Näherung gut für homogene Systeme, bei denen die Dichte  $n(\mathbf{r})$  wenig schwankt. Für Systeme, bei denen dies nicht gewährleistet ist, weil es sich zum Beispiel um Metalle mit stark lokalisierten  $d$ -Orbitalen handelt, kann es zu Problemen führen. Eine Verbesserung stellt die GGA dar.

Die Abkürzung steht für „generalized-gradient approximation“, was impliziert, dass das Austauschkorrelationsfunktional nicht nur von der Dichte abhängt, sondern auch vom Gradienten der Dichte.

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}(n(r), |\nabla n(r)|) \quad (2.15)$$

Eine Umsetzung dieses Konzepts ist das PBE Funktional [28]. Dabei wird  $E_{xc}[n]$  aufgespalten in

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (2.16)$$

Die einzelnen Summanden gestalten sich wie folgt:

$$E_x^{\text{PBE}} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_x(n(\mathbf{r})) F_x(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \quad (2.17)$$

$$E_c^{\text{PBE}} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_c(n(\mathbf{r})) F_c(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \quad (2.18)$$

Die dimensionslosen Faktoren  $F_x$  und  $F_c$ , die zusätzlich vom Gradienten der Dichte abhängen, bilden nun den Unterschied zur LDA. Ihre Parametrisierung macht den Unterschied zu anderen GGA Funktionalen aus, wobei die Konstruktion von  $F_c$  auf PW91-GGA [29] basiert. Die genaue Parametrisierung ist in Ref. [28] nachzulesen.

Des Weiteren werden „ultrasofte“ Pseudopotentiale [30] (USPP) zur Beschreibung der Elemente verwendet. Außer im Fall von Bismut: Da dafür kein USPP in der Datenbank verfügbar ist, musste auf ein normerhaltendes Pseudopotential zurückgegriffen werden. Das Mischen der Pseudopotentialtypen ist möglich, solange man darauf achtet, dass die Cutoff-Energien bei normerhaltenden Pseudopotentialen größer sind als bei den USPP. Die Cutoff-Energien legen fest, bis zu welcher Energie ebene Wellen in der Basis berücksichtigt werden. Je niedriger der Cutoff ist, desto ungenauer, aber auch schneller laufen die Berechnungen.

### 2.1.5. Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient

Aus den Bandstrukturen sollen nun Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient berechnet werden. Basierend auf der semiklassischen Boltzmann-Gleichung erhält man für die Nicht-Gleichgewichts-Verteilungsfunktion mit elektrischem Feld und Temperaturgradient, aber ohne Magnetfeld [12]:

$$g(\mathbf{k}) = g^0(k) + \mathbf{v}(k) \tau(\epsilon(\mathbf{k})) \left[ -e\mathbf{E} - \frac{\epsilon(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T \right] \quad (2.19)$$

Die Stromdichte ist durch

$$\mathbf{j} = -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) \quad (2.20)$$

gegeben. Die beiden von außen anliegenden Größen sind das elektrische Feld und der Temperaturgradient. Die Stromdichte lässt sich auch als

$$\mathbf{j} = \mathbf{L}^0 \mathbf{E} + \mathbf{L}^1 \nabla T \quad (2.21)$$

schreiben, wobei sich die Leitfähigkeit für ein Band  $n$  aus dem Vorfaktor vom elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  ergibt:

$$\sigma_n = \mathbf{L}^0 = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\partial f_\mu}{\partial \epsilon} \mathbf{v}^2(\mathbf{k}) \tau(\epsilon(\mathbf{k})) \quad (2.22)$$

## 2. Theorie

Die Gesamtleitfähigkeit ergibt sich aus der Summe über alle Bänder

$$\sigma = \sum_n \sigma_n. \quad (2.23)$$

Der Seebeckkoeffizient ist das Verhältnis aus beiden Vorfaktoren

$$S = \frac{\mathbf{L}^1}{\mathbf{L}^0}. \quad (2.24)$$

Aus Gleichung 2.19 lässt sich der Beitrag vom Temperaturgradienten ablesen:

$$\mathbf{L}^1 = e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\partial f_\mu}{\partial \epsilon} \mathbf{v}^2(\mathbf{k}) \tau(\epsilon(\mathbf{k})) \frac{e(\mathbf{k}) - \mu}{T} \quad (2.25)$$

Diese Integralgleichungen werden in beiden Fällen unterschiedlich gelöst.

1. Im Fall der ZrCoBi/ZrNiSn-Heteroschichten erhält man aus der DFT Rechnung die Bandstruktur bzw. Energieeigenwerte für die komplette Brillouin-Zone, allerdings auf einem Gitter mit wenigen Stützpunkten. Es wird das Boltztrap Programm [31] verwendet um zwischen den k-Punkten der DFT Rechnung zu interpolieren und die Integrale auszuwerten. Dabei bleibt die Streuzzeit  $\tau$  als Parameter offen.
2. Trotz der Effizienz des Tight-Binding Codes brauchen die vielen Einzelrechnungen, die iterativen Lösungsverfahren können nur jeweils einen Eigenwert berechnen, viel Zeit. Wie sich herausstellt lässt sich die Bandstruktur bei den Si/Ge-Quantenpunkten in einzelne parabolische Bänder und ein Kontinuum unterteilen. Es genügt in diesem Fall eine Richtung im k-Raum zu berechnen und die effektive Masse der parabolischen Bänder zu bestimmen. Damit wird die k-Integration indirekt über die effektive Masse ausgeführt.

Für die L Integrale erhält man im Si/Ge-System:

$$\mathfrak{L}^\gamma = \int_0^\infty d\epsilon \left( -\frac{df_\mu}{d\epsilon} \right) (\epsilon - \mu)^\gamma \left( \sum_n \rho_n(\epsilon) \tau_n(\epsilon) \mathbf{v}_n^2(\epsilon) \right) \quad (2.26)$$

Der Exponent  $\gamma$  ist, wie schon zuvor, entweder 0 oder 1 und  $\rho_n(\epsilon)$  nun die vom Band abhängige Zustandsdichte (DOS). In dieser Notation wurden die Vorfaktoren abgespalten, um für beide Exponenten  $\gamma$  eine allgemeine Beschreibung zu finden. Weiterhin wurde die Integration über  $\mathbf{k}$  mit Hilfe der  $\delta$ -Funktion

$$F(\epsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^2} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k}) \dots) \quad (2.27)$$

in ein Integral über  $\epsilon$  umgewandelt. Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient lauten dann:

$$\sigma = e^2 \mathcal{L}^0 \quad (2.28)$$

$$S = -\frac{1}{eT} \frac{\mathcal{L}^1}{\mathcal{L}^0} \quad (2.29)$$

$$(2.30)$$

### 2.1.6. Geschwindigkeit und Streuzeit

Bisher wurde die Geschwindigkeit nicht definiert. Im Allgemeinen Fall ist sie

$$\mathbf{v}(n, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{n, \mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \quad (2.31)$$

für jedes Band  $n$  an jedem  $\mathbf{k}$ -Punkt. Liegen aber parabolische Bänder vor, hängt die Geschwindigkeit nur noch von der Energie und der effektiven Masse ab.

Der letzte unbestimmte Parameter des Power Faktors ist die Streuzeit  $\tau$ . Für die Streuprozesse in den zu untersuchenden Halb-Heuslern ist wenig bekannt. Daher wird versucht ein Modell für akustische Elektron-Phonon-Streuung zu verwenden, das an geeigneter Stelle in Kapitel 4.2.8 genauer erläutert wird.

Die Streuprozesse in Silizium sind schon gut verstanden und man kann auf Vorarbeiten von D.K. Ferry [9, 10, 11] zurückgreifen. Da hier die Bänder einzeln modelliert werden, werden die Streuzeiten temperatur-, energie-, band-, und streuprozessabhängig behandelt. Die genaue Betrachtung der auftretenden Streuprozesse erfolgt in Kap. 3.7.

Allgemein erhält man die Streuzeit zwischen zwei Zuständen aus Fermi's goldener Regel

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k}, \mathbf{k}')} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | H_s | \mathbf{k}' \rangle|^2 \varrho(\mathbf{k}'), \quad (2.32)$$

bei der nur die Zustandsdichte  $\varrho(\mathbf{k}')$  des Zielzustands  $\mathbf{k}'$  eingeht und das Matrixelement des zugehörigen Streuoperators  $H_s$ .

## 2.2. Wärmeleitfähigkeit

Da der Zähler von  $ZT$  vollständig bestimmt ist, wende ich mich nun dem Nenner, der Wärmeleitfähigkeit zu. Um diese zu berechnen, benötigt man Kenntnis über die Phononen des Materials. Im Si/Ge-System ist dies schon das Problem. Will man den atomistischen Ansatz weiter verfolgen müsste man Molekulardynamiksimulationen durchführen, da die Systemgröße für andere Methoden viel zu groß ist. Aus mangelnder Erfahrung in diesem Bereich, wird in diesem Fall die experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit [8] für genau dieses Quantenpunktkristall-System verwendet.

## 2. Theorie

Glücklicherweise lassen sich die Phononen bei den Halb-Heusler Schichten über die Dichtefunktional Störungstheorie (DFPT) [18] berechnen.

Diese basiert hauptsächlich auf der Trennung des Vibrationssystems der Kerne und dem Elektronensystem durch die Born Oppenheimer Näherung[32].

Die Kraft, die auf einen Kern wirkt und im ungestörten Grundzustand verschwindet, ist definiert als:

$$\mathbf{F}_I = \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (2.33)$$

Dabei ist  $E(\mathbf{R})$  die Grundzustandsenergie des Elektronensystems innerhalb des Potentials der geladenen Kerne. Die Phononfrequenzen  $\omega$  berechnen sich nun aus den Eigenwerten der Hessematrix der Born Oppenheimer Energie  $E(\mathbf{R})$  und skalieren mit den Massen der Kerne  $M_I$  und  $M_J$ :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \omega^2 \right| = 0 \quad (2.34)$$

### 2.2.1. Bulkwärmeleitfähigkeit

Bei der Bulkwärmeleitfähigkeit geht man auch wieder von der Relaxationszeit-Näherung aus. In dieser ist erstere definiert als

$$\kappa_{\text{bulk}} = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} v_{\mathbf{q},s}^2 \tau_{\mathbf{q},s} \frac{\partial N(\omega_{\mathbf{q},s})}{\partial T}. \quad (2.35)$$

Jedes Phonon transportiert die Energie  $\hbar\omega$  mit einer aus dem Phononenspektrum ermittelten Geschwindigkeit  $v$  durch das Material. Diese Phononen werden auf ihrem Weg nach einer bestimmten (Relaxations-)Zeit  $\tau_{\text{ph}}$  an anderen Phononen gestreut,  $N(\omega_{\mathbf{q},s})$  ist die Bose-Einstein Verteilung und  $V$  das Kristallvolumen. Hierbei ist wieder die kristallographische Richtung wichtig. Die [110]-Richtung bietet technisch einige Vorteile, daher wird die Wärmeleitfähigkeit für diese berechnet. Um diese zu erhalten müssen alle Phononenzweige über alle  $\mathbf{q}$  Vektoren, dem Phononenimpuls, integriert werden. Die Phononen, die senkrecht zur Transportrichtung laufen, tragen nichts zum Wärmetransport bei. Alle anderen, die einen vektoriellen Anteil in die Transportrichtung besitzen, werden wie folgt behandelt: Das Phononenspektrum wird als isotrop angenommen, genau so wie es in Transportrichtung beschaffen ist. Die nun schräg zur Transportrichtung verlaufenden Phononen tragen jeweils den Cosinus des Winkels zur Transportrichtung bei. Damit kann die Integration über alle Moden auf einen Halbraum beschränkt werden, denn es sind die Phononen von Bedeutung, die sich mit positiver Gruppengeschwindigkeit in Transportrichtung bewegen. Es gibt aber auch Bereiche im Phononenspektrum, die eine negative Gruppengeschwindigkeit aufweisen, zum Beispiel die unteren Äste am

Zonenrand siehe Abb. 4.2. Durch die Annahme der Isotropie sind in der entgegengesetzten Richtung im  $q$ -Raum genau die gleichen Phononen, die dann eine positive Gruppengeschwindigkeit in die gesuchte Richtung haben. Die Reduktion auf den Halbraum ist also durchaus gerechtfertigt. Das Integral lässt sich so auf ein eindimensionales reduzieren, bei dem im Integranden die Gruppengeschwindigkeit quadratisch eingeht.

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \int_{q(\omega)} \hbar\omega q^2(\omega) \frac{\partial N(\omega, T)}{\partial T} v(q(\omega))^2 \tau_{\text{ph}}(q(\omega)) dq \quad (2.36)$$

Der Vorfaktor der Gleichung entspricht der bereits ausgeführten Winkelintegration. Durch die berechneten Phononenspektren sind nun alle Größen unter Angabe einer Temperatur festgelegt, bis auf die Streuzeit  $\tau(q)$ . Die Gruppengeschwindigkeit erhält man aus  $v = d\omega/dq$ .

J. Shiomi, K. Esfarjani und G. Chen [19] finden, durch eine Analyse der frequenz aufgelösten Relaxationszeiten für LA, TA und optische Phononen, dass

$$\tau_{\text{ph}}(\omega) = \frac{A_0}{\omega^2 T} \quad (2.37)$$

eine gute Approximation für die Relaxationszeit ist. Hierbei ergibt sich  $A_0$  aus einem Fit aller dieser Daten und hat den Wert  $10^{18}$  K/s [19].

### 2.2.2. Grenzflächenwärmeleitfähigkeit

Für den Grenzflächenwiderstand kann man das gleiche Konzept verwenden. Allerdings muss der Term  $v\tau_{\text{ph}}$ , der für die Streuung im Bulkmaterial verantwortlich ist, durch einen ersetzt werden, der die Physik an der Grenzfläche beschreibt. Dazu wird ein „diffuse mismatch model“ (DMM) [20] verwendet, das einen frequenzabhängigen Transmissionkoeffizienten  $\zeta(\omega)$  enthält, und auch optische Phononen berücksichtigt.

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \int_{q(\omega)} \hbar\omega q^2(\omega) \frac{\partial N(\omega, T)}{\partial T} v(q(\omega)) \zeta(\omega) dq \quad (2.38)$$

Der Wert von  $\zeta$  hängt davon ab, wie viele Zustände im zweiten Material für eine Frequenz  $\omega$  existieren und wie stark der  $q$ -Wert von dem des zu transmittierenden Phonons abweicht. Gibt es im zweiten Material keine passenden Zielzustände, ist  $\zeta = 0$ , gibt es ähnlich viele Zielzustände wie Ausgangszustände, ist  $\zeta \approx 0.5$ .

$$\zeta(\omega) = \frac{\sum_m q_{m,2}^2(\omega)}{\sum_m q_{m,1}^2(\omega) + \sum_m q_{m,2}^2(\omega)} \quad (2.39)$$

### 2.2.3. Elektronischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit

Der elektrische Anteil  $\kappa_{\text{el}}$  lässt sich auch mit den  $\mathcal{L}^\gamma$  angeben [12], die bereits im Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit benutzt wurden. Die Definition ist:

$$\kappa_{\text{el}} = \frac{\mathcal{L}^2}{T} - \frac{[\mathcal{L}^1]^2}{T\mathcal{L}^0} \quad (2.40)$$

Jedoch ist dieser Anteil verglichen mit der Wärmeleitung des Gitters verschwindend gering und kann häufig vernachlässigt werden. Eine Abschätzung befindet sich in Kapitel 3.8.2.

## 3. Si/Ge-Quantenpunkte

### 3.1. Quantenpunktkristalle

Die Quantenpunktkristalle, die wir behandeln wollen, werden per Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Man geht von einem Siliziumsubstrat aus und bietet abwechselnd Germanium und Silizium aus Verdampfungsquellen an. Dabei wachsen die Quantenpunkte (QD's) auf einer wenige Monolagen dicken Schicht aus Germanium, der Benetzungsschicht (im Folgenden mit WL abgekürzt). Haben die Quantenpunkte die gewünschte Größe erreicht, werden sie mit reinem Silizium überwachsen. Durch Wiederholung dieser Prozedur entsteht zum einen ein geschichtetes System, durch das Vorhandensein der Benetzungsschicht, aus abwechselnd Germanium und Silizium. Zum anderen erheben sich in den Siliziumschichten die Quantenpunkte, die ihrerseits zu Verspannung und Einschnürung der Siliziumschicht führen. Allerdings spielt während des Wachstumsprozesses Materialdiffusion eine Rolle, sodass die Materialgrenzen einer Ausschmierung der Germaniumkonzentration unterliegen werden. Deshalb werden zwei Modelle für die Quantenpunkte betrachtet. Das Erste (Probe A) ist ein reiner Germaniumquantenpunkt, der auf einer  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  WL steht. Der Einfachheit halber ist diese als völlig geordnet angenommen, d.h. Si und Ge sind immer abwechselnd auf den Gitterplätzen positioniert. Der Unterschied in der Zusammensetzung der WL und dem Quantenpunkt ergibt sich daraus, dass Material aus dem WL beim Wachstum in den Quantenpunkt transportiert wird und so die Germaniumkonzentration im WL abgesenkt wird. Dieses System stellt sozusagen den extremen Fall dar. Der reine Quantenpunkt wird das Silizium maximal verspannen und somit den stärksten möglichen Effekt auf das Elektronensystem haben. Das andere System (Probe B) zielt in die entgegengesetzte Richtung. Hier haben WL und QD's die gleiche Zusammensetzung,  $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ . Die Germaniumatome sind im Bereich der QD's und der WL zufällig angeordnet. Auch hier ist die Deckschicht aus reinem Silizium. Die QD's sind in beiden Fällen „hut“ förmig, d.h. sie haben die Form einer oben abgeflachten Pyramide, deren Seitenflächen durch die Gitterebenen mit den Millerindizes  $(\pm 1, 0, 5)$  und  $(0, \pm 1, 5)$  definiert sind. Die Abb.3.1 zeigt die schematische Seitenansicht einer Superzelle.

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

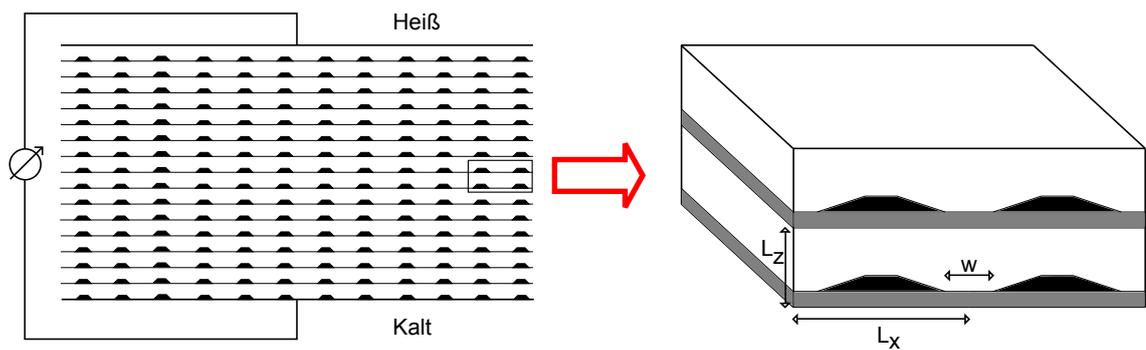


Abbildung 3.1.: Schematische Ansicht eines Quantenpunktkristalls.

Beide Superzellen, in denen sich jeweils ein QD befindet, haben zur Erhaltung der Vergleichbarkeit die gleiche Atomzahl. Die Volumen der Zellen sind nicht gleich, da der Gesamtgermaniumgehalt unterschiedlich ist. Die optimalen Abmessungen werden während der Relaxation der Atome bestimmt.

## 3.2. Relaxation

Eine Relaxation der Atompositionen ist unbedingt notwendig um einen möglichst realistischen Kristall zu erhalten. Ohne relaxierte Koordinaten lässt sich der Einfluss der Verspannung auch nicht simulieren. Es gibt nun mehrere Wege die Atompositionen zu relaxieren. Ein Weg führt über die Dichtefunktionaltheorie, der aber wegen der großen Zahl von Atomen pro Superzelle nicht gangbar ist. Eine andere Möglichkeit bietet die klassische Molekulardynamik. Genau wie bei der DFT erreicht die Gesamtenergie bei den optimalen Atompositionen ihr globales Minimum. Als Molekulardynamik-Programm kommt LAMMPS [33] zum Einsatz, das mit „valence force fields“ arbeitet. Als Potential nutze ich ein Tersoff-Potential [34]. Bei Wachstum auf einem Substrat wird dessen Gitterkonstante auf das Material übertragen, das darauf aufwächst. Daher wird die Länge der Superzelle in  $X$ - und  $Y$ -Richtung festgehalten. Die entstehende Verspannung baut sich dann teilweise durch Relaxation in der senkrechten Richtung ab. Dazu variiert man die Höhe der Superzelle während die internen Koordinaten relaxiert werden. Durch einen parabolischen Fit der Gesamtenergie für die verschiedenen Höhen lässt sich die optimale Höhe bestimmen.

Mit diesem Verfahren erhält man bei einer  $X$ - und  $Y$ -Ausdehnung von  $233.49 \text{ \AA}$  eine Höhe von  $38.65 \text{ \AA}$  für Probe A und  $38.68 \text{ \AA}$  für Probe B. Die Atompositionen für die optimale Höhe bilden die Grundlage für die Tight-Binding Rechnungen.

### 3.3. Leitungsbandzustände (Tight-Binding)

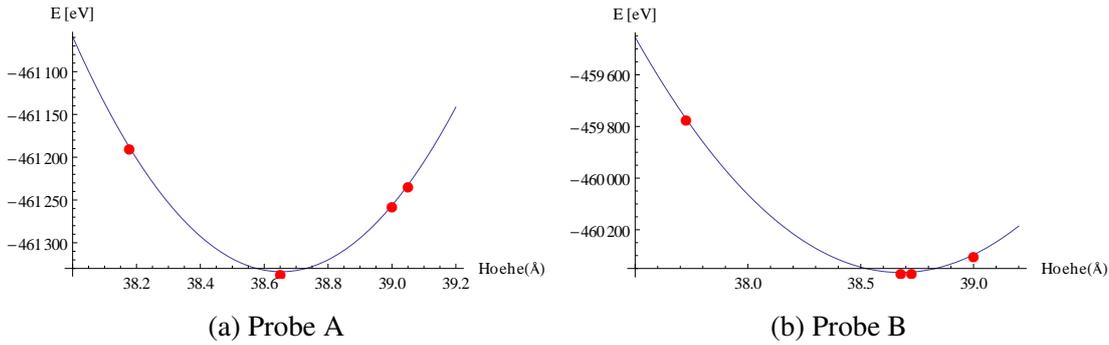


Abbildung 3.2.: Fit der Gesamtenergie für verschiedene Superzellenhöhen für Probe A und B. Der Scheitelpunkt der Parabel markiert die interpolierte optimale Höhe.

### 3.3. Leitungsbandzustände (Tight-Binding)

Beginnen wir mit **Probe A**. Das Spektrum in  $k_z$ -Richtung ist in Abb. 3.3 gezeigt. Aus Symmetriegründen ist die  $k_y$ -Richtung gleich der  $k_x$ -Richtung. Das Spektrum der beiden letztgenannten Richtungen lässt sich schnell abhandeln. Da die Superzelle sehr breit ist, fällt die BZ entsprechend schmal aus. Daher sind die Bänder stark zurückgefaltet, was zur Folge hat, dass hier einzelne Bänder schlecht identifiziert werden können. Weiterhin erhält man durch die Rückfaltung für jeden  $k$ -Punkt mehr mögliche Eigenwerte, was das Konvergenzverhalten negativ beeinflusst. Die Spektren in  $k_x$ -Richtung bzw. in  $k_y$ -Richtung sind somit also wenig aussagekräftig. Da man an der Richtung senkrecht zu den Schichten interessiert ist, spielt die Richtung in der Ebene keine große Rolle.

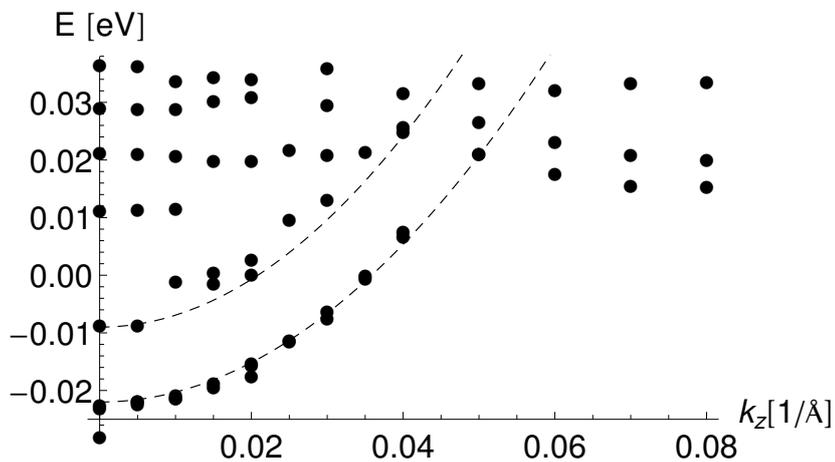


Abbildung 3.3.: Spektrum von Probe A in  $k_z$ -Richtung. Der Energienullpunkt ist hier die Leitungsbandkante von Bulk Silizium.

Es fallen zwei Bänder auf, die unterhalb des Bulk Leitungsbands liegen. Sie sind in Abb. 3.3

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

gestrichelt markiert. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion ist in Abb. 3.4a dargestellt. Der Zustand befindet sich im Silizium zwischen den Quantenpunkten.

Um die Tight-Binding Bandstruktur richtig interpretieren zu können, muss man die von Bulk-Silizium [35] kennen. Es ist ein indirekter Halbleiter dessen Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt liegt und dreifach entartet ist. Das Leitungsbandminimum liegt in  $X$ -Richtung bei ca. 80% des Weges zum  $X$ -Punkt. Diese Minima werden als Täler bezeichnet, deren effektive Masse nicht isotrop ist. In  $X$ -Richtung befindet sich eine schwere Masse ( $0.98m_0$ ), während in den beiden senkrechten Richtungen eine leichte Masse ( $0.19m_0$ ) vorliegt. Da sich die Leitungsbandszustände im Silizium befinden, müssen die Eigenschaften des Bulk Siliziums auch in den Zuständen des Quantenpunktkristalls wiederzufinden sein.

Es ist anzunehmen, dass die schwere Masse der Täler hier für den Einschluss verantwortlich ist, also die schwere Masse in Richtung der Quantenpunkte liegt. Senkrecht dazu befinden sich dann die zwei leichten Massen. Aus der Dispersion in  $z$ -Richtung lässt sich dann auch die effektive Masse am  $\Gamma$ -Punkt bestimmen. Mit  $0.17 m_e$  liegt diese nah an der von Bulk Silizium, was die Annahme untermauert, dass es sich in  $z$ -Richtung um die leichte Masse handelt.

In Abb. 3.4a sind mehrere Superzellen übereinander und nebeneinander gezeigt, der beispielhaft eingezeichnete Quantenpunkt zeigt die Lage einer Superzelle. Das macht deutlich, dass diese niedrigsten Zustände in  $z$ -Richtung nicht und in  $y$ -Richtung nur wenig lokalisiert sind und leitfähige Kanäle bilden. Durch den Einschluss zwischen jeweils zwei senkrechten Ebenen von Quantenpunkten lässt sich dieser Zustand in Näherung als zweidimensional betrachten. Jedes dieser Bänder ist zweifach entartet, da eine Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse besteht. Es existiert also auch ein Zustand um 90 Grad gedreht an der anderen Seite des QD's. Das etwas höher liegende zweite markierte Band entsteht durch die Linearkombination der zugrunde liegenden Valleys. Beide stammen von den Valleys in  $\pm k_x$  bzw.  $\pm k_y$  ab. Die Linearkombinationen unterscheiden sich nur in der Phase der Wellenfunktion allerdings kann dieser Unterschied bei genügend schmalen Einschlusspotentialen einen Unterschied machen, den man hier in der Aufhebung der Energieentartung sieht.

Wirft man einen Blick auf den Rand der BZ in  $z$ -Richtung (Abb.3.3), so sieht man wieder zwei Bänder die parallel verlaufen und vom Rand aus in Richtung  $\Gamma$ -Punkt ansteigen. Das Betragsquadrat ihrer Wellenfunktion findet sich in Abb. 3.4b. Es handelt sich dabei wieder um in  $z$ -Richtung ausgedehnte Zustände, die sich aber nicht an den Seiten der QD's aufhalten, sondern zwischen den Ecken von jeweils vier QD's befinden. Bestimmt man ihre effektive Masse so erhält man  $0.39 m_e$  in  $z$ -Richtung. Es ist davon auszugehen, dass diese Zustände aus den Valleys in  $\pm k_z$ -Richtung entstehen und die Dopplung aus dem selben Grund wie bei den vorher beschriebenen Zuständen auftritt. Bei Silizium und Germanium gibt es eine Spin-Bahn-Kopplung, die allerdings nicht die Leitungsbandszustände beeinflusst. Eine Abschätzung dazu befindet sich in Kap. A.2.4. Liegen die Eigenwerte dichter, so lassen sich irgendwann keine Bänder mehr auflösen. Es befindet sich aber noch ein Zustand energetisch über den genann-

### 3.3. Leitungsbandzustände (Tight-Binding)

ten, der klar zu identifizieren ist. Es handelt sich dabei um einen Resonanzzustand der über den QD's im Silizium sitzt (Abb. 3.4c). Mit einer Energie von 0.05 eV liegt dieser oberhalb der Bulksilizium Leitungsbandkante. Allerdings ist dieser Zustand für spätere Transportrechnungen uninteressant, weil er aufgrund fehlender Dispersion nichts zum Transport beitragen kann.

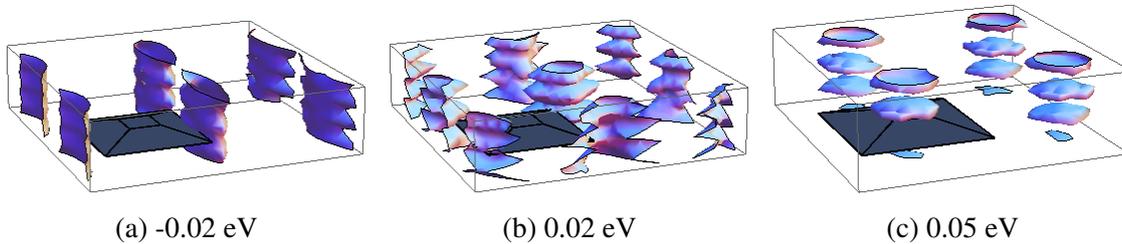


Abbildung 3.4.: Kontourplots der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die drei an der Leitungsbandkante vorkommenden Lokalisierungen der Elektronen geordnet nach der Energie des Zustands über der Valenzbandkante.

Prinzipiell sind für **Probe B**, also für den Quantenpunkt, der zu 70% aus Germanium besteht, ähnliche Ergebnisse zu erwarten, da die Systeme von den groben Abmessungen identisch sind. Jedoch wird sich zeigen, dass die niedrigere Germaniumkonzentration und die zufällige Verteilung der Germaniumatome im Quantenpunkt drastische Auswirkungen haben.

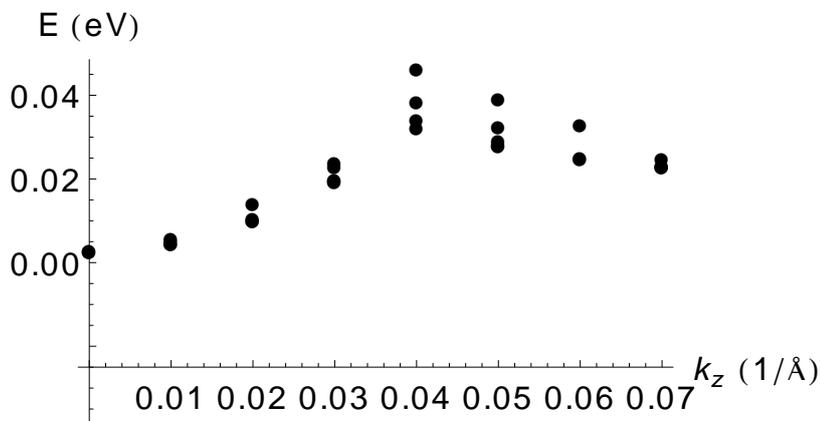


Abbildung 3.5.: Spektrum von Probe B in  $k_z$ -Richtung. Der Energienullpunkt ist wieder die Leitungsbandkante von Bulksilizium.

Abb. 3.5 zeigt die Leitungsbandzustände von **Probe B**. Der Nullpunkt der Energie ist die Bulksilizium Leitungsbandkante. Man erkennt sofort, dass energetisch gesehen, keine Zustände unter diese abgesenkt werden. Jedoch sind die am  $\Gamma$ -Punkt liegenden, vom Aussehen her die gleichen Wellenfunktionen wie in Abb. 3.4a. Auch die untersten Zustände am Rand der BZ

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

sind die gleichen wie in Abb. 3.4b. Die bei Probe A beobachtete Dopplung der Zustände tritt nicht mehr auf. Durch die zufällige Verteilung und die niedrigere Germaniumkonzentration ist das Einschlusspotential nicht mehr so scharf definiert und auch weniger tief. Schon bei einer Konzentration von 70% Germanium im Quantenpunkt wird die energetische Lage der Bänder relativ zum Bulk Material wenig beeinflusst. Die verschiedenen Typen der Zustände, die durch die Anwesenheit der Quantenpunkte entstehen, bleiben erhalten.

## 3.4. Lochzustände

Die aus dem Valenzband abgeleiteten Zustände wurden bisher nicht erwähnt. In den n-dotierten Proben, die wir betrachten, haben auf den Transport keinen Einfluss. Die Abb. 3.6 zeigt einen der höher angeregten Lochzustände der Probe A. Dieser ist immer noch stark im Quantenpunkt lokalisiert, zu erkennen an den blauen Linien, die die Abmessungen des Quantenpunkts im berechneten Betragsquadrat der Wellenfunktion zeigen. Das heißt, dass nicht nur der Lochgrundzustand im Quantenpunkt gefangen liegt, sondern auch energetisch höher liegende. Es handelt sich also um einen Typ-II Quantenpunkt, bei dem nur Loch oder Elektronenzustand im Quantenpunkt liegen. Das später besprochene Modell für die Transporteigenschaften wird daher die Lochzustände komplett vernachlässigen, da stark lokalisierte Ladungsträger keinen Strom tragen können solange sie weit genug voneinander entfernt liegen. Das Spektrum zeigt kein Anzeichen von Dispersion bei den Lochzuständen, was die Richtigkeit dieser Annahmen bestätigt.

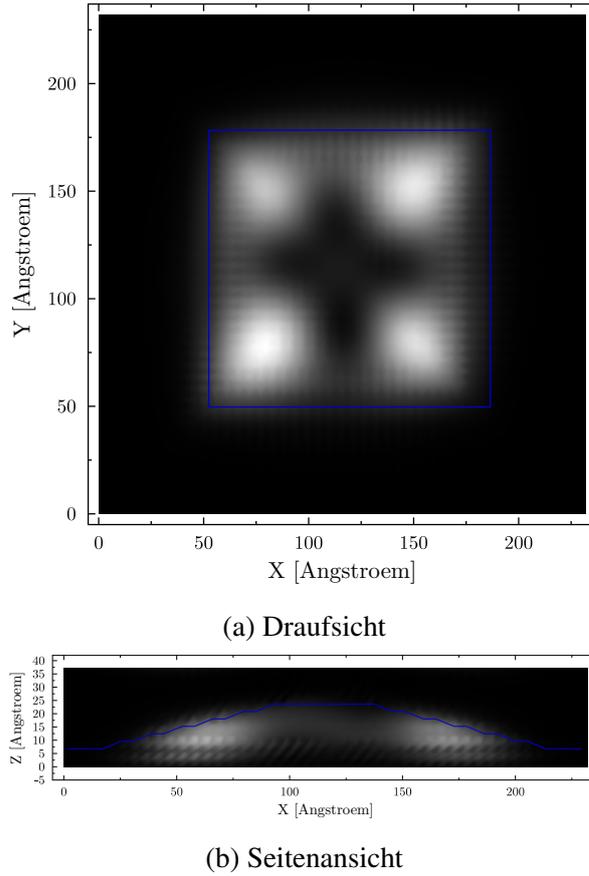


Abbildung 3.6.: Betragsquadrat der Wellenfunktion eines höher angeregten Lochzustands. Die Position des Quantenpunkts ist durch die blaue Linie markiert.

## 3.5. Matrixelemente der Streuung

Bei der Berechnung von Streuraten zwischen zwei Zuständen  $k$  und  $k'$  mit Fermis Goldener Regel

$$P(k, k') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k} | H_{\text{scatt}} | \vec{k}' \rangle|^2 \rho(\vec{k}') \quad (3.1)$$

ist die am schwierigsten zu bestimmende Größe das Matrixelement  $|\langle \vec{k} | H_{\text{scatt}} | \vec{k}' \rangle|^2$ .  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  sind dabei die an einem Streuprozess beteiligten elektronischen Zustände, wobei  $\vec{k}'$  der Zustand ist, in den hineingestreut wird. So ist  $\rho(\vec{k}')$  die Zustandsdichte des Endzustands, die man leicht aus der Bandstruktur erhalten kann.

Das Matrixelement erhält man aus einem „deformable-ion model“ [36]. D. K. Ferry gibt die fertige Formel für die nullte und erste Ordnung des Phononenwellenvektors für Intervalle

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

Streuung an[11]. Diese lautet für die nullte Ordnung

$$|\langle \vec{k} | H | \vec{k} \pm \vec{q} \rangle|^2 = \frac{D_0^2 \hbar}{2V \rho_m \omega_0} |I|^2 \left( n(\omega_0) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (3.2)$$

und für die erste Ordnung

$$|\langle \vec{k} | H | \vec{k} \pm \vec{q} \rangle|^2 = \frac{D_1^2 \hbar q^2}{2V \rho_m \omega_1} |I|^2 \left( n(\omega_1) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right). \quad (3.3)$$

Die meisten Größen in den beiden Formeln sind Systemparameter.  $V$  ist ein Normierungsvolumen,  $\rho_m$  ist die Stoffdichte,  $\omega_{0/1}$  die der Phononenmode entsprechende Frequenz und  $n(\omega_{0/1})$  ist die Bose-Einstein-Verteilung der Phononmode.

$D_0$  und  $D_1$  sind Deformationspotentiale, die materialspezifisch sind. Dabei entspricht  $D_0$  in der nullten Ordnung einer Energieverschiebung pro Auslenkung und  $D_1$  in der ersten Ordnung nur einer Energieverschiebung.

D. K. Ferry [9] gibt auch Werte für Silizium an:  $D_0 = 9 \times 10^8 \text{ eV/cm}$  und  $D_1 = 5.6 \text{ eV}$ .

Der noch zu bestimmende Faktor  $|I|^2$  ist das Überlappintegral von Start und Endzustand der Streuung. Analytisch ist dieser leicht auszurechnen, aber in unserer Anwendung liegt ein atomistisches Modell zu Grunde was einen diskreten Datensatz zur Folge hat. Daher wird die Berechnung später noch einmal genauer betrachtet.

## 3.6. Streumechanismen

Elektronen werden an verschiedensten Störungen im Kristall gestreut. Zum einen an Gitterfehlordnungen, die, bis auf Streuung an Dotieratomen, durch das Modell von vornherein ausgeschlossen sind und zum anderen durch Phononen. Vorhergegangene Untersuchungen von D.K. Ferry zeigen welche dieser Phononen mögliche Streumechanismen ansprechen.

### 3.6.1. Akustische Streuung

Akustische Phononen sind aufgrund ihrer linearen Dispersion bei  $q = 0$ , außer am absoluten Temperaturnullpunkt, immer angeregt. Die Akustische Streuung liefert also schon bei niedrigen Temperaturen einen Beitrag zur Streuung innerhalb eines Bandes, aber nicht zwischen verschiedenen Bändern, da die Energie dieser Phononen noch nicht ausreicht um Interbandstreuung auszulösen. Da es sich bei den Leitungsbandzuständen um zweidimensionale Zustände handelt lässt sich der funktionale Zusammenhang verwenden wie er von D. K. Ferry[9] angegeben wird:

$$\frac{1}{\tau_n^{acu}} = \frac{\sqrt{m_1 m_2} \chi k_B T}{\hbar^2 \rho_m v_s^2} |I|^2$$

Im Zähler wird eine Mittelung der Massen eines Leitungsbandvalleys durchgeführt.  $\chi$  ist das akustische Deformationspotential,  $\rho_m$  die Stoffdichte,  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit aus der linearen Phonondispersion bei  $\mathbf{q} = 0$ ,  $T$  die Temperatur und  $|I|^2$  wieder der Überlappfaktor. Für das Kontinuum ist der Zusammenhang anders, da hier dreidimensionale Zustände vorliegen. Man findet einen passenden Formalismus in der Literatur, der auch auf Deformationspotentialen beruht. Die Streurrate

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1.5}{\sqrt{2}} m_l \sqrt{m_h} k_B T \frac{\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}}{\pi \hbar^4} \Xi_u^2 (1.39(\Xi_d/\Xi_u)^2 + 2.34(\Xi_d/\Xi_u) + 1.67) \Theta(\epsilon - \epsilon_c) \quad (3.4)$$

stammt von Herring & Vogt [37]. Die  $\Xi$ 's sind die Deformationspotentiale von Silizium und deren Vorfaktoren für Bulksilizium gefittete Konstanten, welche aus den effektiven Massen der Leitungsbandtaler und deren Symmetrieeigenschaften berechnet werden. Die Massen gehen mit  $m_l$  und  $m_h$  auch direkt in die Formel ein. Ein wichtiger Beitrag ist noch die Energiedifferenz zur Bandkante  $\epsilon_c$ . Damit die Streuung im Modell auch erst dann einsetzt, sobald die Energie der Bandkante erreicht ist, wird mit der Stufenfunktion  $\Theta$  multipliziert.

### 3.6.2. Intervalley Streuung

Eine berechtigte Frage ist, ob es nun auch Phononen gibt, die eine Streuung zwischen den verschiedenen Valleys ermöglichen und wie wichtig diese sind. Auch hier kann man wieder auf die Arbeit Ferry's zurückgreifen [10], der gezeigt hat, dass die Intervalley Streuung ab einer gewissen Temperatur den maßgeblichen Beitrag leistet.

Es gibt zwei verschiedene Arten von Intervalley Streuung, die sogenannten f- und g-Prozesse. Beim letzteren handelt es sich um Streuung zwischen zwei Valleys, die in der entgegengesetzten Impulsrichtung liegen. Die f-Prozesse streuen in Valleys der anderen Impulsrichtungen. Da diese Übergänge in der Energie wohldefiniert sind, muss für jeden Streuvorgang exakt eine Phononfrequenz angeregt sein. Zur weiteren Komplikation kommt hinzu, dass es bei f- und g-Prozessen einen Übergang nullter und erster Ordnung gibt. Die Ordnung bezieht sich auf das Matrixelement  $\langle \vec{k} | H_{\text{scatt}} | \vec{k}' \rangle$  aus Fermis Goldener Regel, das in nullter und erster Ordnung des Phononwellenvektors entwickelt wird.

Ferry gibt für beide Ordnungen Ausdrücke für die Streurrate zwischen zwei Valleys an. Die Notation ist etwas verändert, da in unserem Fall die Bandkanten von Start- und Zielband verschieden sein können. Weiterhin wird im Modell die kinetische Energie von der Bandkante gezählt. Daher ist

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

$$E = \frac{\hbar k^2}{2m} + \epsilon_x. \quad (3.5)$$

Mit diesen leichten Veränderungen erhält man für die nullte und erste Ordnung

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{nm}^{(0)}(\epsilon)} &= \frac{D_0^2 m_T}{\hbar^2 \rho_m \omega_0} |I_{nm}|^2 [n(\omega_0) \Theta(\epsilon - \epsilon_m + \hbar \omega_0) + (n(\omega_0) + 1) \Theta(\epsilon - \epsilon_m - \hbar \omega_0)] , \\ \frac{1}{\tau_{nm}^{(1)}(\epsilon)} &= \frac{D_1^2 m_T^2}{\hbar^4 \rho_m \omega_1} |I_{nm}|^2 [n(\omega_1) (2\epsilon - \epsilon_m - \epsilon_n + \hbar \omega_1) \Theta(\epsilon - \epsilon_m + \hbar \omega_1) \\ &+ (n(\omega_1) + 1) (2\epsilon - \epsilon_m - \epsilon_n - \hbar \omega_1) \Theta(\epsilon - \epsilon_m - \hbar \omega_1)] . \end{aligned}$$

Wie bereits erwähnt sind die Energien  $\epsilon_m$  und  $\epsilon_n$  die Bandkanten des Start- und Zielbands,  $\hbar \omega_{0,1}$  die Phononenergie des Übergangs.  $\Theta$  ist die Stufenfunktion, welche hier die Energieerhaltung sicherstellt. Die restlichen Vorfaktoren entspringen dem Matrixelement und sind in Kap.3.5 nachzulesen.

#### 3.6.3. Streuung an Dotieratomen

Der dritte im Modell berücksichtigte Streumechanismus ist die Streuung an den geladenen Dotieratomen. Diese werden als homogen im ganzen Material verteilt angenommen und die Dotieratome sind nicht in der Tight-Binding Rechnung vorhanden. Durch die separate Behandlung kann die Konzentration im Nachhinein beliebig verändert werden. Weitere Informationen zur Dotierung finden sich in Kap.3.7.1

Die Streuung an den geladenen Störstellen wird mit der Conwell-Weisskopf Methode[38] behandelt.

$$\frac{1}{\tau_{imp}} = 2\pi N \left(\frac{2\epsilon}{m}\right)^{1/2} \left(\frac{Ze^2}{2\epsilon}\right)^2 \ln \left[1 + \left(\frac{\epsilon}{N^{1/3} Ze^2}\right)^2\right]$$

Die in der Formel enthaltenen Größen sind die Konzentration der Störstellen  $N$ , die Ladung eines Elektrons  $e$ , die Energie  $E$ , die Elektronenmasse  $m$  und die Ladung der Störstelle  $Z$ .

### 3.7. Transportmodell für den Quantenpunktkristall

Basierend auf den Bandstrukturrechnungen mit dem Tight-Binding Programm wird nun aus den Ergebnissen ein Modell entwickelt.

Es befinden sich zwei, näherungsweise parabolisch verlaufende, Bänder unterhalb der Bulk-silizium Leitungsbandkante (Abb.3.3). Die Geometrie der Wellenfunktion in Abb.3.4a legt

nahe, dass es sich bei den Zuständen um 2D-Bänder handelt. Damit nimmt man an, dass die Zustandsdichte für diese Bänder konstant in der Energie ist. Über diesen zwei 2D-Bändern befinden sich viele weitere Zustände, die sich nicht mehr so leicht zuordnen lassen. Sie können schon so hoch liegen, dass die Quantenpunkte keine unüberwindbare Barriere mehr bilden. Diese Zustände werden als nach oben verschobenes 3D Kontinuum von Silizium behandelt. Die zweidimensionalen Zustände werden immer aus den Valleys gebildet, deren schwere Masse zwischen den Quantenpunkten eingesperrt ist. Die leichte Masse zeigt immer in die entsprechende andere Richtung der  $xy$ -Ebene. Beide Bänder sind durch die quadratische Symmetrie der Quantenpunkte zweifach entartet. Der eine Zustand sitzt in  $x$ -Richtung zwischen den QD's, der andere in  $y$ -Richtung. Dass die beiden Bänder sich in der Wellenfunktion kaum unterscheiden, liegt daran, dass sie aus den gleichen Valleys gebildet werden. Das eine Band ist eine additive und das andere eine subtraktive Linearkombination der beiden Valleys einer  $k$ -Richtung. Dadurch, dass die räumliche Breite des Bandes zwischen den Quantenpunkten so gering ist, haben die beide Linearkombinationen einen Energieoffset. Fig.3.7 verdeutlicht den Effekt.

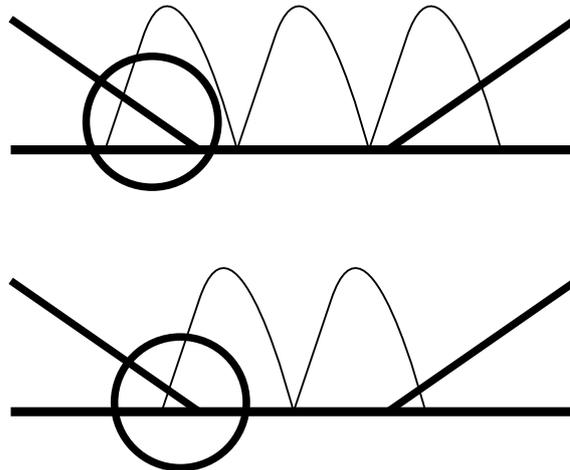


Abbildung 3.7.: Die Skizze zeigt die beiden verschiedenen Linearkombinationen von ebenen Wellen, die Sin bzw. Cos Abhängigkeit besitzen. Die Phasenverschiebung zwischen den beiden Lösungen birgt einen Unterschied im Überlapp mit dem Potential (siehe Kreis), was die energetische Entartung aufhebt.

#### 3.7.1. Dotierung

Die Proben werden  $n$ -dotiert. Die Dotierung wird nachträglich hinzugefügt, dazu wird die Konzentration der Dotieratome pro Volumeneinheit vorgegeben. Dieses Vorgehen hat mehrere Vorteile; zum einen wird die Tight-Binding Rechnung nicht komplizierter gemacht, da man noch Parameter für die Wechselwirkung von Silizium und Germanium mit dem dotierenden

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

Element bräuchte. Zum anderen lässt sich so die Konzentration beliebig verändern ohne neue Tight-Binding-Rechnungen durchzuführen und man kann beliebige Dotierniveaus passend zu verschiedenen Dotierstoffen annehmen.

Aus der thermischen Aktivierung und dem DOS der Leitungsbänder wird numerisch die Lage der Fermienergie bestimmt. Ausgenutzt wird dabei die Ladungsneutralität der Probe. Die Elektronen in den Leitungsbändern müssen der Zahl der aktivierten Donatoren entsprechen.

$$n(\mu) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f_{\mu,T}^0(\epsilon) \left( g_c(\epsilon) + \sum_{n=1}^N g_n(\epsilon) \right) \quad (3.6)$$

liefert die besetzten Zustände in den Leitungsbändern und mit

$$n(\mu) = n_D \frac{1}{2 \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_D}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.7)$$

berechnet man die Anzahl der thermisch aktivierten Donatoren[39]. Konkret wird Phosphor als „shallow donor“ verwendet, dessen Energieniveau bei  $\epsilon_D = -0.054$  eV [35] liegt. Zur Erinnerung, der Energienullpunkt ist die Leitungsbandkante von Bulksilizium.

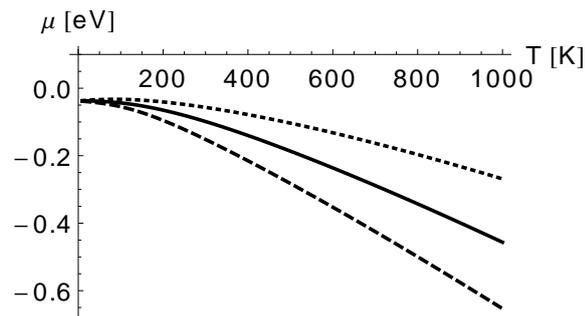


Abbildung 3.8.: Temperaturabhängigkeit der Fermienergie für die Dotierungen  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ,  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  und  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (gepunktet, durchgezogen und gestrichelt).

#### 3.7.2. Streuraten

Ein wichtiger Schritt ist die Identifizierung der möglichen Streuprozesse. Für die Kontinuumszustände werden akustische Streuung, Intervalley-Streuung und Streuung an Störstellen (Dotieratomen) berücksichtigt. Die Zielzustände sind dabei auch immer Zustände des Kontinuums. Fasst man diese zu einer Streurrate zusammen, erhält man

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_c^{\text{acu}}} + \frac{1}{\tau_c^{\text{imp}}} + \frac{1}{\tau_c^{\text{interv}}}. \quad (3.8)$$

### 3.7. Transportmodell für den Quantenpunktkristall

Für die zweidimensionalen Zustände ist die Zuordnung etwas schwieriger. Als erstes gilt, dass Übergänge zwischen Zuständen, die vom gleichen Tal stammen verboten sind. Nun besteht jeder Zustand aus zwei Tälern, nämlich immer aus  $k_x$  und dem in entgegengesetzter Richtung liegenden  $-k_x$ . So gibt es für diesen Zustand zwei Übergänge, von  $k_{x,y}$  nach  $-k_{x,y}$  und zurück, beides ist ein g-Prozess. Da jedes Band aber noch zusätzlich aus dem um  $\pi/2$  gedrehten Zustand besteht, welcher dann aus dem Tal der zweiten orthogonalen Richtung der xy-Ebene entspringt, gibt es von jedem Tal jeweils zwei f-Prozesse in die Täler des anderen Zustand des Bandes. Die gleiche Anzahl an Übergängen gibt es nochmal zwischen dem ersten und dem zweiten 2D-Band. Weiterhin ist auch für diese Bänder die Möglichkeit gegeben, bei genügend hoher Energie in die Zustände des Kontinuums zu streuen. Innerhalb jeden Tals ist zusätzliche akustische Streuung möglich. Die Streurrate pro Band setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_n^{\text{acu}}} + \frac{1}{\tau_{n,c}^{\text{acu}}} + \frac{1}{\tau_n^{\text{interv}}} + \frac{1}{\tau_n^{\text{imp}}}, \quad (3.9)$$

wobei der Summand für die Intervalley-Streuung, durch die Aufspaltung in nullte und erste Ordnung des Phononenwellenvektors, aus zwei Termen besteht.

$$\frac{1}{\tau_n^{\text{interv}}} = \sum_{m=1}^N \frac{1}{\tau_{nm}^{(0)}} + \frac{1}{\tau_{nm}^{(1)}} \quad (3.10)$$

Hier wird explizit die Summation über die Endzustände  $m$  allgemein mit angegeben. Jedoch ist zu beachten, dass in unserem Fall  $N = 2$  ist. Abbildung 3.9 zeigt die energieabhängigen Streuraten für die beiden 2D-Bänder. Deutlich zu erkennen ist der konstante Sockel, der von der akustischen Streuung innerhalb des Bandes gebildet wird. Auch deutlich ist der wurzelförmige Anteil, der bei einer bestimmten Energie einsetzt und der akustischen Streuung vom 2D-Band in das Kontinuum zuzuordnen ist. Der wurzelförmige Verlauf ist der direkte Einfluss des DOS der dreidimensionalen Kontinuumszustände. Wird einer der Intervalley-Übergänge energetisch möglich, tritt in der Streurrate ein markanter Sprung auf.

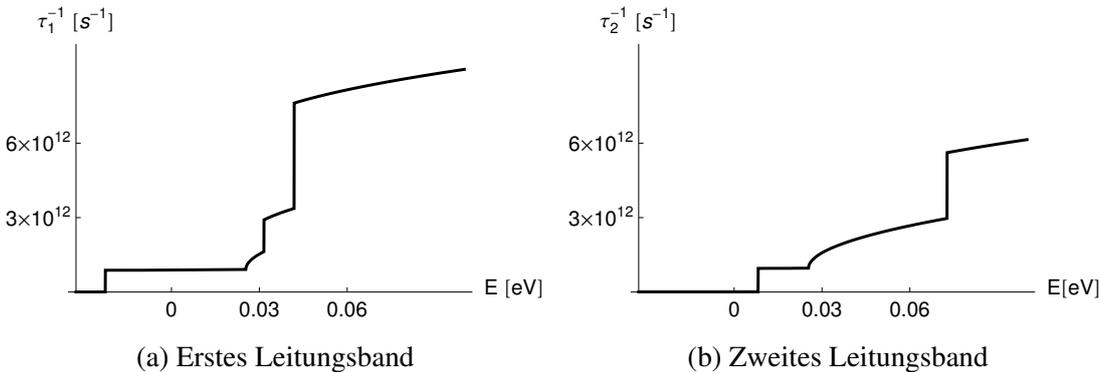


Abbildung 3.9.: Streuraten für die beiden zweidimensionalen Leitungsbänder.

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

Vollständigkeitshalber wird für die 2D-Bänder auch eine Impuritystreuung angenommen:  $\frac{1}{\tau_n}$ . Diese entspricht der für das Kontinuum, welche dann aber, um die verschiedenen Dimensionen zwischen der Formel für 3D- und 2D-Bänder zu gewährleisten, durch eine Abschirmlänge dividiert wird. Da eine homogene Dotierung angenommen wird kommt hinzu, dass nur ein kleiner Teil der Gesamtdonatoren für die Streuung im 2D-Band zur Verfügung steht. Die thermische Aktivierung der Donatoren findet zwar in der ganzen Probe statt, aber nur die räumlich in der Region, in der die 2D-Bänder liegen, also im Bereich zwischen den Quantenpunkten, können auch zur Streuung beitragen.

### Zustandsdichte und Gruppengeschwindigkeiten

Bisher nur am Rande erwähnt wurden die Gruppengeschwindigkeiten und die Zustandsdichte (DOS) in Formel 2.26. Die Zustandsdichte der 2D Leitungsbänder ist hier durch die reduzierte Dimension konstant. Sie ist gegeben durch

$$g_n(\epsilon) = g_L \frac{m_n}{\pi^2 \hbar^2 W} \Theta(\epsilon - \epsilon_n), \quad (3.11)$$

mit der effektiven Masse  $m_n$  und der effektiven Breite des Transportkanals  $W = 6a_{\text{Si}}$ . Aus der Bandstrukturechnung erhält man nun die Energien  $\epsilon_1 = -0.023\text{eV}$ ,  $\epsilon_2 = -0.008\text{eV}$  und die effektiven Massen  $m_1 = 0.171m_e$ ,  $m_2 = 0.147m_e$ . Das Kontinuum beginnt bei einer etwas höheren Energie als das Bulk Silizium Leitungsband:  $\epsilon_c = 0.01\text{eV}$ . Die Faktoren  $g_L = 2$  und  $g_T = 4$  sind die Anzahl der longitudinalen und transversalen Täler.

$$g_c(\epsilon) = (g_L + g_T) \frac{\sqrt{2}(m^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} \Theta(\epsilon - \epsilon_c) \quad (3.12)$$

Dabei ist  $m^* = (m_T^2 m_L)^{1/3}$  die Mittelung der longitudinalen und transversalen Massen der Täler. Die Gruppengeschwindigkeiten lassen sich ebenfalls aus der Bandstruktur extrahieren.

$$v_n = \sqrt{2(\epsilon - \epsilon_n)/m_n} \quad (3.13)$$

$$v_c = \sqrt{\frac{2(\epsilon - \epsilon_c)}{g_T + g_L} \left( \frac{g_T}{m_T} + \frac{g_L}{m_L} \right)} \quad (3.14)$$

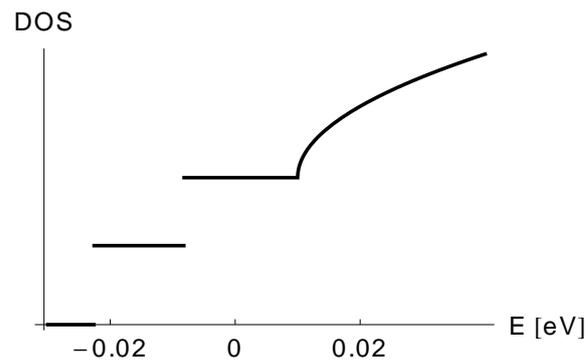


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung der Gesamtzustandsdichte; beginnend mit der konstanten Zustandsdichte der 2D Bänder und später der hinzukommende Beitrag des Kontinuums.

## 3.8. Ergebnisse

Mit diesem Modell werden  $\sigma$ ,  $S$  und  $\kappa_{el}$  berechnet. Dies wird lediglich für die **Probe A** durchgeführt, da die Bandstruktur der **Probe B** für eine Modellierung der Leitungsbänder nicht brauchbar ist. Die einzelnen Größen bis hin zu  $ZT$  werden in den folgenden Unterkapiteln diskutiert.

### 3.8.1. Power Faktor

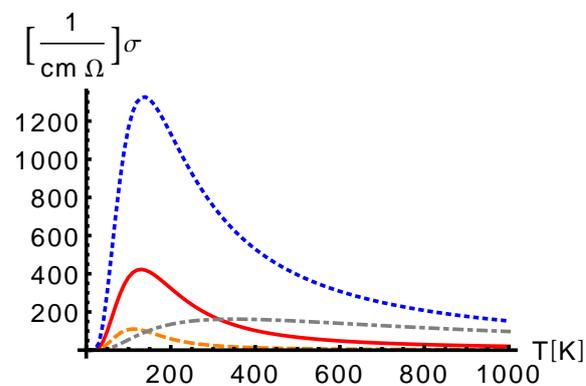


Abbildung 3.11.: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Dotierungen (orange  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , rot  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  und blau  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ). Als Referenz ist die berechnete Leitfähigkeit von reinem Silizium mit einer Dotierung von  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  in grau eingezeichnet.

Der sogenannte Power Faktor  $\sigma S^2$  ist der Zähler der thermoelektrischen Gütezahl  $ZT$ . Dieser

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

muss für einen hohen ZT-Wert verständlicherweise möglichst groß sein. Im besten Fall bei möglichst kleiner thermischer Leitfähigkeit.

Abbildung 3.11 zeigt die Leitfähigkeit für verschiedene Dotierungen ( $10^{17}\text{cm}^{-3}$ ,  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  und  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ). Je höher die Dotierung ist, desto mehr Ladungsträger sind thermisch aktiviert und erhöhen so die Leitfähigkeit des Materials. Der Verlauf in der Temperatur ist stark gepeakt. Im Bereich von 200K wird ein Maximum erreicht, welches sich bei den einzelnen Dotierungen kaum in der Position unterscheidet. Hier kommt die Zweidimensionalität der Leitungsbandzustände zum Tragen. Für die Ladungsträger in diesen Zuständen ist die Streuwahrscheinlichkeit und damit die Streurrate, im Vergleich zum 3D-Fall, unterdrückt, da es weniger mögliche Zielzustände gibt. Die Elektronen befinden sich also in einer Art Kanal mit stark erhöhter Beweglichkeit und damit stark erhöhter Leitfähigkeit. Abbildung 3.12 zeigt die Beweglichkeit der Ladungsträger für verschiedene Temperaturen. Bei der kleinsten wird eine sehr hohe Beweglichkeit von über  $2500\text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht was dem 1.7 fachen der Beweglichkeit in undotiertem Silizium entspricht[40]. Dass die Werte kaum von der Dotierung abhängen liegt an der konstanten Zustandsdichte der 2D Zustände. Solange die 3D Zustände nicht erreicht werden, sind immer gleich viele unbesetzte Zustände über der Fermienergie.

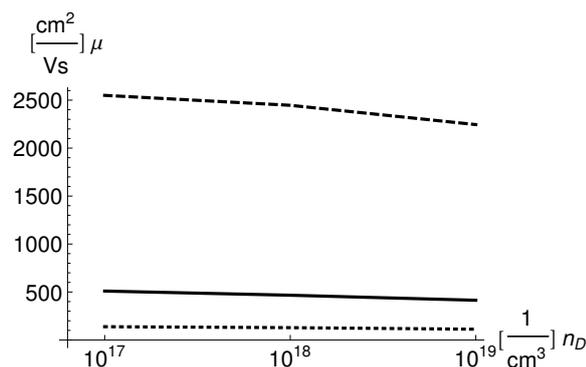


Abbildung 3.12.: Mobilität der Elektronen als Funktion der Dotierung. Für die Temperaturen 250K, 500K und 1000K (von oben nach unten).

Wird die Temperatur weiter erhöht, so wird die Verteilung der Elektronen immer breiter, was konkret bedeutet, dass mehr und mehr Bulkzustände zum Stromtransport beitragen. Die 2D Zustände verlieren an Bedeutung und die Streuung in den Bulkzuständen beginnt zu dominieren. Die Streurrate steigt und die Leitfähigkeit sinkt.

Der Seebeckkoeffizient geht quadratisch in den Power Faktor ein, deshalb wirken sich Änderungen in diesem bei Variation der Temperatur stärker aus als die lineare Abhängigkeit von der Leitfähigkeit. Abbildung 3.13 zeigt den Seebeckkoeffizienten für die gleichen Dotierungen wie in Abb. 3.11.

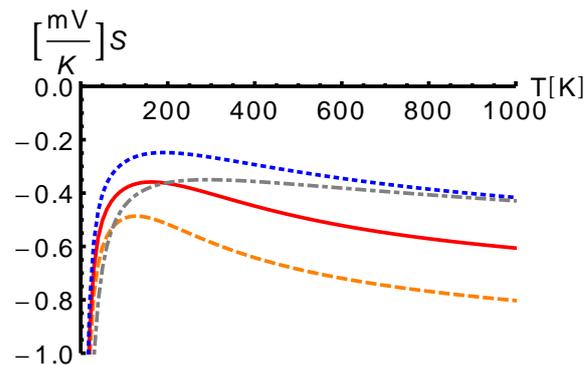


Abbildung 3.13.: Seebeckkoeffizient in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Dotierungen (Orange  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , Rot  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  und Blau  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ). Auch hier ist wieder als Referenz der Seebeckkoeffizient von Bulksilizium mit einer Dotierung von  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  in grau eingezeichnet.

Abgesehen von dem sehr starken Anstieg für sehr niedrige Temperaturen, ist der Verlauf im Großen und Ganzen eher flach. Dazu ist zu sagen, dass hier immer nur die Leitungsbandzustände des Siliziums berücksichtigt werden. Lochleitung im Silizium wird aufgrund der Bandlücke und n-Dotierung ausgeschlossen. Auch ein bei hohen Dotierungen möglicherweise auftretendes Störstellenband wird nicht berücksichtigt. Allerdings liegt das Augenmerk nicht auf den tiefen Temperaturen, wo die größten Auswirkungen zu finden wären, sondern auf Temperaturen ab 200K (Peak in der Leitfähigkeit), wo die Relevanz dieser Zustände durch die Ausschmierung der Fermifunktion stark gemindert ist. Das Verhalten im Seebeckkoeffizienten für Temperaturen unter 50K ist also möglicherweise Folge eines Mangels in diesem Modell.

Im Power Faktor tritt diese Schwierigkeit nicht auf, sondern wird von der abfallenden Leitfähigkeit für  $T \rightarrow 0$  unterdrückt.

Der bestimmte Power Faktor zeigt deutlich die Dominanz der Leitfähigkeit. Der Peak aus Abb. 3.11 ist in Abb. 3.14 wiederzuerkennen.

Der optimale Wert des Power Faktors liegt also bei  $T = 150$  K bei einer möglichst hohen Dotierung. Das ist in sofern neu, da Si/Ge als Thermoelektrikum sonst bei über 800 K eingesetzt wird. Sollte nun der Wärmeleitungswiderstand des nanostrukturierten Materials im Vergleich zum Bulkmaterial nicht gesenkt worden sein, hätte die Nanostrukturierung den Temperaturbereich für den Einsatz dieses Materials deutlich nach unten verschoben. Zur Dotierung ist noch zu sagen, dass man sich in einem Grenzgebiet befindet. Hohe Dotierungen erhöhen zwar die Leitfähigkeit, aber sollte die Dotierung so hoch sein, dass das Fermi-niveau ins Leitungsband geschoben wird, und somit die Probe metallische Leitfähigkeit aufweist, nimmt der Power Faktor wieder ab.

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

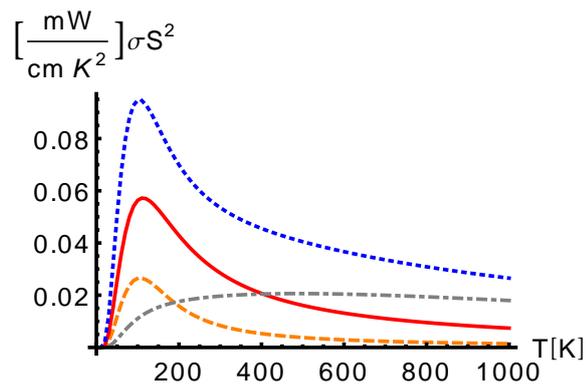


Abbildung 3.14.: Power Faktor in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Dotierungen (Orange  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , Rot  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  und Blau  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ). Auch hier ist wieder als Referenz der Power Faktor von Bulksilizium mit einer Dotierung von  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  in grau eingezeichnet.

#### 3.8.2. Wärmeleitung

Es ist intuitiv, dass durch das Einbringen „hut“-förmiger Quantenpunkte die Ausbreitung der Phononen beeinflusst wird. Die beim epitaktischen Wachstum auftretenden Benetzungsschichten aus Germanium, aus denen sich dann die Quantenpunkte bilden, fungieren auch als Barriere für die Phononen. Die Arbeitsgruppe um A. Rastelli[8] hat experimentell die phononische Wärmeleitfähigkeit einer solchen Schichtstruktur bestimmt. Wir verwenden nun diesen experimentellen Wert von  $1\text{ W/mK}$  in unserer Berechnung für  $ZT$ . Den elektrischen Wärmetransport berechnen wir wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben. Die Abbildung 3.15 zeigt den Verlauf der elektronischen Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. Wie man sieht nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Dotierung zu, was logisch ist, da mehr Ladungsträger zum Wärmetransport zur Verfügung stehen. Die Lage des Maximums im Temperaturverlauf stimmt ungefähr mit den Maxima in Power Faktor und Leitfähigkeit überein. Bei weiterem Temperaturanstieg nimmt die Wärmeleitfähigkeit, durch Anschwellen der 3D Streuung, wieder ab. Der elektronische Anteil der Wärmeleitung, der in Abb. 3.15 dargestellt ist, ist deutlich kleiner als der phononische Anteil. Der höchste berechnete Anteil würde, verglichen mit dem gemessenen Wert der Wärmeleitfähigkeit, nur 0.3% ausmachen.

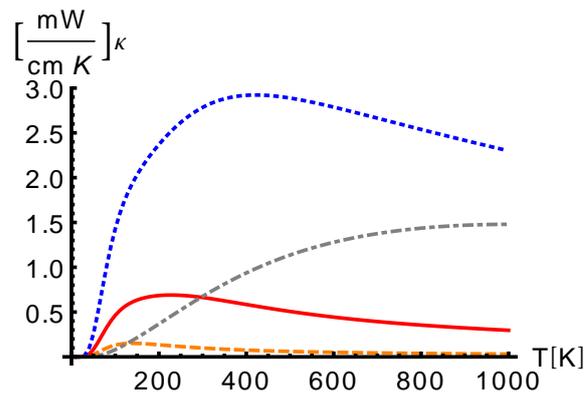


Abbildung 3.15.: Elektrische Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Dotierungen (Orange  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , Rot  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  und Blau  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ). Auch hier ist wieder als Referenz der Power Faktor von Bulk-Silizium mit einer Dotierung von  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  in grau eingezeichnet.

### 3.8.3. Vergleich mit Bulk-Silizium

In den Abbildungen des vorherigen Abschnitts ist mit der gestrichpunkteten Linie reines Silizium als Referenz eingezeichnet. Die Werte stammen aus dem gleichen Modell wie die anderen. Es wurden lediglich die Bedingungen für reines Silizium eingestellt. Dabei ist die Entartung der Leitungsbandkante wiederhergestellt, bei der entsprechenden Energie, die der experimentellen Bandlücke entspricht. Die effektiven Massen wurden der Literatur entnommen. Diese mit Tight-Binding zu berechnen ist nicht notwendig, da sie als Parameter in das Tight-Binding eingehen und man natürlich nur den Wert erhält, den man hineingesteckt hat. Auch die Geschwindigkeit der Ladungsträger stammt aus der Literatur.

Da sich alle Effekte im Niedrigtemperaturbereich abspielen, ist hier auch die starke Abweichung vom reinen Silizium zu sehen. Thermoelektrika aus Si/Ge hatten bisher ihr Einsatzgebiet im Bereich von 800K. Der Power Faktor sowie Seebeckkoeffizient und Leitfähigkeit sind für hohe Temperaturen nahezu konstant. Letztere liegen in diesem Bereich über den Werten der zwei niedrigen Dotierungen  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  und  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  der Quantenpunktkristalle. Die dotierte Probe mit  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  liegt immer darüber, bewegt sich aber mit steigender Temperatur immer weiter auf die Linie für Silizium zu.

Damit wird ersichtlich, dass die Nanostrukturierung für den Hochtemperaturbereich das elektronische System kaum verbessert hat. Lediglich die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  kann durch die Nanostrukturierung auch bei hohen Temperaturen abgesenkt sein. Für niedrige Temperaturen ergibt sich aber ein neues Anwendungsfeld für Si/Ge Thermoelektrika. Weiterhin lässt sich prüfen, ob mein Modell eine richtige Beweglichkeit für unverspanntes Silizium liefert. Vergleichen lässt sich dies mit einem Review von Jacobini *et al.*[40], in diesem Artikel ist

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

die Mobilität in Abhängigkeit der Dotierkonzentration bei Raumtemperatur untersucht worden. Das entwickelte Modell liefert eine Mobilität von  $301\text{cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Dotierung von  $10^{19}\frac{1}{\text{cm}^3}$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem von Jacobini et al. überein. Die Experimentellen Daten stammen von Irvin [41].

#### 3.8.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT

Die Gütezahl ZT soll die Aussagen des letzten Abschnitts noch einmal untermauern. Je größer sie ist, desto besser ist das Material für thermoelektrische Anwendungen geeignet. In Abb. 3.16 ist der deutliche Anstieg im Wert für ZT bei 50-100K zu sehen, der bei der höchsten Dotierung sogar den Wert von 1 übersteigt. Der Verlauf mit der Temperatur wird dabei von der Leitfähigkeit bestimmt. Der Peak in den Leitfähigkeiten stimmt mit dem rapiden Anstieg der ZT Kurven überein.

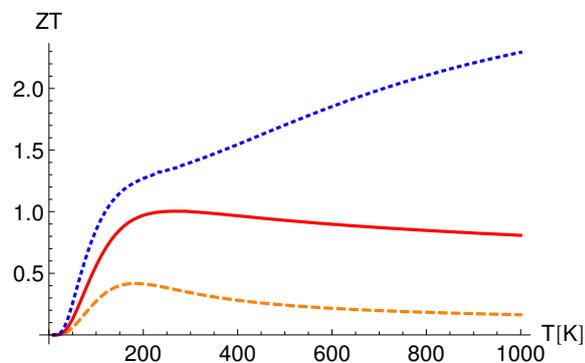


Abbildung 3.16.: Thermoelektrische Gütezahl ZT in Abhängigkeit der Temperatur (Orange  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , Rot  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  und Blau  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ).

Um die Änderung im Hochtemperaturverhalten zu verstehen, die in Abb.3.16 bei der höchsten Dotierung zu sehen ist, muss man noch einmal einen Blick auf das Bulksilizium werfen. Dessen ZT Wert steigt linear mit der Temperatur (Abb.3.17). Bei diesem Graphen wurde die gleiche Wärmeleitfähigkeit angenommen wie die des Quantenpunktkristalls, um das Verhalten des elektronischen Systems von Bulksilizium mit dem Quantenpunktkristall direkt vergleichen zu können. Der Unterschied ist, dass keine Zustände unterhalb der ursprünglichen Leitungsbandkante abgespalten werden, man also von vornherein ein Kontinuum an Bändern als Endzustände von Streuprozessen zur Verfügung hat. Die Dotierung ist mit  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  genauso groß wie die höchste betrachtete Dotierung im Quantenpunktkristall. Der lineare Anstieg entspricht dem Verhalten eines Kontinuums an Zuständen. Die Steigung passt auffällig gut zum Hochtemperaturverhalten des ZT-Werts für den Quantenpunktkristall mit der gleichen Dotierung. Die 3D Leitungszustände sind aufgrund der hohen Dotierung stark besetzt, die 2D Zustände, die durch die Quantenpunkte entstehen, machen nicht mehr den Hauptbeitrag aus.

Hier dominiert nun der linear ansteigende bulkartige Anteil. Sind, wie bei den beiden niedrigeren Dotierungen, noch nicht genügend aktivierte Elektronen vorhanden um auch die höheren Zustände im Kontinuum zu besetzen, so dominieren die 2D Zustände und der  $ZT$ -Wert fällt hinter dem Maximum wieder ab.

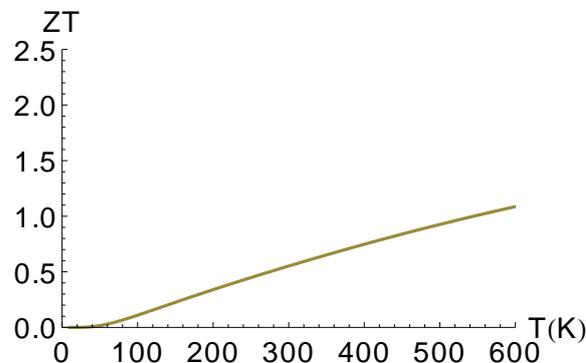


Abbildung 3.17.: Thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  von Bulk Silizium in Abhängigkeit der Temperatur. Unter der hypothetischen Annahme einer Wärmeleitfähigkeit von  $\kappa = 1\text{W/Km}$ .

Vergleicht man die berechneten Werte mit experimentellen, dann findet man einen deutlichen Unterschied im  $ZT$ -Wert. Für ein System aus p-dotierten Si/Ge Heterostrukturen [42] erreicht man bei Raumtemperatur (300 K) lediglich ca.  $ZT = 0.135$  bei einer Dotierung von  $7.2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ . Bei n-dotierten Schichten ( $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ) [43] nur noch  $ZT = 0.004$ . Berücksichtigt man, dass der Wert wegen der kleineren Dotierung um ein vielfaches kleiner ist, ist der erste Wert trotzdem sehr klein, verglichen mit dem berechneten Wert für die gleiche Dotierkonzentration in Abb. 3.17.

### 3.8.5. Diskussion

Die Nanostrukturierung führt zu einer deutlichen Vergrößerung der Gütezahl  $ZT$ . Dies geschieht schon im Niedrigtemperaturbereich. Man muss die Werte, die dieses Modell liefert, aber als obere Schranke verstehen. Die Verspannung, die durch die Quantenpunkte erzeugt wird, spielt eine entscheidende Rolle, daher sind möglichst perfekte Quantenpunkte nötig. Perfekt in Form und Reinheit, da man schon bei **Probe B** (70% Germaniumanteil) den Effekt nicht mehr in der Bandstruktur erkennen kann. Dieses Ziel zu erreichen ist unter realen experimentellen Bedingungen schwierig. Weiterhin enthält das Modell keine intrinsischen Störstellen, wie Korngrenzen, allein die Dotieratome werden in der Streuung durch geladene Störstellen berücksichtigt. Jedoch nicht ihr möglicher Einfluss auf die Materialverspannung, da die zusätzliche Atomspezies im Tight-Binding Modell berücksichtigt werden müsste, was einen zusätzlichen Parametersatz erfordert, der nicht einfach zu beschaffen ist.

### 3. Si/Ge-Quantenpunkte

Bei dem Parametersatz, der für die Si-Ge-Wechselwirkung aus dem Mittelwert der Si-Si- und Ge-Ge-Parameter gebildet wurde, stand die Frage im Raum ob diese Näherung zulässig ist oder ob dadurch Grenzflächenzustände unterschlagen bzw. hinzugefügt werden. Im Anhang in Abb. A.1 ist ein Vergleich zwischen der mit Tight-Binding und DFT berechneten Bandstruktur. Alle Merkmale der Region um die Bandlücke sind bei beiden gleich, wobei die Lage und Krümmung der Bänder natürlich nicht gleich sind. Aber es gibt keine Zustände, die nur in einem Fall auftreten, was die Frage nach möglichen zusätzlichen relevanten Zuständen beantwortet: Es gibt keine. Relevant bedeutet in diesem Kontext, dass der Zustand elektrisch aktiv werden kann, ein Zustand der zwar irgendwo lokalisiert ist aber energetisch so tief unterhalb der Fermienergie liegt, dass dieser immer besetzt ist, ist irrelevant für Transporteigenschaften. Unter dem Stichwort „Energy harvesting“ versteht man die Nutzung von ungenutzter Abwärme in großem Stil. Die vielversprechenden Energiequellen liegen meist in Temperaturbereichen ab 310K (Körperwärme) oder 600K (Auto, Industrieanlagen). Deshalb kommen die Quantenpunktkristalle für diese Anwendung nicht in Frage. Zusätzlich ist die Fertigung der QP-Kristalle im UHV mit Unterstützung von Lithographie eine aufwendige Prozedur und deshalb wirtschaftlich für eine Massenfertigung unbrauchbar. Die Arbeitstemperatur eines thermoelektrischen Generators basierend auf Quantenpunktkristallen liegt in einem Temperaturbereich von 100K bis 200K, für höhere Temperaturen kann man auf Standard Si/Ge Thermoelektrika zurückgreifen, da diese leichter herzustellen sind und die aufwendigen Quantenpunkte kaum einen Vorteil bringen.

Eine mögliche Anwendung der Quantenpunkt-Thermoelektrika darf wegen der aufwendigen Herstellung nur eine geringe Stückzahl benötigen und muss bei niedrigen Temperaturen arbeiten. Vorstellbar wären autarke Sensoren in der Antarktis oder Anwendungen in der Raumfahrt. Auch eine Anwendung als Peltierelement zur Kühlung ist denkbar.

# 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

## 4.1. Einleitung

Wie schon im zweiten Kapitel dieser Arbeit zu sehen ist, kann Nanostrukturierung einen großen Einfluss auf die elektrischen und phononischen Eigenschaften haben. Kann man einen Effekt gezielt kontrollieren, lässt sich damit ein Gewinn erzeugen. Es ist nicht bekannt, dass es Halb-Heusler Quantenpunkte in einem anderen Material gibt, daher wird die Nanostrukturierung etwas einfacher als im vorherigen Kapitel sein. Heterostrukturen lassen sich einfacher herstellen, solange die Unterschiede in den Gitterkonstanten nicht zu groß sind. Als Faustregel kann man Materialien mit 3% Unterschied in der Gitterkonstante gerade noch aufeinander wachsen lassen. Halb-Heusler-Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass hier drei verschiedene Atomspezies in einem Material vereinigt sind. Sie bilden ein Gitter, das aus zwei Untergittern zusammengesetzt werden kann. Zwei der Atomspezies befinden sich auf einem NaCl-Gitter, während sich die dritte Spezies auf einem Zinkblendegitter innerhalb der würfelförmigen Zwischengitterplätze befindet. Diese Struktur bietet nun sehr viele kombinatorische Möglichkeiten verschiedener Elemente des Periodensystems. Es hat sich herausgestellt, dass Kombinationen, die insgesamt auf 18 Valenzelektronen kommen, besonders stabil und halbleitend sind [44]. Die spezifischen Materialeigenschaften hängen nun von den beteiligten Atomsorten ab, genau wie die Gitterkonstanten. Es sind nun Materialien zu finden, die möglichst in diese Stabilitätsklasse fallen und eine kleine Differenz der Gitterkonstanten aufweisen.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

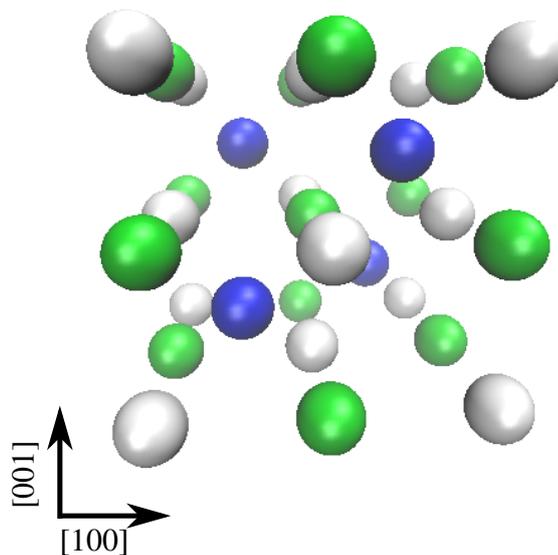


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der [100] Einheitszelle. Die Farbskala ist: Zr weiß, Ni(Co) blau und Sn(Bi) grün.

Es existiert bereits eine Übersicht [45], in der alle bekannten stabilen Halb-Heusler<sup>1</sup> mit 18 Valenzelektronen aufgelistet sind. Davon haben ZrCoBi und ZrNiSn sehr ähnliche experimentell bestimmte Gitterkonstanten. Diese beiden Stoffe bilden die Basis dieses Kapitels. Um die thermoelektrischen Eigenschaften zu erforschen, werden Leitfähigkeit und der Seebeckkoeffizient berechnet, da diese multiplikativ in den Power Faktor 2.2 eingehen. Beide Materialien sind erstaunlicherweise Halbleiter, obwohl sie ausschließlich aus metallischen Elementen zusammengesetzt sind. Diese Eigenschaft ist vielversprechend, da man in Halbleitern durch Dotierung die Möglichkeit hat, die Fermienergie stark zu beeinflussen. Die Lage jener spielt eine entscheidende Rolle in den Transportkoeffizienten (Formel 2.30). Da vor allem ZrCoBi schwer herzustellen ist, gibt es zu diesem Halb-Heusler, aber auch zu ZrNiSn keine umfangreichen theoretischen Untersuchungen. Daher soll in diesem Kapitel ein möglichst umfassendes Bild gezeichnet werden, beginnend mit den Bulkeigenschaften, über den Einfluss von Ni(Co) Defekten, bis hin zu Realisierung von Heterostrukturen. Die Berechnungen der Materialeigenschaften soll möglichst frei von empirischen Parametern erfolgen, deshalb wird eine *ab initio*

<sup>1</sup>Mit dieser Materialklasse beschäftigen sich auch experimentelle Arbeitsgruppen der Physik, in dem von der DFG (Deutschen Forschungsgemeinschaft) geförderten Schwerpunktsprogramm (SPP 1386 „Nanostrukturierte Thermoelektrika“), dem auch dieses Projekt angehört.

Methode verwendet. Es handelt sich um die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die in Quantum-Espresso [46] implementiert ist. Dieses Programm verwendet ebene Wellen als Basis und beschreibt die Elemente über Pseudopotentiale.

## 4.2. Bulkeigenschaften

Zu den grundlegenden Eigenschaften des Bulkmaterials zählen die Gitterkonstante, sowie elastische Konstanten, Deformationspotentiale und die elektronische Bandstruktur. Alle diese Informationen werden in den im ersten Kapitel beschriebenen Modellen benötigt.

### 4.2.1. Gitterkonstanten

Zunächst werden die Pseudopotentiale für die einzelnen Elemente überprüft. Dies ist notwendig, um die Gleichgewichtsgitterkonstante der Pseudopotentiale zu testen. Weiterhin werden in diesem Schritt die Cutoff Energien für die Wellenfunktion und die Dichte optimiert. Sind die Cutoffs zu groß, wird nur unnötig Rechenleistung verbraucht ohne nennenswert bessere Ergebnisse zu erhalten. Als Referenz dienen ebenfalls mit DFT berechnete Gitterkonstanten, die aus der Literatur stammen. Dabei muss die für den Vergleich benutzte Gitterstruktur nicht mit der energetisch günstigsten Phase des Elements übereinstimmen.

Element	Gittertyp	a [Å]	Lit. [Å]
Zr	hcp	3.27	3.24 [47]
Co	hcp	2.49	2.49 [48]
Bi	bcc	4.01	4.01 [49]
Ni	fcc	3.52	3.51 [50]
Sn	diamond	6.65	6.66 [50]

Tabelle 4.1.: Berechnete Gitterkonstante der zu Grunde liegenden Elemente, verglichen mit (berechneten) Literaturwerten.

Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist bei allen beteiligten Elementen sehr gut, Tab.4.1 belegt dies. Im nächsten Schritt werden die Gitterkonstanten der beiden Halb-Heusler berechnet, die Energie Cutoffs werden dabei durch das „schwierigste“ Element bestimmt, in diesem Fall Bismut, da es das schwerste mit den meisten Elektronen ist. Die Gitterkonstanten passen ebenfalls wieder gut, diesmal zu den experimentell bestimmten Gitterkonstanten, überein. Auch wenn sie von DFT leicht überschätzt werden (Tab.4.2).

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

	a[bohr/Å]	$a_{exp}$ [Å]
ZrCoBi	11.81/6.25	6.19[51]
ZrNiSn	11.63/6.15	6.11[52]

Tabelle 4.2.: Berechnete Gitterkonstante von ZrCoBi und ZrNiSn verglichen mit experimentellen Werten.

#### 4.2.2. Elastische Konstanten

Um ein tieferes Verständnis von der Materialklasse zu erhalten, sind alle Informationen nützlich, die man mit dem gleichen Modell, also der DFT, erhalten kann. Da die Gleichgewichtsgitterkonstanten bekannt sind, werden auf Basis derer die elastischen Konstanten bestimmt. Diese beschreiben den Zusammenhang zwischen Verspannung und Verzerrung:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}, \quad (4.1)$$

wobei  $\sigma$  der Spannungs- und  $\epsilon$  der Verzerrungstensor ist. In Gl. 4.1 wird die Einsteinsche Summenkonvention[53] verwendet. Sind beide Tensoren symmetrisch, so lassen sie sich auf 6 Einträge reduzieren.

Nutzt man die Voigt Notation [54], kann man jeweils zwei Indizes der  $C$ 's zu einem zusammenfassen, und die Tensoren  $\sigma$  und  $\epsilon$  lassen sich als Vektoren schreiben:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{12} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Der Tensor der elastischen Konstanten ist damit formal nur noch ein Tensor 2. Stufe. Speziell für kubische Systeme reduziert sich die Anzahl unabhängiger Einträge auf 3:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & 0 & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Zur Berechnung der  $C$ 's mit DFT muss man den Umweg über die Energie gehen, die durch eine Verzerrung des Kristalls dem System hinzugefügt wird. Dieser Anteil wird der Gesamtenergie des unverzerrten Kristalls aufgeschlagen und lässt sich so durch Subtrahieren der

ersteren bestimmen. Die Energiedichte  $U$  für ein kubisches System ist gegeben durch[55]

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2 + \epsilon_{33}^2) + \frac{1}{2}C_{11}(\epsilon_{12}^2 + \epsilon_{23}^2 + \epsilon_{13}^2) + C_{12}(\epsilon_{22}\epsilon_{33} + \epsilon_{11}\epsilon_{33} + \epsilon_{11}\epsilon_{22}). \quad (4.4)$$

Durch geeignete Wahl der Verformungsrichtung bzw. Art der Verformung lassen sich einzelne Komponenten des Elastizitätstensors berechnen. Zur Bestimmung von  $C_{11}$  wird der Kristall in genau einer Richtung verformt. Da die Verformung quadratisch in die Energiedichte eingeht, macht es keinen Unterschied, ob gestaucht oder gedehnt wird. Die entsprechende Verschiebung der Atompositionen erhält man, indem man das geforderte  $\epsilon$  auf die Ursprungskordinaten anwendet.

$$\mathbf{u}' = [\mathbf{1} + \epsilon]\mathbf{u} \quad (4.5)$$

$\mathbf{u}'$  ist der neue Ortsvektor und  $\mathbf{u}$  der ursprüngliche vor der Verzerrung. Da alle anderen  $\epsilon$ 's gleich Null sind, vereinfacht sich der Zusammenhang zu

$$C_{11} = \frac{d^2}{dx^2}E(x)/V, \quad x = \epsilon_{11}. \quad (4.6)$$

Hier wurde die Energiedichte  $U$  durch die Gesamtenergie  $E = U \cdot V$  ersetzt, wobei  $V$  das Volumen des Kristalls darstellt.  $C_{12}$  lässt sich aus einer Rechnung bei hydrostatischem Druck und der Beziehung

$$C_{12} = \frac{1}{2} \left( 2 \frac{d^2}{dx^2}E(x)/3V - C_{11} \right) \quad x = \epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} \quad (4.7)$$

berechnen. Dies ist direkt anwendbar, da  $C_{11}$  schon vorher berechnet wird (Gl. 4.6). Bei  $C_{44}$  kann noch zwischen zwei Arten unterschieden werden. Zum einen das  $C_{44}^0$ , welches man erhält wenn man die Energie für eine mit dem entsprechenden Tensor verzerrte Struktur berechnet und zum anderen  $C_{44}$ , wenn man bei der Rechnung eine Relaxation der Atompositionen in der Superzelle zulässt. Zunächst wird der Verzerrungstensor

$$\begin{pmatrix} 0 & x & 0 \\ x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{x^2}{1-x^2} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

angewandt. Wobei  $x$  wie bei den anderen Tensoren oben der Parameter der Verzerrung ist. Im ersten Fall wird eine interne Relaxation der Atompositionen untersagt, im zweiten zugelassen. Dann wird über die Beziehung

$$C_{44} = \frac{d^2}{dx^2}E(x)/V. \quad (4.9)$$

das  $C_{44}$  bzw.  $C_{44}^0$  berechnet. Die Rechnung ohne die interne Relaxation wird immer den größeren Wert haben, da die Verspannung nicht weiter abgebaut werden kann und die Energiedifferenz damit größer sein muss.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

Mit dieser Methode erhält man die Werte für die elastischen Konstanten von ZrCoBi und ZrNiSn (Tab. 4.3).

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}/C_{44}^0$
ZrCoBi	227.2	54.0	40.6/57.1
ZrNiSn	233.6	58.1	63.7/66.3

Tabelle 4.3.: Elastische Konstanten beider Materialien in  $10^{10} \times \text{erg}/\text{cm}^3$ .

### 4.2.3. Deformationspotentiale

Die Deformationspotentiale eines Materials sind interessante Größen, da sie in verschiedene Modelle zur Berechnung von Materialeigenschaften eingehen. Das wichtigste Einsatzfeld ist die Elektron-Phonon Streuung, was durchaus anschaulich ist, da das Phonon eine Verzerrung des Kristalls ist und so das Elektronensystem beeinflussen kann. Das Modell für die Deformationspotentiale hängt von den Zuständen ab, an denen man interessiert ist. Abhängig von Symmetrie und Entartung sind unterschiedlich viele Parameter nötig. Die Leitungsbänder liegen am X-Punkt und sind zweifach entartet. Es genügen also zwei Parameter, um Verschiebung und Aufspaltung der Zustände durch eine Verzerrung zu beschreiben.  $\Xi_u$  liefert die Aufspaltung der zwei Zustände und  $\Xi_d$  die Verschiebung auf der Energieskala. Herring und Voigt [37] haben den Verzerrungshamiltonoperator wie folgt definiert:

$$H_{\text{HV}} = \Xi_d \text{Tr}\{\mathbf{e}\} + \Xi_u (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{k}}). \quad (4.10)$$

Der erste Term wirkt nur auf die Spur des Verzerrungstensors  $\mathbf{e}$ , der zweite auf die Komponente des Verzerrungstensors in eine der Richtungen in der die Leitungsbandminima liegen. Der Vektor  $\hat{\mathbf{k}}$  ist der Einheitsvektor in eine dieser Richtungen. In diesem Fall liegt  $\hat{\mathbf{k}}$  auf den Koordinatenachsen, da die Leitungsbandminima in X-Richtung liegen, was die Berechnung vereinfacht.

Die Berechnung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst bringt man eine Verzerrung ein, bei der die Spur von  $\mathbf{e}$  gleich Null ist. Daraus erhält man  $\Xi_u$ . Mit dieser Information und einer beliebigen Verzerrung, bei der  $\text{Tr}\{\mathbf{e}\} \neq 0$  ist, berechnet man  $\Xi_d$ .

Die Zustände der Valenzbandkante haben eine andere Symmetrie. Sie liegen am  $\Gamma$ -Punkt und sind dreifach entartet. Es sind folglich mehr Parameter nötig, um das Verhalten unter Verzerrung zu beschreiben. Ein Hamiltonoperator für diese Situation wurde von Pikus und Bir[56] entwickelt, ein Schema, wie die einzelnen Parameter aus der Aufspaltung der Valenzbandzustände zu berechnen sind, findet sich bei Christensen [57]. Üblich werden die Koeffizienten mit  $a$ ,  $b$  und  $d$  bezeichnet.

	ZrNiSn		ZrCoBi	
	PBE	HSE	PBE	HSE
$\Xi_d$	3.7		2.89	
$\Xi_u$	0.8		0.88	
a		4.933		4.746
b	-1.717		-1.503	
d	-4.27		-3.927	

Tabelle 4.4.: Deformationspotentiale für Valenz und Leitungsbandzustände von ZrCoBi und ZrNiSn in eV. Der Wert für a kann mit Quantum-Espresso nicht berechnet werden, da kein fester Energienullpunkt existiert.

Das Volumendeformationspotential  $a$  wird aus der Energieänderung  $\Delta E$  bei fraktioneller Volumenänderung  $\Delta V/V$  berechnet:

$$\Delta E = a \frac{\Delta V}{V}, \quad (4.11)$$

wobei  $\Delta\Omega = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$  ist.

Die anderen beiden Koeffizienten sind etwas aufwendiger zu bestimmen:

1.  $b$  berechnet sich aus einer tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle, bei der alle Außerdiagonalelemente gleich Null sind und das Volumen erhalten bleibt.
2.  $d$  wird aus einer trigonalen Verzerrung heraus berechnet, bei der alle Außerdiagonalelemente nun den gleichen Wert besitzen und der Verzerrungstensor auf der Diagonale Nullen stehen hat.

In beiden Fällen entsteht eine Aufspaltung des dreifach entarteten Valenzbandes am  $\Gamma$ -Punkt in ein einfach ( $E_1$ ) und ein zweifach ( $E_2$ ) entartetes Energieniveau. Aus der Aufspaltung von ihrem gemeinsamen Schwerpunkt lassen sich die Koeffizienten  $b$  und  $d$  wie folgt berechnen:

$$\Delta = E_1 - \frac{1}{3}(E_1 + 2E_2) = 3b\gamma \quad (4.12)$$

$$\Delta = E_1 - \frac{1}{3}(E_1 + 2E_2) = \sqrt{3}d\gamma \quad (4.13)$$

Dabei ist  $\gamma$  der Wert der Elemente des Verzerrungstensors.

Die Berechnung des Volumendeformationspotentials  $a$  stellt in Quantum-Espresso [46] ein Problem dar, da kein wohldefinierter Energienullpunkt existiert. Der Vergleich verschieden stark verzerrter Zellen ist daher nicht möglich. Das „all electron“ DFT Programm FHI AIMS [58] besitzt dagegen einen definierten Nullpunkt, daher wird dieser eine Parameter nicht mit

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

Quantum-Espresso [46] berechnet sondern mit AIMS. Die anderen Deformationspotentiale werden über die Energieaufspaltung der Zustände einer Verzerrung berechnet, daher existiert das Problem mit dem Nullpunkt nicht. Die Werte für  $a$ ,  $b$  und  $d$  sind in Tab. 4.4 für ZrCoBi und ZrNiSn zusammengefasst.

#### 4.2.4. Phononen

Die Kenntnis über die Gitterschwingungen, die Phononen, eines Materials erlaubt nicht nur die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit über die lineare Näherung bei  $q \rightarrow 0$  sondern bildet auch eine notwendige Voraussetzung für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Phononen eines Materials zu berechnen. Um möglichst geschlossen zu arbeiten und die Anzahl verwendeter Methoden nicht unnötig zu vergrößern, auch um weiterhin mit *ab initio* Methoden zu verwenden, wird hier die Dichtefunktional Störungstheorie (DFPT) [18] verwendet. Diese basiert hauptsächlich auf der Trennung des Vibrationssystems der Kerne und dem Elektronensystem durch die Born Oppenheimer Näherung [32].

Mit Quantum-Espresso [46] lässt sich das Phononenspektrum des Materials mittel DFPT berechnen. Man erhält die volle dreidimensionale Information, aus der die gewünschten Spektren zwischen Hochsymmetriepunkten ausgegeben werden können. Je nach Eigenart des betrachteten Systems können die relevanten Teile des Spektrums ganz unterschiedliche sein. Untersucht man geschichtete Strukturen, ist die Stapelrichtung wichtig. Abhängig davon mit welcher Kristallrichtung diese übereinstimmt, sind die akustischen Zweige des Spektrums teilweise oder nicht entartet.

Es werden zwei verschiedene Stapelrichtungen betrachtet. Bei der einen liegt die Stapelrichtung in [100]-Richtung. Hier erhält man zwei entartete transversal akustische (TA) Zweige und einen longitudinal akustischen (LA) Zweig. Die zweite Grenzfläche liegt in [110]-Richtung, dann ist die Entartung der TA Phononen aufgehoben. Weiterhin lässt sich allgemein sagen, dass die [100]-Richtung die für akustische Phononen leichte Kristallrichtung ist, hier ist die Gruppengeschwindigkeit  $\frac{d\omega}{dq}$  dieser maximal. Weicht man davon ab, findet man eine Verringerung letzterer.

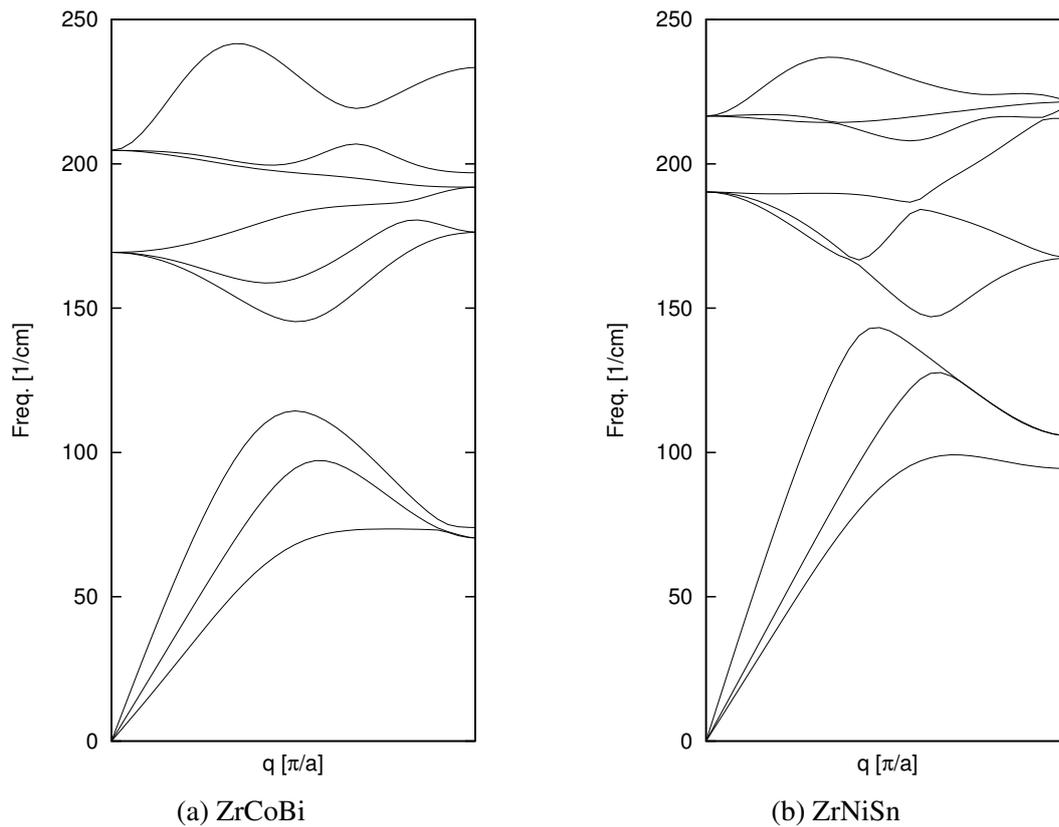


Abbildung 4.2.: Berechnete Phononspektren in [110] Richtung für ZrCoBi und ZrNiSn.

Die optischen Phononen liegen bei ZrCoBi und ZrNiSn sehr tief. Bei ZrNiSn gibt es zwischen den akustischen und optischen Phononen nur eine winzige Lücke, die durch eine vermiedene Kreuzung der akustischen und optischen Zweige entsteht. Bei ZrCoBi tritt das gleiche Verhalten auf, jedoch ist die Lücke deutlich größer. Die Phononenspektren dienen nun als Grundlage für ein Modell der Wärmeleitung des Kristallgitters.

#### 4.2.5. Wärmeleitfähigkeit des Gitters

Die Wärmeleitfähigkeit eines Materials zu berechnen ist äußerst schwierig. Daher wird versucht durch Approximationen und einfachere Modelle eine möglichst genaue Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit zu erhalten.

Berechnet man nun mit den Phononenspektren die Wärmeleitfähigkeiten von ZrNiSn und ZrCoBi mit Formel 2.36, erhält man die Werte, die in Tab. 4.5 aufgelistet sind.

J. Shiomi *et al.* [19] geben in ihrem Artikel einen Wert für ZrCoSb an. Dieses Material ist auch ein Halb-Heusler bei dem lediglich das dritte Element ein anderes ist, aber aus der gleichen Spalte des Periodensystems wie Bismut stammt. Die Verbindung ist also isoelektronisch und weicht sozusagen nur in einer Atommasse vom ZrCoBi ab. Erwartungsgemäß sollte es eine

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

$\kappa$ [W/mK] @ T = 300K	
ZrCoBi	22.5
ZrNiSn	26.5

Tabelle 4.5.: Berechnete Wärmeleitfähigkeiten aus den Phononenspektren von ZrCoBi und ZrNiSn bei 300K.

ähnliche Wärmeleitfähigkeit besitzen. Bei ihrer Methode schwankt die Wärmeleitfähigkeit mit der Zellgröße, aber im Mittel liegt sie für ZrCoSb bei 21.6 W/mK, was mit dem aus den Phononenspektren errechneten Wert von 22.5 W/mK für ZrCoBi von der Größenordnung gut übereinstimmt. Eine exakte Übereinstimmung wäre zufällig und nicht realistisch, da das Material nicht das selbe ist und nicht sichergestellt ist, dass der Faktor  $A_0$  universell für diese Materialklasse eingesetzt wird.

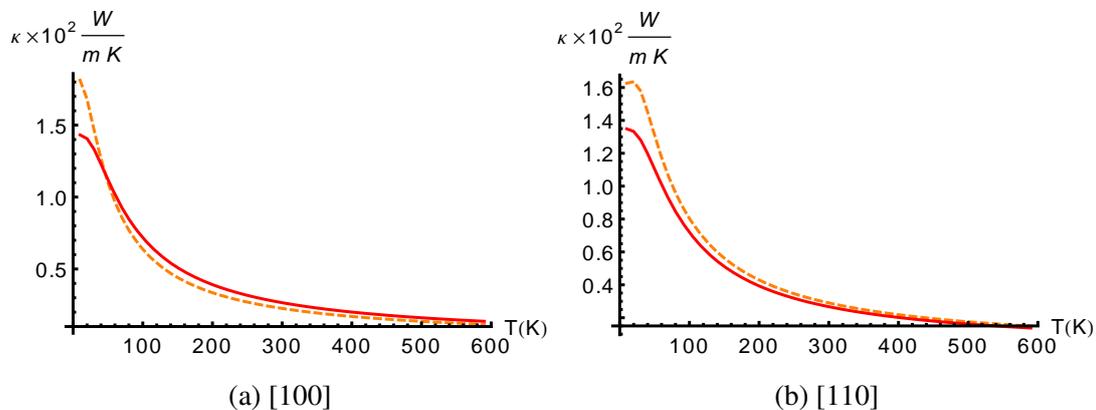


Abbildung 4.3.: Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für zwei verschiedene Kristallrichtungen. Orange gestrichelt ist ZrCoBi und durchgezogen rot ist ZrNiSn.

Vergleicht man diese theoretischen Werte mit dem Experiment, erhält man einen deutlichen Unterschied. Die experimentellen sind deutlich kleiner. Das liegt an den unvermeidbaren Gitterfehlern im realen Material, während in den Rechnungen immer der perfekte Kristall angenommen wird, der keine solcher Streuzentren aufweist.

#### 4.2.6. Elektronenbandstruktur

Von grundlegendem Interesse sind zunächst die elektronischen Bandstrukturen der Einzelmaterialien ZrCoBi und ZrNiSn. Zwar ist das Ziel die Untersuchung von Multilagenstrukturen, jedoch ist dies ohne die Kenntnis über die Zustände und deren Ursprung (Orbitalzusammensetzung) nur schwer möglich. Betrachtet wird ein Pfad in der Brillouin-Zone (BZ) durch die

folgenden Hochsymmetriepunkte: W - L -  $\Gamma$  - X - W.

### ZrCoBi

Abb.4.4 zeigt die Bandstruktur von ZrCoBi. Die Bandlücke ist indirekt und besteht zwischen dem L-Punkt (Valenzband) und dem X-Punkt (Leitungsband) und beträgt 0.967 eV. Der höchste Valenzbandzustand am  $\Gamma$ -Punkt liegt 0.03 eV unterhalb dem des L-Punktes. Es ist zu erkennen, dass die Bandlücke nach oben hauptsächlich durch ein weit nach unten ragendes Leitungsband bestimmt wird. Zu erwarten wäre nun eine hohe Leitfähigkeit in Richtung der X-Punkte. Im Valenzband fällt die Zuordnung schwerer, da L- und  $\Gamma$ -Punkt an der Bandkante liegen. Welche Elemente an den Zuständen an der Bandlücke beteiligt sind erfährt man über einen Blick auf die projizierte Zustandsdichte (PDOS), bei der den Zuständen die Anteile der beteiligten Atome zugeordnet werden. Abbildung 4.5 zeigt die Zustandsdichte der d-Orbitale von Zr und Co an den beiden Atomen. Da diese unter kubischer Kristallsymmetrie in zwei Gruppen zerfallen,  $e_g$  und  $t_{2g}$  (Illustration in Kap. A.4), wird repräsentativ ein Orbital aus jeder Gruppe geplottet. Andere Orbitale und Elemente sind an den Bandkanten nicht beteiligt. Es zeigt sich, dass Zr und Co gleichermaßen an der Valenzbandkante beteiligt sind, während an der Leitungsbandkante Co überwiegt.

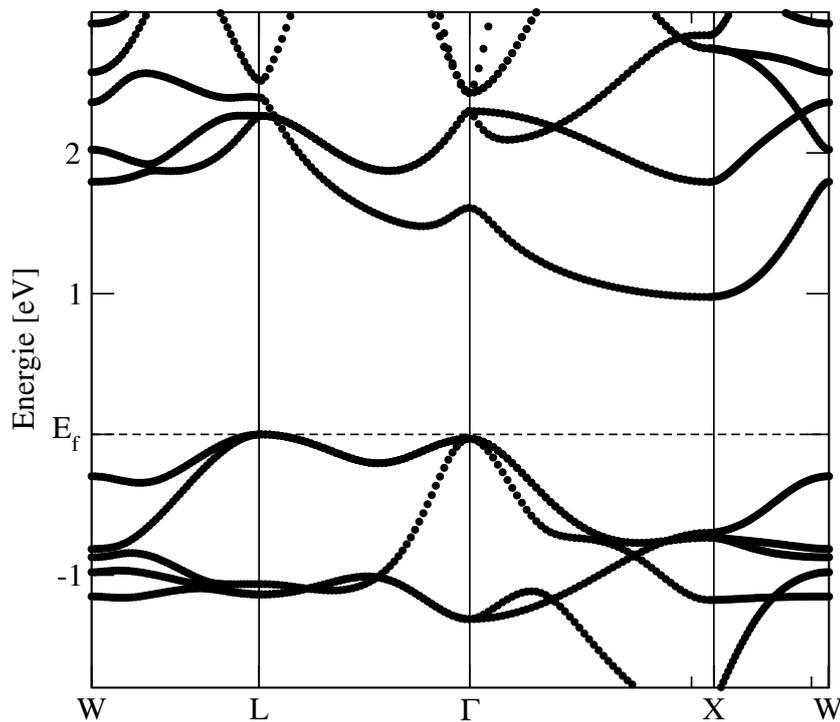


Abbildung 4.4.: Bandstruktur für die fcc-Einheitszelle von ZrCoBi.  $E_f$  markiert den obersten besetzten Zustand.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

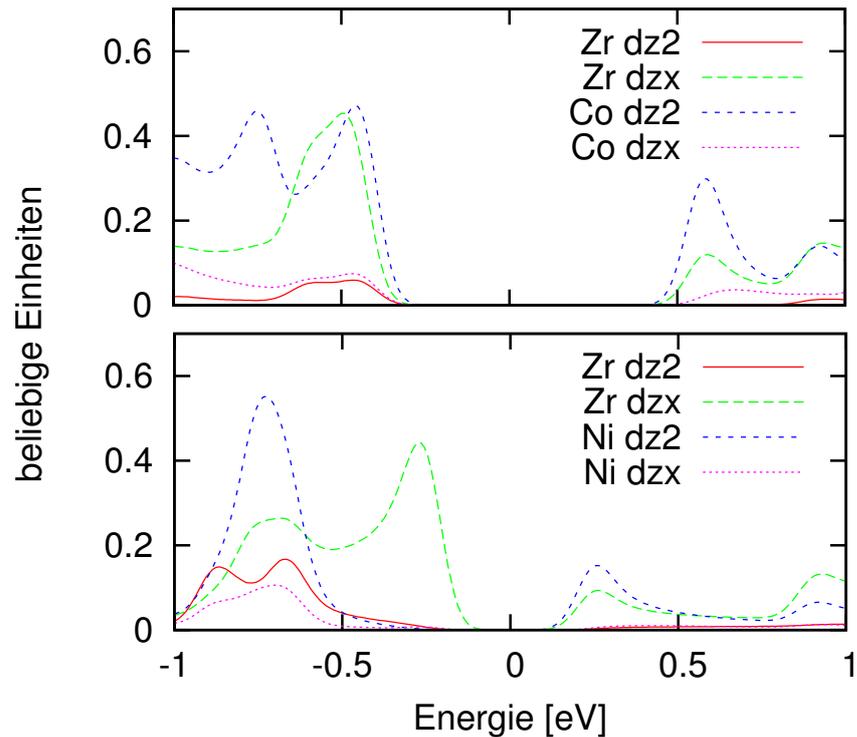


Abbildung 4.5.: PDOS an den Bandkanten von ZrCoBi und ZrNiSn. In beiden Fällen sind nur Zr und Ni(Co) an den Bandkanten beteiligt, das PDOS des dritten Elements (Sn, Bi) ist deshalb nicht gezeigt.

#### ZrNiSn

Wie bei ZrCoBi schon angesprochen, wird bei ZrNiSn (Abb.4.6) die Bandlücke nach oben durch das gleiche Band beschränkt, was aber in diesem Fall noch tiefer liegt und damit die Bandlücke nur noch 0.436 eV groß ist. Ein weiterer wichtiger Unterschied zu ZrCoBi ist, dass der L-Punkt nicht das Valenzbandmaximum bildet, sondern der  $\Gamma$ -Punkt, und der L-Punkt deutlich tiefer unter der Valenzbandkante liegt als beim ersten Material.

Auch beim ZrNiSn lohnt sich ein Blick auf das PDOS an den Bandkanten. Hier wird die Valenzbandkante hauptsächlich vom Zr gebildet, der Ni Peak liegt ca. 0.5 eV tiefer, während jetzt die Leitungsbandkante aus Zr und Ni gleichermaßen zusammengesetzt ist. Wie auch schon beim ZrCoBi sind die Sn Zustände nicht an der Bildung der Bandlücke beteiligt.

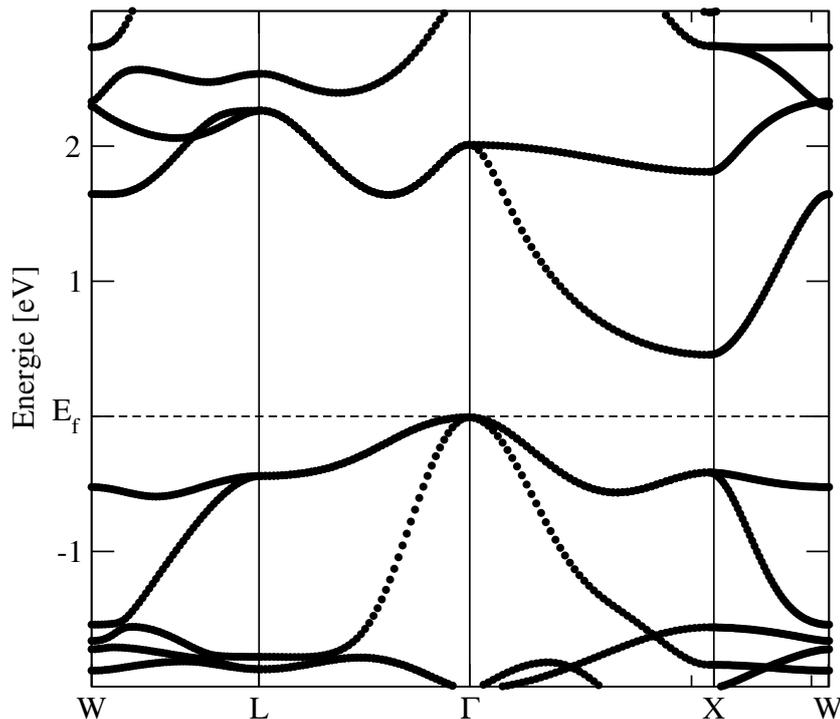


Abbildung 4.6.: Bandstruktur für die fcc-Einheitszelle von ZrNiSn.  $E_f$  markiert den obersten besetzten Zustand.

In beiden Fällen besteht das Leitungsband aus einem, mit den restlichen Leitungsbandzuständen verglichen, sehr tief liegenden einzelnen Band. Diese Konfiguration ist günstig für niedrigere Streuung von diesem in die anderen Leitungsbander, weil diese energetisch weiter oben liegen. So gesehen ist das ZrNiSn der bessere Kandidat für eine hohe Leitfähigkeit, da die Bandlücke kleiner ist als beim ZrCoBi.

Inwieweit sich diese Merkmale der Bandstrukturen der beiden Ausgangsmaterialien in denen der Heterostrukturen wiederfinden, wird sich später zeigen. Bandoffsets, Rückfaltung und Grenzflächen können einen drastischen Einfluss haben. Andererseits kann dies auch neue Effekte hervorrufen, die zu neuen Anwendungen führen können.

### 4.2.7. Defekte

Defekte sind bei der Fabrikation oft nur mit großem Aufwand zu vermeiden. Sie können aber durchaus erwünscht sein, dann nennt man sie Dotierung.

Optische Experimente, mit denen die direkte Bandlücke am  $\Gamma$ -Punkt vermessen wird, ergeben eine Bandlücke bei ZrNiSn von 0.13 eV [59]. Dies passt nicht zu den Ergebnissen unserer Rechnungen, die eine deutlich größere Bandlücke zeigen. Da die DFT dazu neigt die Bandlücke zu unterschätzen, wäre mit einer noch größeren im Experiment gerechnet worden.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

Die Vermutung liegt nahe, dass ein Puzzleteil fehlt, welches die Präsenz von Defekten darstellt.

Es gibt bei ternären Verbindungen eine Vielzahl von möglichen Defekten. Wir konzentrieren uns auf Fehlordnungen auf dem Zinkblendegitter des Halb-Heuslers, da auf diesem die Hälfte der Plätze frei sind und somit mehr Raum für Unordnung bieten kann. Deshalb werden drei Typen untersucht: Ein zusätzliches Co(Ni)-Atom auf einem ursprünglich leeren Gitterplatz, ein fehlendes Co(Ni)-Atom und ein Co(Ni)-Atom, das sich von seinem ursprünglichen Platz auf einen anderen freien, im Idealfall unbesetzten, verschoben hat.

Um das Auftreten von Defekten zu untersuchen benötigt man die Formationsenergie [60] des spezifischen Defekts, um dessen Bildungswahrscheinlichkeit bestimmen zu können. Die Formationsenergie eines ungeladenen Defekts berechnet sich aus der Differenz zwischen der Gesamtenergie der Supercelle  $E_{\text{tot}}$ , die den Defekt enthält, und den chemischen Potentialen der Einzelmaterialien  $\mu_i$ .

$$E_{\text{f}}^{\text{d}} = E_{\text{tot}}^{\text{d}} - \sum_i n_i \mu_i \quad (4.14)$$

Liegt ein geladener Defekt vor ist das chemische Potential der Elektronen hinzuzufügen:

$$E_{\text{ch}}^{\text{d}} = E_{\text{tot}}^{\text{d}} - \sum_i n_i \mu_i - n_e \mu_e. \quad (4.15)$$

Dieser Formalismus birgt ein Problem, da die Supercelle mit dem geladenen Defekt eine endliche Größe besitzt. Durch die periodischen Randbedingungen und die langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung kann der Defekt mit sich selbst wechselwirken, was zu einer Energieänderung der Gesamtenergie der Supercelle führt und einen Korrekturterm erfordert. Verschiedene Ansätze finden sich in [61]. Meiner Meinung nach ist es aber nur eine Verlagerung des Problems, da nun der Korrekturterm mehr oder weniger aufwendig berechnet werden muss und unter Umständen auch empirische Parameter enthalten kann. Um dieses Problem zu umgehen, wird zusätzlich zu den Gesamtenergien der geladenen Defekte eine Bulkzelle gleicher Größe in verschiedenen Ladungszuständen berechnet. Die Differenz aus der Defektzelle mit Defekt  $E_{\text{ch}}^{\text{d}}$  und der gleich geladenen Bulkzelle  $E_{\text{ch}}^{\text{b}}$  entfernt damit auch die elektrostatische Wechselwirkung des Defekts mit seinen periodischen Abbildern. Die Summe über die chemischen Potentiale  $\mu_i$  erstreckt sich nur noch über die zusätzlichen bzw. fehlenden Atome zur Bulkzelle.

$$E_{\text{f}}^{\text{d}} = E_{\text{ch}}^{\text{d}} - E_{\text{ch}}^{\text{b}} - \sum_i n_i \mu_i - n_e \mu_e \quad (4.16)$$

Da die Defekte im folgenden Textabschnitt sehr oft genannt werden und die Typen sowohl in ZrNiSn als auch in ZrCoBi auftreten, möchte ich an dieser Stelle ein paar Abkürzungen einführen:

- Zusätzliches Ni(Co):  $\text{Ni}_i(\text{Co}_i)$ -Defekt
- Ni(Co)-Leerstelle:  $V_{\text{Ni}}(V_{\text{Co}})$ -Defekt
- Verschobenes Ni(Co)-Atom:  $(V_{\text{Ni}}\text{Ni}_i)$ - bzw.  $(V_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt

Alle hier durchgeführten Defektrechnungen entsprechen einer Defektkonzentration von ca. 1%. Ein Defektatom kommt in einer Supercelle auf 96 Atome, was dem 8-fachen der kleinsten einfach kubischen Einheitszelle entspricht.

### Nickel-Defekte

Die Defekte haben nicht nur einen Einfluss auf die Atompositionen, die sie durch ihre Anwesenheit verschieben. Sondern durch die zusätzlichen Zustände und die Verspannung sind Änderungen der Bandstruktur, verglichen mit dem Bulkmaterial, zu erwarten. Ob diese nützlich oder kontraproduktiv sind lässt sich erst nach umfangreichen Untersuchungen sagen. Begrüßenswert wären isolierte Bänder oder eine starke Änderung in der Zustandsdichte, weil genau darauf der Seebeckkoeffizient besonders sensitiv ist.

Die Abb.4.7 zeigt die Bandstrukturen für die drei verschiedenen Nickel Defekttypen, zum Vergleich ist außerdem noch die Bandstruktur für das Bulkmaterial ohne Defekt gezeigt. Um mit dem einfachsten Defekt zu beginnen, betrachtet man den  $V_{\text{Ni}}$ -Defekt (Abb. 4.7b). Dieser unterscheidet sich auf den ersten Blick kaum von der Bulkbandstruktur. Auch er bildet einen Halbleiter, bei dem hauptsächlich Entartungen in den unteren Leitungsbandzuständen aufgehoben sind, was die Bandlücke etwas verkleinert. Die oberen Valenzzustände werden noch weniger beeinflusst. Eine aufgehobene Entartung am M-Punkt ist der größte Unterschied, das Maximum links vom X-Punkt bleibt erhalten. Die beiden anderen Defekte besitzen ein vollständig gefülltes Defektband und bilden damit einen indirekten Halbleiter zwischen  $\Gamma$ -Punkt und M-Punkt. Während dieses beim  $\text{Ni}_i$ -Defekt komplett innerhalb der ursprünglichen Bandlücke liegt, berührt es beim  $(V_{\text{Ni}}\text{Ni}_i)$ -Defekt die Zustände der ursprünglichen Valenzzustände. Beide Defektbänder weisen eine nicht übersehbare Dispersion auf. Das bedeutet, dass dieser Zustand nicht am Defektatom lokalisiert ist. Vielmehr werden diese Defekttypen nicht durch das Defektatom selbst gebildet, sondern das Defektatom und dessen direkte Umgebung bilden den Defekt. Das bedeutet aber, dass der Unterschied zwischen beiden Defekten nicht so groß ist. Während beim verschobenen Atom senkrecht zur Verschiebung eine 3er Kette gebildet wird und in der Richtung in der es verschoben wurde eine Lücke von zwei Atomen entsteht (Schema in Abb. 4.9), bildet der  $\text{Ni}_i$ -Defekt 3er Ketten in alle Raumrichtungen und ist deshalb symmetrisch. Der  $(V_{\text{Ni}}\text{Ni}_i)$ -Defekt weist also eine Symmetriebrechung auf, welche sich aber lediglich durch leichte Entartungsaufhebung des Defektbandes am X-Punkt bemerkbar macht. Bei den Leitungsbandern macht sich noch ein Unterschied bemerkbar.

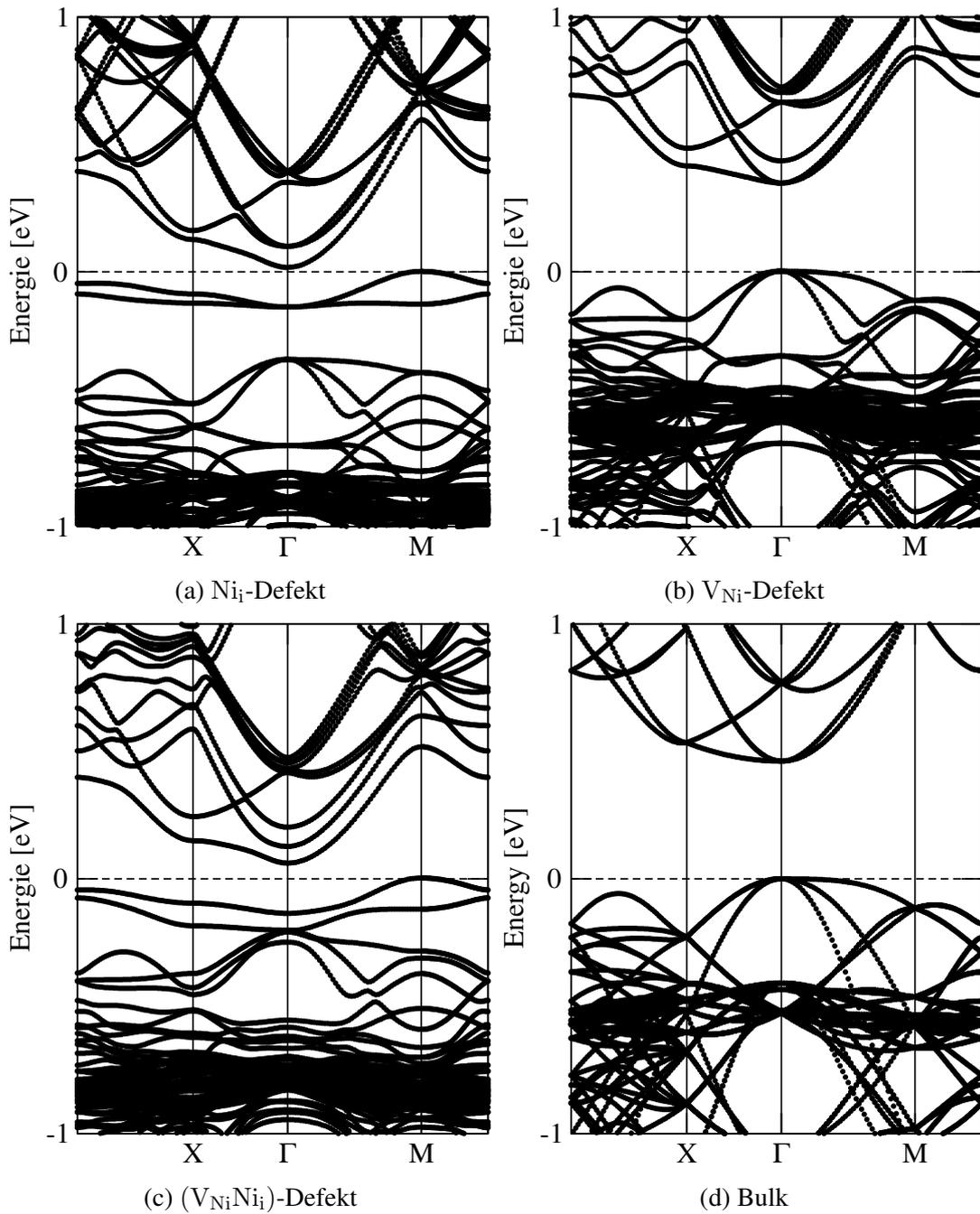


Abbildung 4.7.: Bandstrukturen der drei möglichen Nickel-Defekte im  $\text{ZrNiSn}$  Halb-Heusler: (a) zusätzliches Nickel, (b) Nickel-Leerstelle und (c) verschobenes Nickel verglichen mit der Bandstruktur ohne Defekt (d).

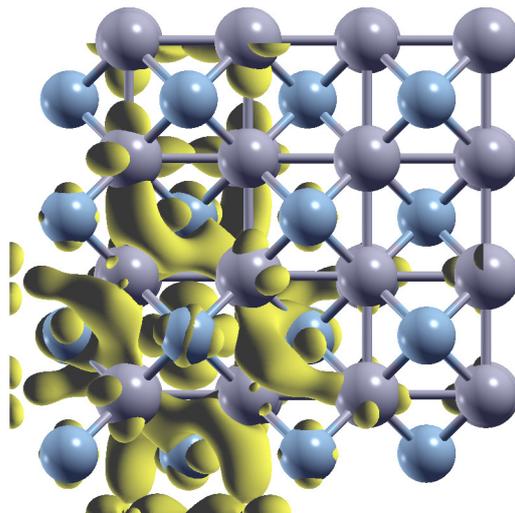


Abbildung 4.8.: Darstellung der Superzelle mit zusätzlichem Nickel. Es befindet sich in der dritten Reihe diagonal von der unteren linken Ecke aus gesehen. Die Wellenfunktion ist über die gesamte Superzelle ausgedehnt, was die hohe Dispersion des Defektbands erklärt.

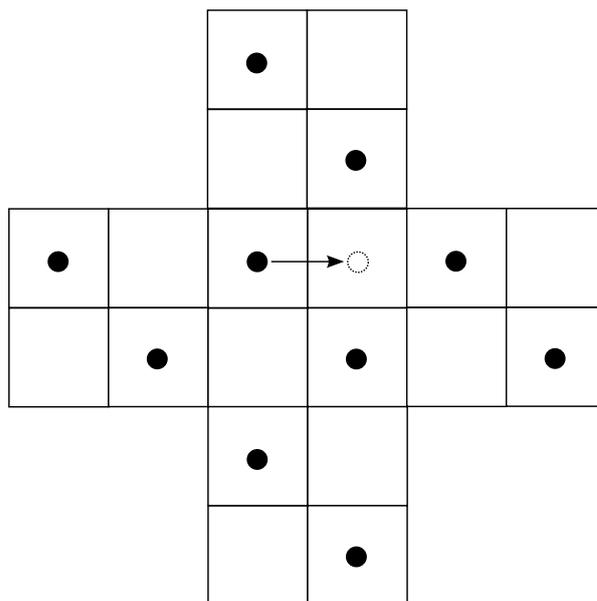


Abbildung 4.9.: Verschiebung eines Ni Atoms in einen benachbarten freien Raum im NaCl Gitter von ZrSn. In Verschiebungsrichtung eine Zweiernachbarschaft mit einer leeren Ebene, senkrecht dazu eine Dreierkette von Nickelatomen.

Während beim  $\text{Ni}_i$ -Defekt das zuvor dreifach entartete Minimum in ein einfach und ein zwei-

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

fach entartetes zerfällt, ist die Entartung beim ( $V_{Ni}Ni_i$ )-Defekt komplett aufgehoben, was auch zu einer weiteren Verkleinerung der ursprünglichen Bandlücke führt. Ein weiterer Effekt ist eine Verringerung der Zustandsdichte, da sich die drei ursprünglich entarteten Bänder nun auf einen größeren Energiebereich verteilen. Die Größe des Defektbereichs macht sich auch in der Wellenfunktion bemerkbar. Die Abbildung 4.8 zeigt die Wellenfunktion des Defektbands am  $\Gamma$ -Punkt vom  $Ni_i$ -Defekt. Man erkennt sofort, wie ausgedehnt diese ist und durch die periodischen Randbedingungen der Superzelle in die nächste hineinragt. Das erzeugt eine Wechselwirkung mit den periodisch wiederholten Nickel Atomen und trägt zur Dispersion und zur elektrischen Aktivierbarkeit des Defektbands bei. Um den Einfluss der Veränderung der elektronischen Struktur auf die thermoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wirft man zunächst einen Blick auf den Seebeckkoeffizienten. Abb.4.10 zeigt diesen für alle Defekte verglichen mit dem vom Bulkmaterial. Da die Energieachse keine absoluten Werte enthält, ist der Referenzpunkt die Valenzbandkante. In den Bandstrukturen lassen sich noch die zur Bulk-Valenzbandkante gehörenden Zustände identifizieren. Diese Zustände sind auf die Null geschoben und die Leitungsbandkante der einzelnen Defekte durch die farblich passende vertikale Linie markiert. Die Defektbänder, die in der Bandlücke liegen, sind in dieser Auftragung nicht eingezeichnet, aber man sieht ihren Einfluss am Verlauf des Seebeckkoeffizienten über dem chemischen Potential innerhalb der eingezeichneten Bandkanten. Diese Auftragung bedeutet, dass das chemische Potential nicht als fest angenommen wird, sondern dessen Position z.B. erst durch zusätzliche Dotierung festgelegt wird. Da alle Elemente verschiedene Akzeptor- und Donorniveaus haben, zeigen die Abbildungen, in welchem Bereich das chemische Potential liegen sollte um möglichst gute Werte zu erzielen. Der Verlauf des Seebeckkoeffizienten des  $ZrNiSn$  ohne Defekt ist typisch für einen Halbleiter. Oberhalb des Valenzbandes ist er positiv und ansteigend, bis zu einem Maximum, danach abfallend. In der, mit der Zustandsdichte gewichteten, Mitte der Bandlücke erfolgt dann ein Nulldurchgang. Danach ist der Graph einigermaßen Punktsymmetrisch zum Anfang. Das Vorzeichen zeigt welche Ladungsträger dominant sind. Im Falle eines positiven Vorzeichens sind es die Löcher, im Fall eines negativen die Elektronen. Der Maximalwert ist hier  $400 \mu V/K$ . Der Verlauf des  $V_{Ni}$ -Defekts sieht ähnlich aus, aus der Bandstruktur ist bekannt, dass dieser auch ein Halbleiter ist und keine zusätzlichen Zustände aufweist. Das Maximum liegt aber nur noch bei  $300 \mu V/K$ . Dies liegt an der kleineren Bandlücke, die Elektronenzustände werden nun eher besetzt wenn man sich vom Valenzband entfernt und reduzieren den Seebeckkoeffizienten früher als bei einer größeren Bandlücke. Jetzt werden die zwei Defekttypen analysiert, die das Defektband in der Bandlücke bilden. Der Einfluss des Defektbands beim  $Ni_i$ -Defekt wird sofort deutlich (Blauer Graph in Abb. 4.10), unterhalb des Leitungsbands gibt es ein Zwischenminimum, dass dadurch erzeugt wird, dass die Fermienerie unterhalb des Defektbandes liegt.

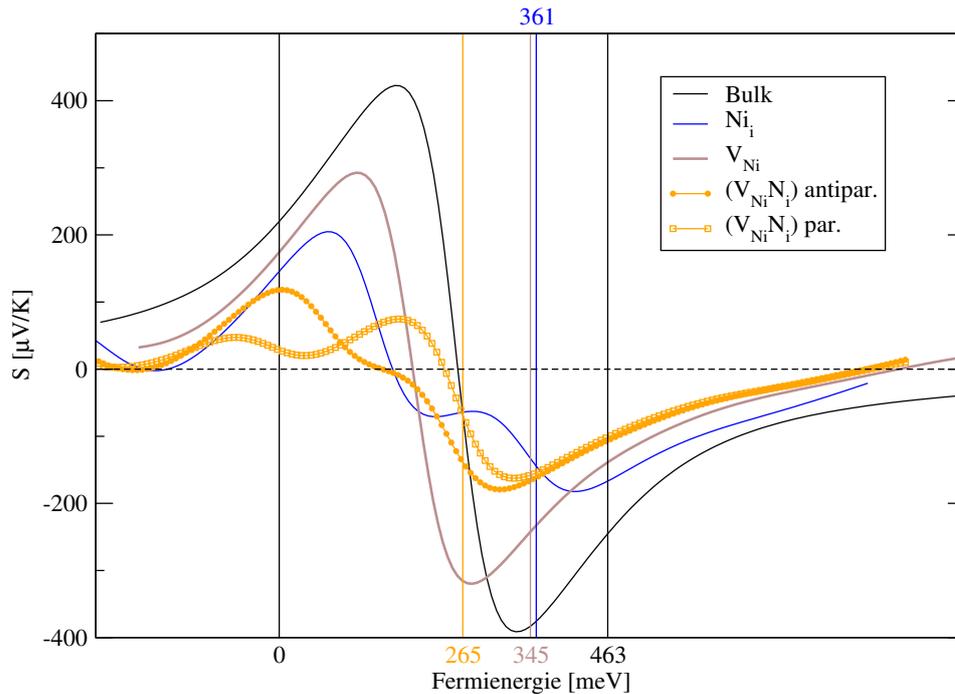


Abbildung 4.10.: Seebeckkoeffizient am Bandgap für verschiedene Defektarten. Der Nullpunkt ist die Position der ursprünglichen Valenzbandkante auf die alle Plots normiert sind. Die senkrechten Linien markieren die Leitungsbandkante. Die Temperatur ist  $T = 600$  K

So erzeugt der Elektronentransport einen negativen Seebeckkoeffizienten. Liegt die Fermienergie über dem Defektband, kompensiert der Lochtransport in diesem, den durch die Elektronen im Leitungsband erzeugten negativen Seebeckkoeffizienten. Daher ist dieser deutlich kleiner als der Bulkwert. Der gleiche Effekt tritt beim  $(V_{Ni}Ni_i)$ -Defekt auf. Da bei diesem das Defektband von den Valenzzuständen nicht isoliert ist, gibt es keine Bandlücke. Liegt die Fermienergie in diesem Bereich läge ein metallisches System vor, was einen kleinen Seebeckkoeffizienten besitzt. Weiterhin auffällig ist die Richtungsabhängigkeit des  $(V_{Ni}Ni_i)$ -Defekts. Während nahe des Leitungsbandes kein großer Unterschied zwischen den Richtungen existiert, sind aber die beiden Maxima deutlich voneinander getrennt. Die Richtungsabhängigkeit findet sich hauptsächlich im Einfluss auf die Valenzbänder wieder. Die Richtungsabhängigkeit sieht man deutlich in der Leitfähigkeit (Abb. 4.11) geteilt durch die Streuzeit  $\sigma/\tau$  beim  $(V_{Ni}Ni_i)$ -Defekt. Das heißt der Wert berechnet sich allein aus der Bandstruktur. In diesem Zusammenhang nun als „statische Leitfähigkeit“ bezeichnet, da Streuprozesse, die einer Dynamik entsprechen, in keiner Form berücksichtigt sind. Die statische Leitfähigkeit ist in Z-Richtung an der Valenzbandkante, deutlich höher als in X-Richtung, welche die Verschiebungsrichtung ist.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

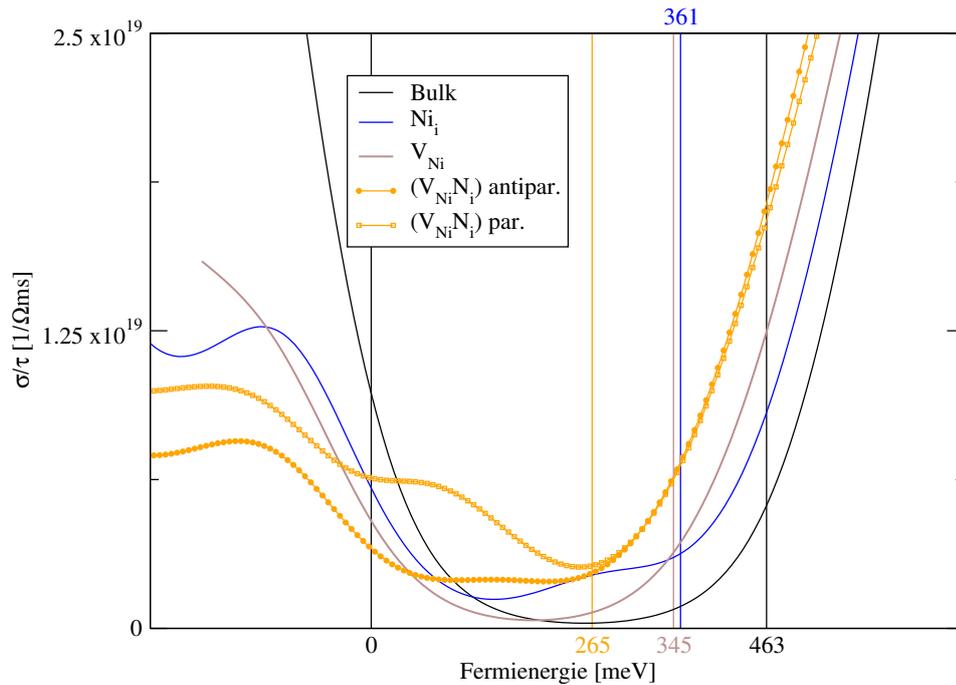


Abbildung 4.11.: Leitfähigkeit dividiert durch die Streuzeit an der Bandlücke für verschiedene Defektarten. Der Nullpunkt ist die Position der ursprünglichen Valenzbandkante auf die alle Plots normiert sind. Die Senkrechten Linien markieren die Leitungsbandkante. Die Temperatur ist  $T = 600$  K

Eine Dreierkette von Nickel Atomen wirkt sich deutlich positiv auf die Leitfähigkeit aus, wohingegen die Verschiebungsrichtung einen kleineren Wert in der statischen Leitfähigkeit zeigt. In beiden Fällen liegt das Minimum immer noch über den anderen Defekten bzw. der Bulk Leitfähigkeit. Dies liegt daran, dass das Defektband nicht isoliert ist und an der Temperatur von 600K bei der die Ableitung der Fermifunktion, bei jeder Position innerhalb des Intervalls, genügend Zustände einschließt. Beim  $Ni_i$ -Defekt erkennt man eine Schulter unterhalb der Leitungsbandkante, dieser Anstieg wird durch das Defektband erzeugt. Es hat nicht so viel Einfluss, da es sich in einem kleineren Energiefenster befindet, als das des  $(V_{Ni}Ni_i)$ -Defekts. Die statische Leitfähigkeit für das Bulkmaterial und die Leerstelle fallen am niedrigsten aus, da es innerhalb der Bandlücke keine geeigneten Zustände gibt, die die statische Leitfähigkeit erhöhen könnten. Abschließend ist der Power Faktor zu betrachten, welcher Seebeckkoeffizient und Leitfähigkeit kombiniert und den Zähler (ohne  $T$ ) der thermoelektrischen Gütezahl bildet. Er ist für das Bulkmaterial an den Leitungsbandkanten, vor allem an der Valenzbandkante, mit Abstand am größten (senkrechte schwarze Linien Abb. 4.12). Dies ist nicht weiter verwunderlich, da beide Größen für das Bulkmaterial die der Defekte dominiert haben. Bei den Defekten ist der Verlauf in der statischen Leitfähigkeit in der Nähe der Leitungsbandkante zwar ähnlich, aber sie setzt aufgrund der veränderten Bandlücken unterschiedlich früh ein.

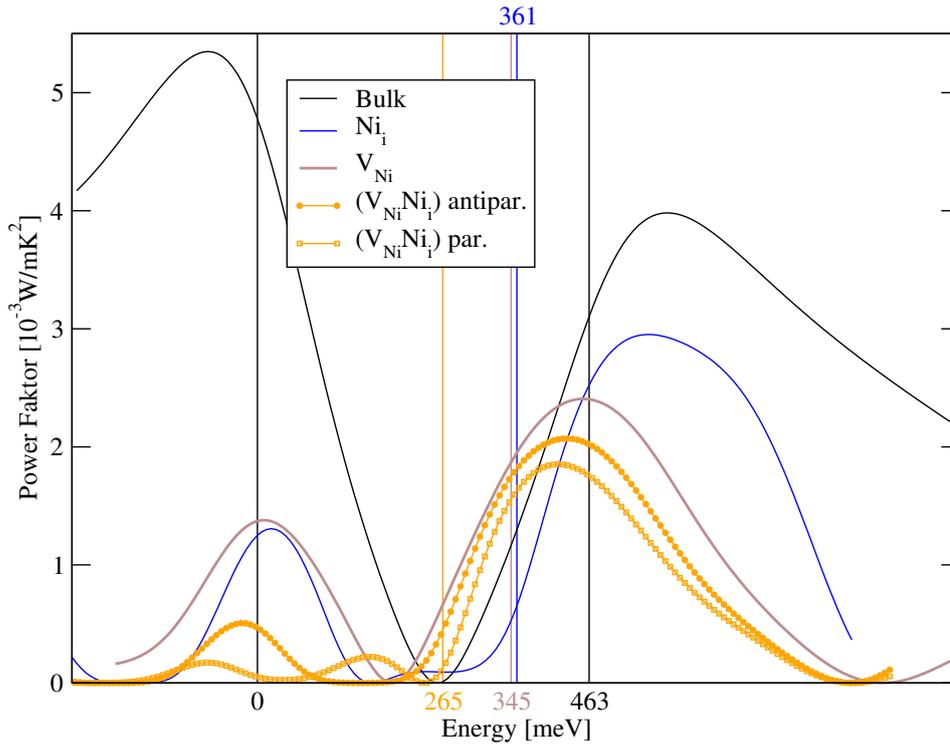


Abbildung 4.12.: Power Faktor  $\sigma S^2$  für die verschiedenen Defekte. Die Temperatur ist  $T = 600$  K.

Da der Seebeckkoeffizient recht ähnlich ist, ist die kleinere Bandlücke für den niedrigeren Power Faktor bei n-Leitung verantwortlich. Die Auswirkungen des Defektbands beim Ni-Plus- und  $(V_{Ni}Ni_1)$ -Defekt sind nur Minimal im Power Faktor zu erkennen. Beide haben ein kleines Maximum im Bereich der Defektbänder, was für den  $Ni_1$ -Defekt eher wie ein Sattelpunkt aussieht. Der Wert für letzteren ist verglichen mit denen der Bandkanten sehr klein. Wohingegen der Power Faktor am Defektband des  $(V_{Ni}Ni_1)$ -Defekts senkrecht zur Verschiebungsrichtung den höchsten Wert aufweist. Es stellt sich nun die Frage welche von diesen Defekten sind am wahrscheinlichsten in welcher Zahl vorhanden. Um dies zu beantworten benötigt man die Energie, die aufgebracht werden muss um einen Defekt in ZrNiSn zu bilden. Abbildung 4.13 zeigt die Formationsenergie der Nickel-Defekte in ZrNiSn in Abhängigkeit vom chemischen Potential von elementarem Nickel. Aber genau dieses Gleichgewicht, was der rechten Seite des Graphen entspricht kann nicht erreicht werden, da sich zuvor eine andere Phase bildet: Der Voll-Heusler  $ZrNi_2Sn$ . Bei dieser Struktur sind alle acht Zwischengitterplätze im NaCl-Gitter mit Nickel-Atomen besetzt. Die Formationsenergie berechnet sich mit dem PBE Funktional zu  $-2.52$  eV und ist damit nur etwas größer als die Formationsenergie des Halb-Heusler vom  $-2.54$  eV. Das bedeutet, es bildet sich sehr früh der Voll-Heusler wenn zusätzliches Nickel angeboten wird. Eine Formationsenergie-Rechnung von zwei zusätzlichen Nickel-Atomen auf zwei benachbarten Plätzen zu einem, auf einer regulären Gitterposition

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

sitzenden, Nickel-Atom bestätigt diesen Trend. Während die Formationsenergie bei  $\mu_{\text{Ni bulk}}$  für das eine zusätzliche Nickel-Atom 0.52 eV beträgt, ist die für zwei nur noch 0.48 eV pro Nickel-Atom. Damit ist der Trend klar, die Defektatome bilden Cluster bis alle Ni Plätze belegt sind. Ist genug Nickel vorhanden wird sich der Voll-Heusler bilden. Bei einem Nickelanteil zwischen  $1 < x < 2$  ist ein mehrphasiges System zu erwarten, Halb-Heusler mit Voll-Heusler Einschlüssen, die sich dort bilden wo statistisch mehr Nickel verteilt ist. Durch den Energiegewinn der Clusterbildung werden diese Bereiche anwachsen indem sie einzelne Nickel-Defektatome am Rand anlagern.

Nun lassen sich die Defekte in Abhängigkeit der Fermienergie auf ihren Ladungszustand untersuchen, wenn es eine zusätzliche weitere Dotierung gibt, die die Fermienergie festlegt. Dazu berechnet man zunächst die Gesamtenergie einer Superzelle die einen Defekt enthält und bringt zusätzliche Elektronen ein oder entfernt diese, um den gewünschten Ladungszustand zu erzeugen. Zur Wahrung der Ladungsneutralität wird automatisch eine kompensierende Hintergrundladung hinzugefügt. Die unterschiedlichen Nickel-Defekte weisen nun unterschiedliches Verhalten im Verlauf der Fermienergie auf. Die Nickel-Leerstelle hat eine typische Halbleiter Bandstruktur (Abb. 4.7b). Dieses Verhalten findet man auch wenn man die Ladungszustände von -2 bis +2 in Abhängigkeit der Fermienergie aufträgt (Abb. 4.13a): Liegt die Fermienergie sehr nah am Valenzband gibt es noch einen kleinen Energiebereich, bei dem ein einfach positiv geladener Defekt energetisch günstiger ist. Kommt man in die Nähe des Leitungsbands wird ein einfach bzw. 2-fach negativ geladener Defekt deutlich günstiger. Die zusätzliche Ladung kompensiert in diesem Fall einen Teil der durch die Leerstelle fehlende Ladung und verbessert so die Energiebilanz. Allerdings nicht erheblich, da die Defektformationsenergien für thermische Aktivierung deutlich zu hoch liegen. Der  $(V_{\text{Ni}}\text{Ni}_i)$ -Defekt weist die höchsten Defektformationsenergien auf. Dies bedeutet, dass die kovalenten Bindungen nicht mehr an der Richtigen Stelle abgesättigt werden und dadurch eine schlechte Energiebilanz auftritt. Das zeigt auch, dass der Voll-Heusler nicht durch Diffusion der Ni-Atome entstehen kann, die bereits auf dem richtigen Platz sitzen. Die hohe Energie macht eine thermische Aktivierung unmöglich und der Voll-Heusler entsteht durch „fluten“ der freien Zwischenplätze. Das zusätzliche Nickel-Atom besitzt ein Defektband innerhalb der Bandlücke, welches vollständig gefüllt ist. Wird die Fermienergie abgesenkt wird sich das Band leeren. Die höchsten besetzten Zustände sind dann die Valenzzustände. Der Energiegewinn durch die niedriger liegenden, besetzten Zustände begünstigt den einfach und 2-fach positiven Ladungszustand. Die Formationsenergie im neutralen Zustand dieses Defekts ist deutlich geringer als die Leerstelle. Kommt die Fermienergie in die Nähe des Valenzbands, wird die Formationsenergie negativ. Das bedeutet, dass bei ausreichend großer p-Dotierung des Materials zusätzliche Nickelatome verbaut werden, deren überschüssige Elektronen die Dotierung kompensieren.

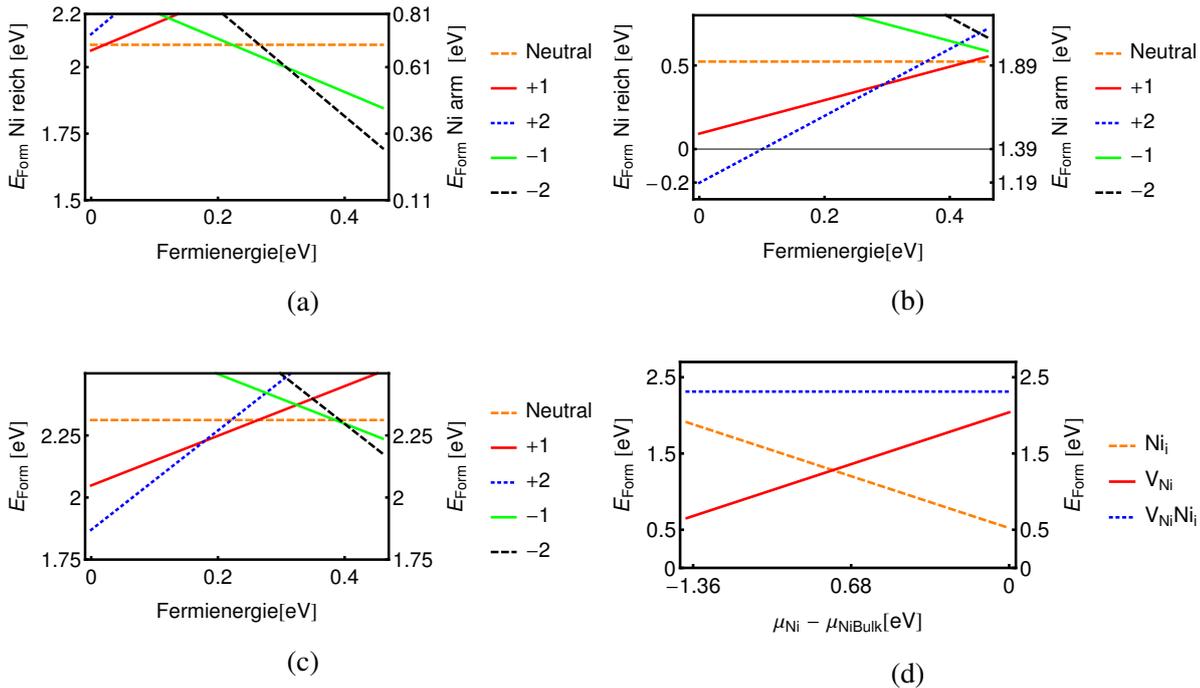


Abbildung 4.13.: Formationsenergien für verschiedene Ladungszustände der drei Nickel-Defekte. (a)  $V_{\text{Ni}}$ -Defekt, (b)  $\text{Ni}_i$ -Defekt, (c)  $(V_{\text{Ni}}\text{Ni}_i)$ -Defekt und (d) Abhängigkeit vom chemischen Potential

### Stabilität des ZrSn-Untergitters

Ein anderer Defekttyp der von Ouardi *et al.* [62] in  $\text{TiNiSn}$  berechnet wurde und angeblich eine sehr kleine Formationsenergie von 68 meV aufweist, ist eine Verschiebung von Titan auf einen leeren Nickelplatz. Da Titan im Periodensystem direkt über Zr steht, sind diese beiden Verbindungen isoelektronisch. Um dies aufzugreifen soll nun ein dem ähnlicher Defekt in  $\text{ZrNiSn}$  berechnet werden: Eine Vertauschung von Zr und Ni. Dabei befindet sich dann vor der Relaxation das Zr-Atom auf dem selben Platz auf dem bei Ouardi das Ti sitzt, zusätzlich wird dann aber der ursprüngliche Platz von dem Ni-Atom versperrt, was den Unterschied zu ihrer Rechnung ausmacht.

Die Relaxation der Atompositionen läuft deutlich länger (mehr Relaxationsschritte bei ähnlichen Parametern), als bei den anderen Defekten, die in  $\text{ZrNiSn}$  untersucht wurden. Ein genauerer Blick auf die Koordinaten zeigt, dass das Zr-Atom auf seinen normalen Gitterplatz zurück relaxiert, obwohl sich dort das Ni-Atom befindet und dieses wieder aus dem NaCl-Untergitter verdrängt wird. Nach der Relaxation erhält man einen  $(V_{\text{Ni}}\text{Ni}_i)$ -Defekt, da das verdrängte Nickel auf genau diesen Gitterplatz geschoben wird und dort verbleibt.

Die kleine Formationsenergie die Ouardi *et al.* gefunden haben, kommt lediglich dadurch zu

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

Stande, in wie weit sich die Relaxation den optimalen Positionen genähert hat, was von den von ihnen verwendeten Abbruchkriterien abhängt. Der Defekt der eigentlich berechnet werden sollte, ist, in Ihren Rechnungen, wieder zur ursprünglichen TiNiSn Halb-Heusler Struktur zurück relaxiert und gar nicht mehr vorhanden. Dies zeigt die Stabilität des NaCl-Untergitters in den XNiSn-Halb-Heusler-Systemen; dieses Detail ist ihnen an dieser Stelle entgangen.

#### Kobalt-Defekte

Im ZrCoBi werden die gleichen Arten an Defekten untersucht wie auch beim ZrNiSn. Jedoch ist es hierbei komplizierter. Während bei den ZrNiSn-Defekten kein magnetisches Moment auftritt, existiert eines sowohl beim  $\text{Co}_i$ -Defekt ( $1.55\mu_B$ ) und beim  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt ( $1.18\mu_B$ ). Das heißt es liegt ein spinpolarisierter Grundzustand vor. Der  $\text{V}_{\text{Co}}$ -Defekt weist dagegen kein magnetisches Moment auf und muss daher auch nicht spinpolarisiert behandelt werden. Der allgemeine Unterschied zu den Nickel-Defekten in ZrNiSn ist, dass die Defekte in ZrCoBi alle eine metallische Leitfähigkeit aufweisen. Die Fermienergie liegt in den unteren Leitungsbändern. Die Abbildung 4.14 zeigt, wie auch schon beim Nickel-Material die Bandstrukturen der Defekte im Vergleich zur Bulkbandstruktur. Obwohl die Umgebung um ein zusätzliches Co-Atom und einen  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt recht ähnlich sind, beim letzteren fehlt lediglich ein Atom auf dem original Platz, weist die Bandstruktur deutliche Unterschiede auf. Bei beiden entsteht ein voll besetztes Defektband über den Valenzzuständen, die man im Vergleich mit Abb.4.14d leicht identifizieren kann. Der Unterschied liegt darin, dass beim  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt in einem Spinkanal ein besetzter Zustand in der Bandlücke existiert, während beim  $\text{Co}_i$ -Defekt solch ein Zustand nicht auftaucht. Bei Letzterem ist die Abweichung der beiden Spinkanäle nahe der Leitungsbandkante nicht sonderlich groß, lediglich der eine liegt etwas tiefer als der andere (Abb.4.14a). Aufgrund der Aufspaltung in die zwei Spinkanäle ist zunächst der Seebeckkoeffizient und die Leitfähigkeit für jeden Kanal getrennt zu betrachten. Um zum Beispiel für den Seebeckkoeffizienten eine Spinkanal unabhängige Größe zu erhalten, nutzt man eine gewichtete Mittelung [63], mit Hilfe der statischen Leitfähigkeit.

$$S_{\text{avg}} = \frac{\sigma_{\uparrow}S_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}S_{\downarrow}}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}} \quad (4.17)$$

Diese Formel angewandt auf die Daten für den  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ - und den  $\text{Co}_i$ -Defekt liefert die Abb.4.15. Auch hier ist wieder die Null der Energieachse die Position der ursprünglichen Valenzzustände. Man darf nicht vergessen, dass die Fermienergie nun am rechten Rand der Abbildung, in den Leitungsbandzuständen, liegt. Der  $\text{Co}_i$ -Defekt ist wieder symmetrisch in alle Raumrichtungen, während der  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt, durch die Symmetriebrechung erneut unterschiedliches Verhalten in  $x,y$ - und  $z$ -Richtung zeigt. Um nur einen Power Faktor zu bestimmen, der dann mit Experimenten verglichen werden kann, wird zunächst einer für jeden Spinkanal bestimmt und zum Schluss gemittelt.

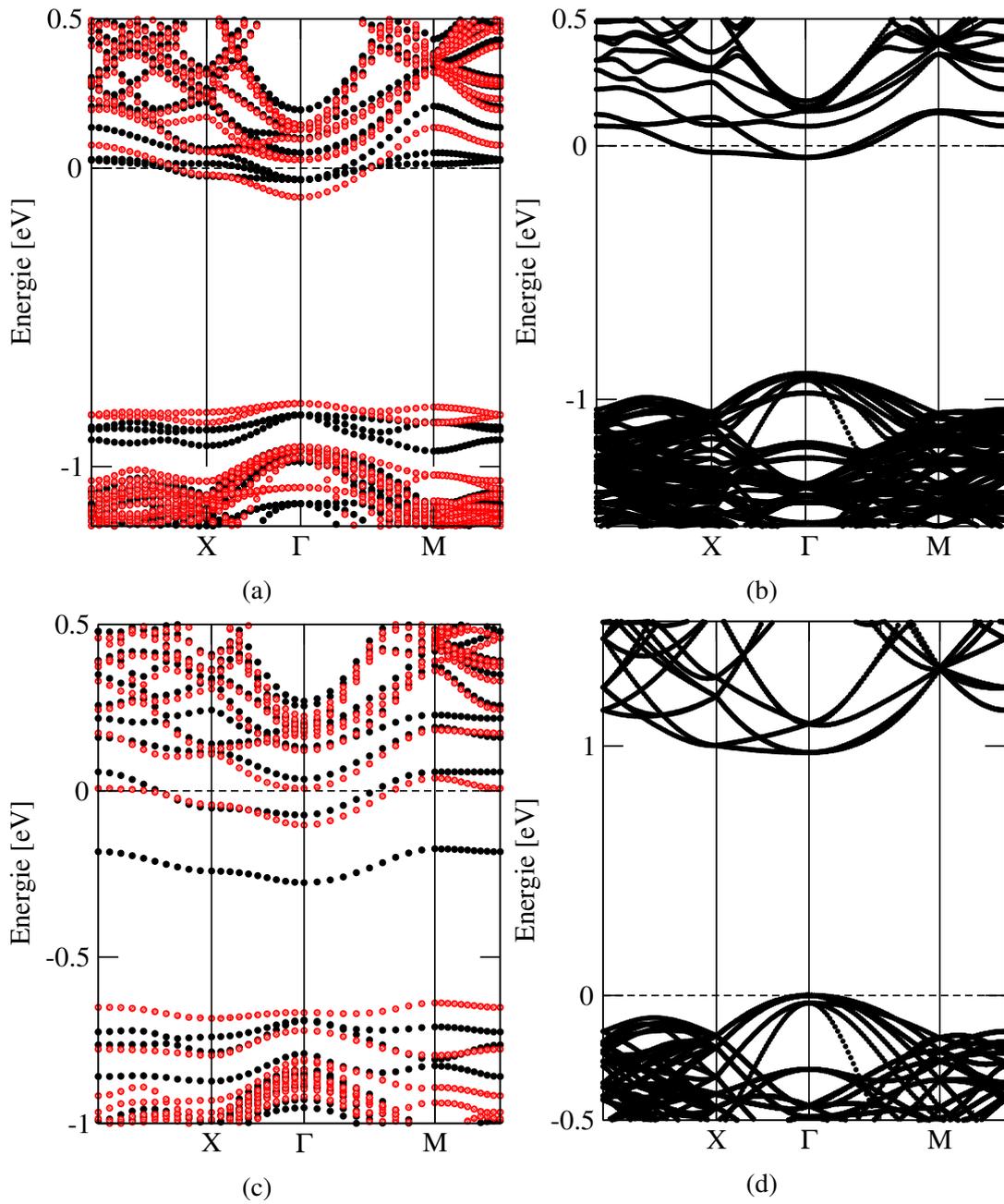


Abbildung 4.14.: Bandstrukturen der drei möglichen Kobalt-Defekte im ZrCoBi-Halb-Heusler. (a)  $\text{Co}_i$ -Defekt, (b)  $\text{V}_{\text{Co}}$ -Defekt, (c)  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt. Dazu der Vergleich mit der Bulkbandstruktur (d).

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

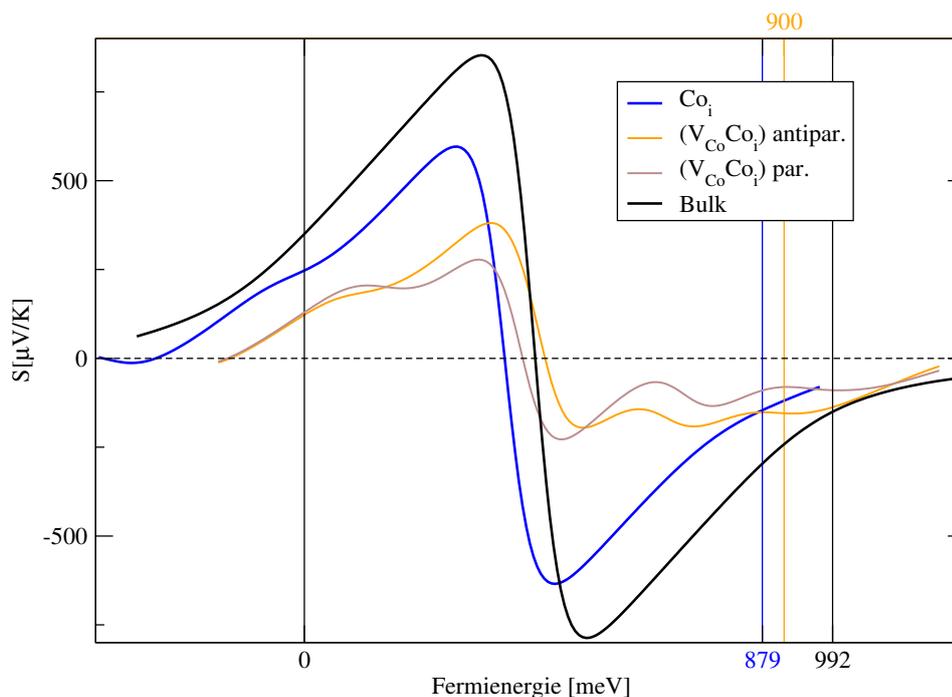


Abbildung 4.15.: Seebeckkoeffizient vom  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt und  $\text{Co}_i$ -Defekt verglichen mit dem Bulkmaterial. In  $x$ -Richtung weisen beide Defekte die 3er Nickel Kette auf, das fehlende Ni Atom beim  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt verglichen mit Co-Plus hat einen deutlichen Effekt.

Bei dem  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt kommt noch die Richtungsabhängigkeit hinzu. Nimmt man an, dass es unter den Defekten keine Vorzugsrichtungen beim Wachstum gibt und deshalb alle Richtungen gleich verteilt sind, lässt sich über alle drei Raumrichtungen mitteln. Die Ergebnisse für den Power Faktor und dessen Komponenten zeigt Abb.4.18. Da die Fermienergie innerhalb der Leitungsbänder liegt, ist diese durch eine zusätzliche Dotierung nur schwer zu beeinflussen, da die Zustandsdichte um die Fermienergie groß genug ist, sodass sich der Verlust oder der Zuwachs von Elektronen nur wenig auf die Lage der Fermienergie auswirken. Daher ist es richtig nur einen kleinen Bereich um die Fermienergie zu betrachten. Die Defekte sind also intrinsisch n-dotierend. p-Leitfähigkeit lässt sich nur schwierig bis gar nicht realisieren, da die Akzeptoren zunächst alle Elektronen des Leitungsbandes aufnehmen müssen, bevor man überhaupt die Fermienergie in den interessanten Bereich bringen kann.

Der Power Faktor ist für den  $\text{Co}_i$ -Defekt am größten, gefolgt vom  $\text{V}_{\text{Co}}$ -Defekt vor dem  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt. Während die Leitfähigkeiten von Leerstelle und zusätzlichem Kobalt sehr ähnlich ist, ist die vom  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt deutlich niedriger. Dies ist auch der Grund warum der Power Faktor des  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekts auch am niedrigsten ist, da der Seebeckkoeffizient sich nicht stark von den anderen unterscheidet. Schiebt man die Fermienergie nach links, in Richtung der Bandlücke, nimmt die Leitfähigkeit ab, weil die Zustandsdichte in dieser Richtung sinkt.

Der Seebeckkoeffizient wird vom Betrag größer, aber negativ. Die Zustandsdichte unter der Fermienergie wird kleiner bzw. verschwindet sobald man die Bandkante erreicht, dieser Anteil ist der, der den negativen Beitrag zum Seebeckkoeffizienten ein Stück weit kompensiert, da durch die Aufweichung der Fermienergie Lochtransport entsteht, der dem Seebeckkoeffizienten im Vorzeichen entgegenwirkt. Durch den Vorteil im Seebeckkoeffizienten und der unverminderten Leitfähigkeit, verglichen mit der Leerstelle, erreicht der  $\text{Co}_i$ -Defekt den höchsten Power Faktor. Bei der Leerstelle fällt das Doppelmaximum auf, dieses enteht wiederum durch den Seebeckkoeffizienten. Im Bereich oberhalb der Fermienergie befindet sich ein Wendepunkt, wobei der Verlauf durch die Quadratur des Seebeckkoeffizienten noch weiter verstärkt wird. Hier hat der Seebeckkoeffizient einen sichtbaren Einfluss auf den Power Faktor und die Leitfähigkeit dominiert den Verlauf nicht vollständig.

Mit dem Ausgangsmaterial  $\text{ZrCoBi}$  sind diese Werte nur schwer zu vergleichen, da das Bulkmaterial ein Halbleiter ist und die Position der Fermienergie sehr stark von der Dotierung abhängt. Die Leitfähigkeit wird aufgrund des Halbleitercharakters viel geringer sein und die Position der Fermienergie der Defektsuperzellen durch Dotierung nie erreichbar.

Der Seebeckkoeffizient des Bulkmaterials ist schon in Abb.4.15 gezeigt, Power Faktor und Leitfähigkeit finden sich in Abb.4.17. Die Leitfähigkeit steigt sehr stark an, wenn man in die Nähe der Bandkanten kommt, jedoch liegt die Fermienergie zunächst im flachen Bereich in der Bandlücke, wo die Leitfähigkeit sehr gering ist. Kann man durch geeignete Dotierung die Fermienergie in die Nähe der Leitungsbandkante bringen, erhält man einen ca. 3fach höheren Power Faktor für das Bulkmaterial, verglichen mit dem  $\text{Co}_i$ -Defekt. Muss man aber annehmen, dass die Co-Defekte immer vorliegen, unter Co reichen Bedingungen zumindest der  $\text{Co}_i$ -Defekt, dann ist das Material immer metallisch und weist den höheren Wert im Power Faktor auf, als das undotierte Bulkmaterial, jedoch befindet man sich dann schon am Maximum und eine zusätzliche Dotierung des intrinsisch durch Co-Defekte dotierten Materials bringt keine Verbesserung im Power Faktor. Die Formationsenergien der Kobaltdefekte in  $\text{ZrCoBi}$  ist in diesem Fall nur für das Gleichgewicht mit elementarem Kobalt ausgerechnet worden. Zur Bestimmung des linken Randes (Kobalt arme Bedingungen) benötigt man die Formationsenergie des binären Materials  $\text{ZrBi}$ . Dieses ist aber instabil, die berechnete Formationsenergie ist in diesem Fall positiv. Weiterhin zeigt sich, dass das Voll-Heusler-Material  $\text{ZrCo}_2\text{Bi}$ , berechnet mit dem PBE Funktional, auch instabil ist. Die Formationsenergie beträgt 0.16 eV. Das heißt, anders als beim  $\text{ZrNiSn}$  sind Ansammlungen von Kobalt-Defekten nicht energetisch bevorzugt, was schlimmstenfalls in einer Ausscheidung von überschüssigem Kobalt enden kann. Für die Defekte im Gleichgewicht mit reinem Kobalt lässt sich aber die Abhängigkeit von der Fermienergie untersuchen, wie im Fall von  $\text{ZrNiSn}$ . Sie zeigen ähnliches Verhalten (Abb. 4.16) wie die Ni-Defekte. Ist die Fermienergie näher an der Valenzbandkante werden die positiv geladenen Defekte energetisch günstiger, weil sie ihre Elektronen an die Akzeptoren abgeben können.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

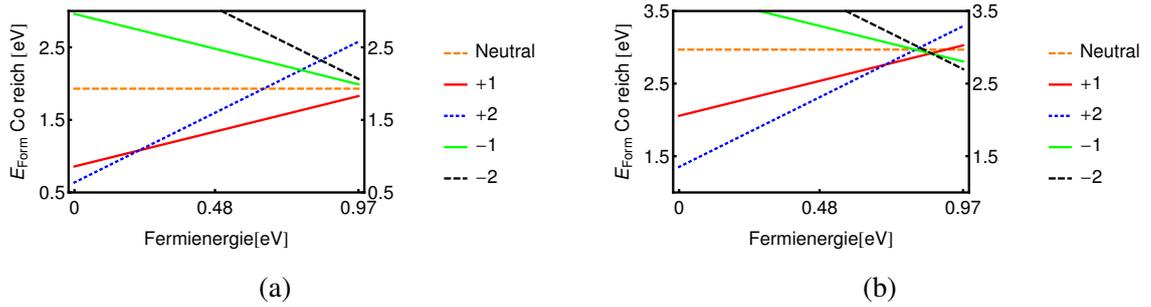


Abbildung 4.16.: Formationsenergien der Co-Defekte in Abhängigkeit der Fermienergie für  $\text{Co}_i$ -Defekt (a) und  $(\text{V}_{\text{Co}}\text{Co}_i)$ -Defekt (b).

Jedoch sind die Formationsenergien auch für den günstigsten Fall, den  $\text{Co}_i$ -Defekt immer noch in der Größenordnung  $\geq 0.5$  eV. Damit bleiben die Defekte ungünstig. Auch der  $\text{Co}_i$ -Defekt, das Gengenstück zum Nickel, das dort unter gewissen Umständen eine negative Formationsenergie aufweist, besitzt hier eine hohe Formationsenergie. Es wurde noch nicht explizit über die Entstehung der Defekte gesprochen. Da sie durch thermische Anregung unmöglich entstehen können, bleibt allein die Fabrikation, bei der statistische Materialschwankungen auftreten können. Ob die Defekte stabil an ihren Positionen verharren hängt von Diffusionsbarrieren im Material ab. Diese Untersuchung würde viel weitere Rechenzeit und Aufwand kosten und ist daher eher ein weiteres Projekt, das in der Zukunft durchgeführt werden könnte. Ohne diese Information ist das Verhalten nicht eindeutig zu bestimmen. Die hohen Formationsenergien deuten darauf hin, dass, wenn Diffusion möglich ist, das zusätzliche Co als eigene Phase vorliegen wird. Wobei dies bei Nickel in  $\text{ZrNi}_2\text{Sn}$  erst auftritt, wenn sich der Voll-Heusler  $\text{ZrNi}_2\text{Sn}$  gebildet hat.

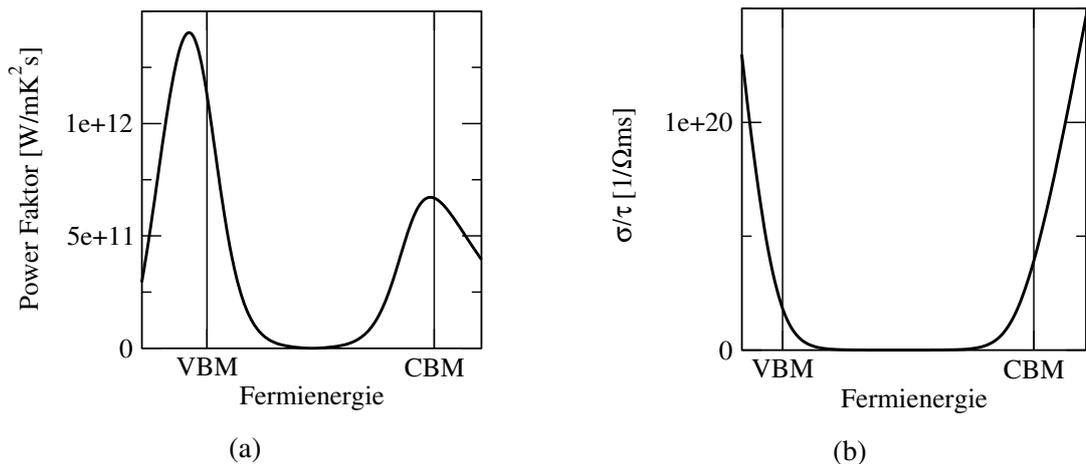


Abbildung 4.17.: Power Faktor (a) und Leitfähigkeit (b) von Bulk  $\text{ZrCoBi}$  bei  $T=600\text{K}$ .

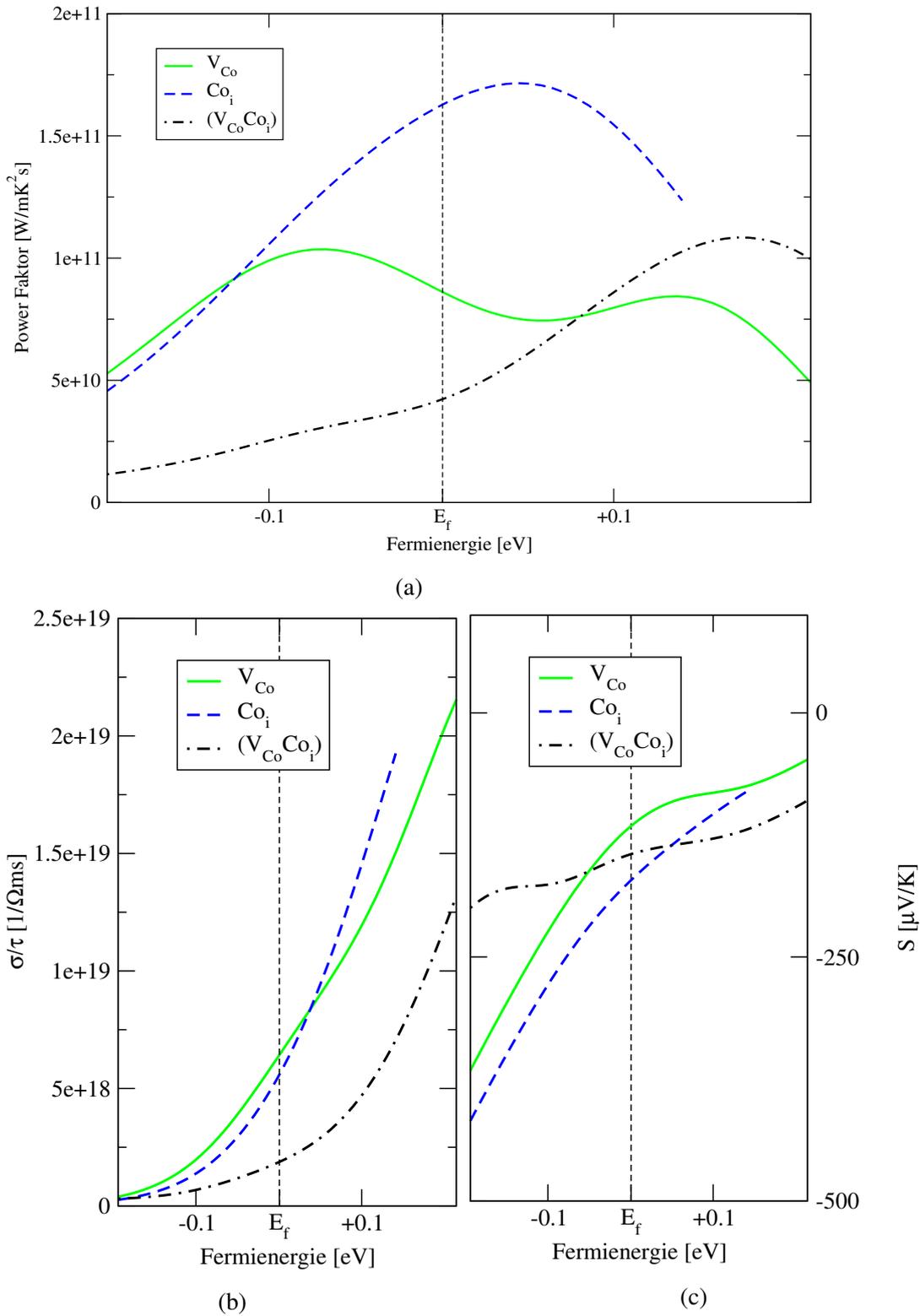


Abbildung 4.18.: Power Faktor (a), Leitfähigkeit(b) und Seebeckkoeffizient (c) der Kobalt Defekte in ZrCoBi.

### 4.2.8. Streuraten

Bisher war immer von der statischen Leitfähigkeit die Rede. Um von dieser zur richtigen Leitfähigkeit zu gelangen, benötigt man Kenntnis über die Streuzzeit  $\tau$ . Der einfachste Weg ist eine Konstante anzunehmen, die dann dadurch zu bestimmen wäre, dass das entsprechende  $\tau$  die experimentellen Ergebnisse reproduziert. Dieses so bestimmte  $\tau$  enthält natürlich keine Informationen über die Streuprozesse, die im Material tatsächlich ablaufen, was unbefriedigend ist. Schon bei den Si/Ge Quantenpunktsystemen hat sich gezeigt, dass akustische Phononen nicht ausreichen, um die richtige Mobilität zu erhalten.

Über die in dieser Arbeit behandelten Halb-Heusler ist, was die Streuprozesse betrifft, wenig bekannt. Um dennoch einen Wert für  $\sigma$  zu erhalten, der nicht empirisch bestimmt wurde, begnügt man sich zunächst mit akustischer Streuung.

Die Bandstruktur und die Deformationspotentiale bilden die Grundlage für die Berechnung der Streuzzeit, dabei sind Leitungsband und Valenzband wieder getrennt zu behandeln. Für die Leitungsbänder werden, wie bei den Si/Ge Quantenpunkten auch, die Ergebnisse von Herring und Voigt [37] verwendet. Dies ist hier direkt anwendbar, weil auch bei den betrachteten Halb-Heuslern das Leitungsbandminimum am X-Punkt liegt.

Für Silizium gibt es eine fertige Formel in der alle Koeffizienten schon bestimmt sind, was für die Modellierung bei den Quantenpunkten eine Erleichterung ist. Für ZrCoBi/ZrNiSn sind die Koeffizienten  $\xi$ ,  $\eta$  und  $\zeta$  in der Formel

$$1/\tau_{l,t} = \frac{3\pi C k_B T \sqrt{\epsilon}}{V c_l} (\xi_{l,t} \Xi_d^2 + \eta_{l,t} \Xi_d \Xi_u + \zeta_{l,t} \Xi_u^2) \quad (4.18)$$

neu zu bestimmen. Die anderen Größen sind die Energiedifferenz  $\epsilon$  zur Bandkante, das Volumen  $V$ , die Deformationspotentiale  $\Xi$ , Temperatur  $T$ , die Boltzmannkonstante  $k_B$ , die durchschnittliche elastische Konstante für longitudinale Wellen  $c_l$  und  $C = \sqrt{m_l^* m_t^* m_t^* V / 2^{3/2} \pi^2 \hbar^4}$ , mit den effektiven Massen des Leitungsbandtals. Die Indizes  $l$  und  $t$  bedeuten, dass zwischen Transport in Richtung des Tals und senkrecht dazu unterschieden werden muss. Die analytischen Ausdrücke für  $\xi$ ,  $\eta$  und  $\zeta$  sind recht kompliziert und in Ref. [37] zu finden. Abhängig sind sie jedoch nur vom Verhältnis der effektiven Massen eines Leitungsbandtals. Die Werte für ZrCoBi und ZrNiSn sind in Tab. 4.6 aufgelistet.

	ZrCoBi	ZrNiSn
$\xi_{\perp}$	2.570	2.655
$\eta_{\perp}$	2.677	2.766
$\zeta_{\perp}$	1.161	1.920
$\xi_{\parallel}$	1.196	1.260
$\eta_{\parallel}$	2.102	2.243
$\zeta_{\parallel}$	1.068	1.259

Tabelle 4.6.: Vorfaktoren der Deformationspotentiale für die Streuratenberechnung in ZrCoBi und ZrNiSn.

Um nur eine effektive Streuzeit aus den beiden Richtungen zu erhalten, nutzt man einen gemittelten Durchschnitt:

$$\tau_{\text{avg}}(\epsilon, T) = (2\tau_{\parallel}(\epsilon, T) + 4\tau_{\perp}(\epsilon, T))/6. \quad (4.19)$$

Es gibt insgesamt 6 Täler, wie schon zuvor bei Silizium, von denen immer zwei in Transportrichtung liegen und vier senkrecht dazu.

Nun lässt sich für ein Paar aus Energie und Temperatur die Streuzeit für die Leitungsbandelektronen berechnen. Mit  $\epsilon = 0.01$  eV, was bedeutet, dass man sich 10 meV oberhalb der Leitungsbandkante befindet, und  $T = 500$ K erhält man für ZrNiSn  $\tau = 1.51 \times 10^{-13}$  s, für ZrCoBi  $\tau = 1.70 \times 10^{-12}$  s.

Während der Wert für ZrNiSn von der Größenordnung ( $\propto 10^{-13}$ ) zu dem von Silizium aus dem vorherigen Kapitel passt. Ist der für ZrCoBi eine 10er-Potenz kleiner. Dies mag an der größeren effektiven Masse des Leitungsbands liegen, aber auch ein Hinweis darauf sein, dass die akustische Streuung alleine noch nicht ausreicht. Ein weiterer Streumechanismus, der bei Silizium wichtig war, ist die Intervalley-Streuung zwischen den verschiedenen Tälern des Leitungsbandes. Prinzipiell kann dies hier auch auftreten, da die Bulkmaterialien ihre Leitungsbandminima am X-Punkt haben. Allerdings wurde dies bei diesen Materialien noch nicht untersucht, d.h. es sind für diese Art der Streuung keine Deformationspotentiale bekannt.

Für das Valenzband ist das eben beschriebene Modell nicht zutreffend, da die Bandkonfiguration anders ist. Man findet das Maximum am  $\Gamma$ -Punkt dreifach entartet vor. Um die Streuung in diesen Bändern zu beschreiben benötigt man die Pikus-Bir Deformationspotentiale ( $a$ ,  $b$  und  $d$  aus Kapitel 4.2.3). Aus diesen lässt sich ein effektives Deformationspotential [64] ableiten:

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

$$\xi_{\text{eff}}^2 = a^2 + \frac{c_l}{c_t} \left( b^2 + \frac{1}{2}d^2 \right) \quad (4.20)$$

$$c_l = \frac{1}{5} (3C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \quad (4.21)$$

$$c_t = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4.22)$$

$$E_{\text{ac}}^2 = \frac{c_l/3 + 2c_t/3}{2c_l} \xi_{\text{eff}}^2 \quad (4.23)$$

Mit dem effektiven Deformationspotential  $E_{\text{ac}}^2$  lässt sich nach Wiley [65] dann eine Streuzeit für die Valenzzustände angeben:

$$\tau_{\text{ac}}^{-1}(\epsilon, T) = \frac{\sqrt{2}(m_1^*k_B T)^{3/2} \sqrt{\epsilon/k_B T}}{\pi \hbar^4 \rho v^2} E_{\text{ac}}^2 \quad (4.24)$$

Wiley macht die Näherung, dass die Streuung in das „heavy-hole“ Band dominiert, daher findet man in der Formel nur die effektive Masse dieses Bandes  $m_1^*$ . Weiterhin sind enthalten: Die Dichte  $\rho$ , die mittlere Schallgeschwindigkeit  $v$  und die Energie des Lochs  $\epsilon$ . Die effektive Masse weist allerdings eine Anisotropie auf. Daher ist  $m_1^* = \frac{1}{2}(m_1^* + m_2^*)$  also der Mittelwert der beiden Lochmassen.

Mit den vorhandenen Deformationspotentialen, den elastischen Konstanten, den Schallgeschwindigkeiten und den effektiven Massen, lassen sich nun Streuraten für die Valenzzustände angeben:

Für ZrNiSn erhält man  $\tau = 1.16 \times 10^{-13}$ s für eine Energie von 0.01 eV bei einer Temperatur von 500K. Für ZrCoBi bekommt man, wie zuvor für die Elektronen, einen größeren Wert:  $\tau = 1.07 \times 10^{-12}$ s. Bei den Quantenpunktkristallen liegt der Wert für  $\tau$  in der Größenordnung von  $10^{-13}$  s, wobei man anmerken muss, dass dort schon die Streuung verglichen mit Bulk-Silizium ( $\tau \propto 10^{-14}$  s) reduziert ist. Es reicht offensichtlich nicht aus, die Streuung im Material nur über akustische Elektron-Phonon-Streuung zu beschreiben.

Ein weiterer Streumechanismus ist die unpolar optische, gefolgt von der polar optischen Streuung. Sollte einer dieser beiden Mechanismen der dominante sein, wie es für Germanium zum Beispiel diskutiert wird [65], ist es nur allzu klar, dass die Streuung allein an akustischen Phononen zu unphysikalischen Ergebnissen führt. Unglücklicherweise sind für die optischen Streuungen keine Deformationpotentiale für ZrCoBi bzw. ZrNiSn bekannt, sodass sich deren Streuraten ohne eine aufwendige weitere Forschung nicht ausrechnen lassen. Dieses Feld bietet also noch weiteres Potential zur genaueren Untersuchung von Streumechanismen in diesen Halb-Heusler-Materialien. Letztendlich kann man mit diesen Streuzeiten Werte für  $ZT$  von ZrCoBi und ZrNiSn angeben. Tabelle 4.7 zeigt  $ZT$  Werte beider Materialien für Valenz und Leitungsband. Im Fall von ZrNiSn sind die Werte zwar hoch, jedoch nicht unrealistisch, wenn man bedenkt, dass zusätzliche Streuprozesse  $ZT$  weiter reduzieren und damit den Wert in

die richtige Richtung schieben. Für n-dotiertes ZrNiSn liegt der gemessene  $ZT$  Wert bei 0.4 bis 0.5 [66]. Der Vergleich mit den berechneten Werten zeigt, dass akustische Streuung allein nicht ausreicht und die Streuzeit eher im Bereich von  $10^{-14}$  liegen sollte.

Für ZrCoBi stößt man an die Grenzen des Modells und erhält unrealistische Werte. Vor allem das Valenzband ist problematisch: Das Modell führt ein effektives Deformationspotential ein, das die schwere und leichte Lochmasse als Parameter enthält. Wie man in Abb. 4.4 sehen kann sind die effektiven Massen am  $\Gamma$ -Punkt keinesfalls Isotrop. Bei ZrCoBi besteht zwischen der  $\Gamma$ -X- und der  $\Gamma$ -L-Richtung ein Unterschied von Faktor 2 ( $\Gamma$ -L/ $\Gamma$ -X). Weiterhin ist am L-Punkt das eigentliche Valenzbandmaximum, mit wieder verschiedenen effektiven Massen und anderer Entartung. Durch diese deutlich komplexere Bandstruktur ist es nicht möglich das Modell für diesen Fall anzuwenden.

Material	VBM	CBM
ZrCoBi	(26.9)	3.7
ZrNiSn	2.3	1.9

Tabelle 4.7.:  $ZT$  unter der Annahme, dass das chemische Potential an der Valenz- bzw. Leitungsbandkante liegt. Berechnet für beide Bulkmaterialien mit akustischer Elektron-Phonon Streuung bei  $T = 600$  K.

### 4.3. ZrCoBi/ZrNiSn Heterostrukturen

Nachdem genügend Informationen über die einzelnen Materialien gesammelt wurden, ist der nächste Schritt die Bildung von Heterostrukturen. Dabei wird angenommen, dass ZrNiSn als Substrat vorliegt und die Gitterkonstante in der Schichtebene vorgibt. Es werden zwei verschiedene Stapelrichtungen untersucht, eine Stapelung in [100]-Richtung, die andere in [110]-Richtung. Der zu untersuchende Parameter ist die Schichtdicke, daher werden verschiedene Schichtdicken in ganzzahligen Vielfachen der Einheitszellen gebildet  $(\text{ZrNiSn})_n/(\text{ZrCoBi})_m$ . Dabei sind  $n$  und  $m$  die Wiederholungen der Einheitszellen. Im Fall der [100]-Orientierung der Heteroschicht entspricht die Einheitszelle der in Abb. 4.1. Nach vier atomaren Lagen wiederholt sich die Struktur. Im Fall der [110]-Orientierung ist eine Einheitszelle in Stapelrichtung nur halb so groß, sie besteht aus Bi-Lagen, die jeweils alle drei Atomspezies enthalten (Abb. 4.19).

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

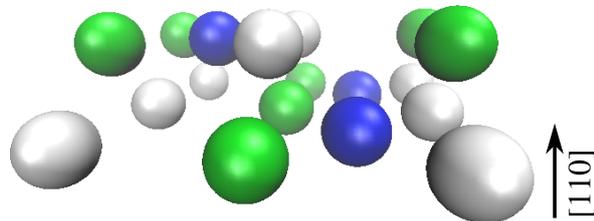


Abbildung 4.19.: Schematische Darstellung der [110]-Richtung. Die Farbskala ist: Zr weiß, Ni(Co) blau und Sn(Bi) grün.

Es werden folgende Konfigurationen ( $n+m$ ) berechnet: 1+1, 2+2, 3+1 und 4+4. Aufgrund der periodischen Randbedingungen sind die Ebenen unendlich ausgedehnt, solange die realen Proben deutlich breiter sind als die Schichtdicken, sind diese als vergleichbar mit dem Modell anzusehen.

##### 4.3.1. Grenzflächen

Die zwei Stapelrichtungen erzeugen zwei verschiedene Grenzflächenkonfigurationen. Für die [100]-Stapelung ist diese schematisch in der Abb. 4.20 zu sehen. Dabei tritt ein Problem auf: Das Atom, das im Zr(Bi/Sn) Kubus sitzt, in unserem Fall Co/Ni, befindet sich nun genau an der Grenzfläche.

Das heißt, dass im Fall eines Nickel-Atoms an der Grenzfläche, zwei der vier Nachbarn nicht mehr Zinn sondern Bismut sind. Da dieses aber ein Elektron mehr besitzt tritt eine negative Ladung auf. Beim umgekehrten Materialübergang ist ein Kobalt-Atom an der Grenzfläche in dessen Umgebung sich Zinn befindet, was ein Elektron weniger als Bismut besitzt. Hier bildet sich aufgrund des Mangels eine positive Ladung. Da immer beide Grenzflächen in einem Stapel vorliegen, entstehen abwechselnd unterschiedliche geladene Grenzflächen in einer periodischen Abfolge von Schichten, die dann beträchtliche elektrische Felder erzeugen und wiederum erheblich auf die Bandstruktur einwirken. In der zweiten, der [110]-Richtung, tritt dieses Problem nicht auf. Die Grenzfläche, die aus jeweils einer Lage beider Materials besteht, beherbergt alle Atomsorten der Einzelverbindungen. Dadurch kommt es zum Ladungsaustausch und die Grenzfläche bleibt neutral geladen.

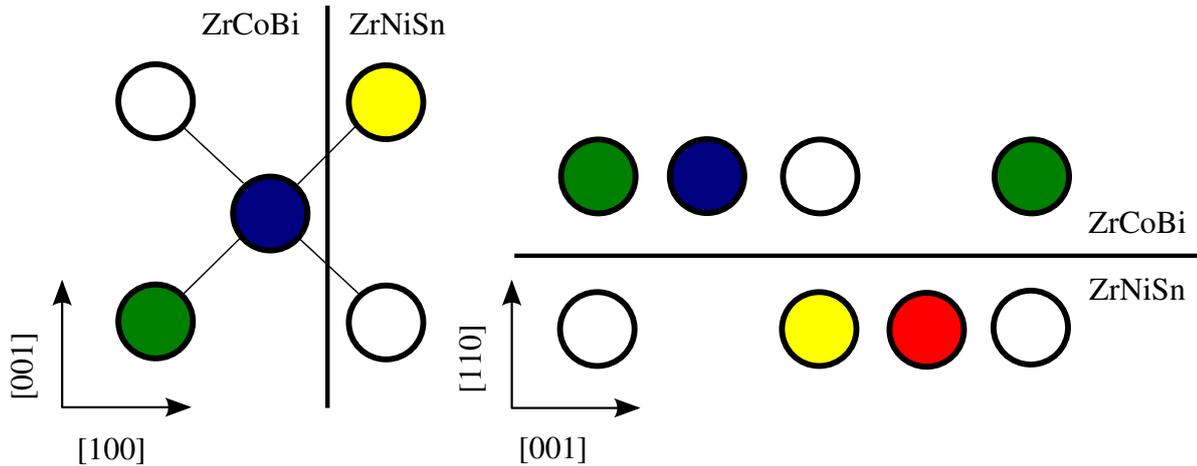


Abbildung 4.20.: Schematische Darstellung der Grenzflächen bei Stapelung in [100] Richtung (a) und [110] Richtung (b). Im Fall (a) ist zu sehen wie sich die Umgebung des Co Atoms an der Grenzfläche ändert. Fall (b) zeigt, dass an der Grenzfläche in beiden Materialien die gleiche Anzahl an Atomen vorliegt. Die farbliche Zuordnung der Atome ist: Zr (weiß), Bi (grün), Co (navy), Ni (rot) und Sn (gelb).

Die Ladung der Grenzflächen deutet bereits darauf hin, dass diese Konfiguration energetisch ungünstiger ist als die [110] Orientierung. Um dies zu klären, betrachtet man die Formationsenergie der Grenzfläche bezogen auf die Fläche. Dazu berechnet man die Gesamtenergie der Zelle mit einer Grenzfläche. Durch die periodischen Randbedingungen befindet sich am Rand der Superzelle die zweite Grenzfläche. Subtrahiert man die gleiche Menge Bulkmaterial erhält man die Energie der beiden Grenzflächen dieser Superzelle.

$$E_G^f = \frac{E_G - E_{\text{Bulk}}}{2A} \quad (4.25)$$

Durch Division mit der Größe der Grenzfläche erhält man für die [100] Grenzfläche  $E_G^f = 0.58 \text{ meV/bohr}^2$  und für die [110] Grenzfläche  $E_G^f = 0.04 \text{ meV/bohr}^2$ . Zwischen den Grenzflächenformationsenergien liegt ein Faktor von 14. Die [110] Richtung sollte im Experiment leichter zu realisieren sein. Die hohe Formationsenergie der anderen Orientierung kann das Wachstum einer solchen Heterostruktur erschweren.

### 4.3.2. Relaxation der Atompositionen

Da die Gitterkonstanten von ZrCoBi und ZrNiSn einen Unterschied von  $0.14 \text{ \AA}$  aufweisen, werden die Atompositionen relaxieren um die Verspannung abzubauen und so die Gesamtenergie zu minimieren. In diesem Fall wird die Gitterkonstante in der Ebene, senkrecht zur Stapelrichtung, durch ZrNiSn bestimmt, da dies als Substrat verwendet wird. Es entsteht eine

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

biaxiale Verspannung. Mit dieser Annahme wurden die Schichtstrukturen relaxiert. In Wachstumsrichtung kann dann das eingespannte Material relaxieren und die Verspannung teilweise abbauen. Die ZrCoBi-Schicht wird abhängig von ihrer Dicke relativ zur ZrNiSn-Schicht expandieren. Diese Tendenz wird in Abb. 4.21 verdeutlicht. Es handelt sich dabei um die Struktur mit je einer Einheitszelle beider Materials als Schichtdicken. Die lange Seite ist die Stapelrichtung, die der [100]-Richtung entspricht. Es liegt Fall (a) in Abb. 4.20 als Grenzfläche vor. Die Pfeile an den Atomen zeigen die Verschiebungen nach der Relaxation. Die Länge zeigt die Stärke der Verschiebung in übertriebenem Maßstab, da die Atome sich nur minimal bewegen.

Man sieht, dass sich hauptsächlich das Zr aus der ZrCoBi-Schicht nach aussen bewegt. Im Fall dieser Schichtdicken sind die meisten Atomlagen an den Grenzflächen beteiligt. Hier sind erwartungsgemäß die größten Verschiebungen zu erwarten, da die Gitterfehlpassung am größten ist und sich über mehrere Atomlagen abbauen würde, wenn diese vorhanden wären.

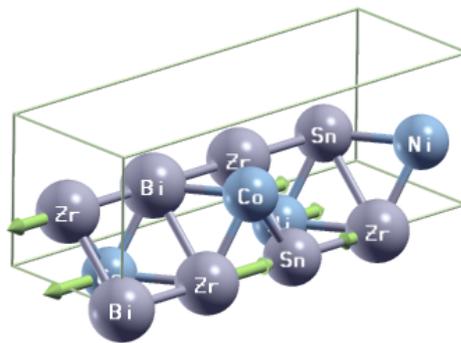


Abbildung 4.21.: Verschiebung der Atome während der Relaxation. Die lange Seite entspricht der [100]-Stapelrichtung. Die Pfeile zeigen schematisch, im übertriebenem Maßstab, die Verschiebungen der Atome von der Ursprungsposition aus.

Die optimale Höhe der Superzelle wurde durch Variation der Superzelllänge in  $z$ -Richtung und damit durch Minimierung der Gesamtenergie berechnet. Dazu werden einige Rechnungen mit verschiedener Höhe durchgeführt, danach das Intervall weiter eingegrenzt. Bei der Schrittweite  $0.01 \text{ \AA}$  angekommen, wird ein quadratischer Fit der Gesamtenergie durchgeführt um das Minimum zu bestimmen. Für diesen Wert wird nochmals die Gesamtenergie berechnet, um dieses zu validieren.

Stapelkonfiguration	Expansion [%]
3+1	0.7
2+2	1.2

Tabelle 4.8.: Expansion der Superzelle für verschiedene ZrCoBi Anteile. Stapelrichtung ist die [100]-Richtung. Die Höhe ist die Anzahl der Einheitszellen.

Tabelle 4.8 zeigt die Ausdehnung der ZrCoBi-Schicht wenn sie auf die Gitterkonstante von ZrNiSn gezwungen wird. Bei gleichen Anteilen der beiden Halb-Heusler liegt die Expansion der Superzelle in z-Richtung bei 1.2%. Halbiert man den ZrCoBi-Anteil sinkt auch die Expansion, hier auf 0.7%.

### 4.3.3. Bandversatz

Die relative Lage der Bandlücken zweier Materialien zueinander ist von grundlegendem Interesse. Kennt man diesen Wert, lässt sich bereits abschätzen ob sich die Kombination der Materialien besser für n- oder p-Dotierung eignet und man erhält eine grobe Einschätzung, wie hoch etwaige Barrieren für die Ladungsträger sind. Es gibt zwei Möglichkeiten, die Ausrichtung der Bandlücken zueinander zu bestimmen. Die erste führt über die kernnahen Elektronen, die zweite über das mittlere Potential. Ziel ist es, einen in beiden Systemen gemeinsamen Energiereferenzpunkt zu finden. Der Weg über die kernnahen Elektronen funktioniert folgendermaßen. In beiden Materialien, die zu der Heterostruktur zusammen gebracht werden, gibt es Zirkon. Dieses Element lässt sich als Bindeglied verwenden, indem die Energiedifferenzen zwischen den Leitungsbandkanten in beiden Bulkmaterialien mit dem gleichen Kernelektron gebildet werden. In der Heterostruktur sind die Energien dieses Kernelektrons in beiden Schichten zu vergleichen. Aus dieser Differenz lässt sich dann der Bandversatz anhand der Energiedifferenzen der Bandkanten und dem Kernelektronen im Bulkmaterial bestimmen. Diese einfache Methode funktioniert nicht mit der Verwendung von Pseudopotentialen, da die Kernelektronen in den numerischen Parametern enthalten sind und nicht direkt in der Rechnung vorkommen. Deshalb wird die zweite Methode nach van de Walle [67] verwendet. Dabei bezieht man die Energie der Leitungsbandkanten in den Einzelmaterialien jetzt auf das mittlere Potential (Abb. 4.22 links). In der Heterostruktur ist dann der Unterschied der mittleren Potentiale beider Schichten zu bestimmen, zusammen mit den Differenzen  $\Delta E_1$  und  $\Delta E_2$  aus Abb. 4.22 erhält man den Bandversatz  $\Delta_{\text{off}}$ .

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

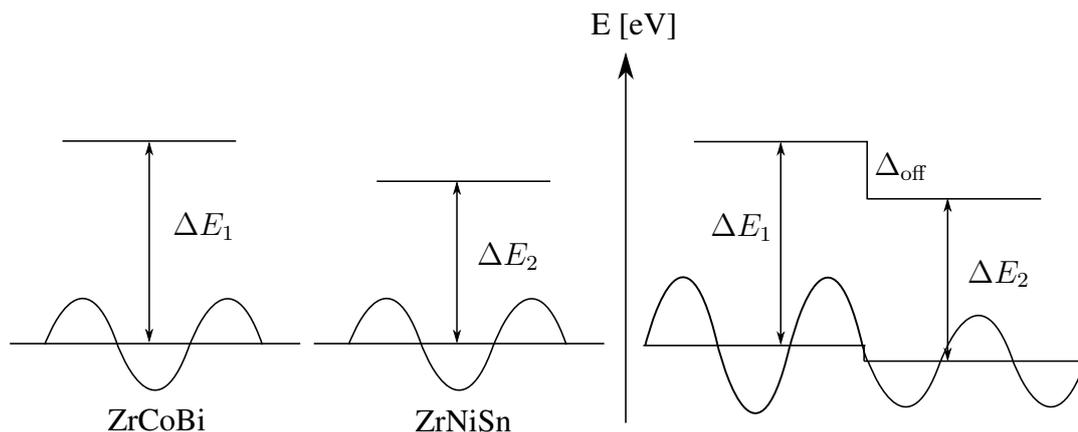


Abbildung 4.22.: Schematische Darstellung der Bestimmung des Bandversatzes an einem exemplarischen Zustand nach der Methode von van de Walle [67].

Wird dieses Schema angewandt, liefert es für verschiedene Schichtdicken unterschiedliche Werte, da das Potential der Kerne langreichweitig genug ist, um bei dünnen Schichten die jeweils andere zu beeinflussen. Erst mit steigender Schichtdicke konvergiert der Bandversatz. Dieses Verhalten ist in Abb.4.23 und der zugehörigen Tabelle zu finden. Für die dünnsten Schichten ist der Bandversatz sehr groß und wird bei Erhöhung der Schichtdicke kleiner. Der Wert, gegen den konvergiert wird ist aus den drei Punkten nicht ersichtlich, allerdings ist der Bandversatz für die Valenzbandkante  $\leq 0.062$  eV. Das bedeutet, dass die Valenzbandkanten der beiden Materialien fast übereinstimmen. Andererseits bedeutet dies auch, dass die Elektronen des ZrNiSn im Leitungsband auf eine 0.46 eV hohe Barriere treffen, da die Bandlücke des ZrCoBi deutlich größer ist als die des ZrNiSn.

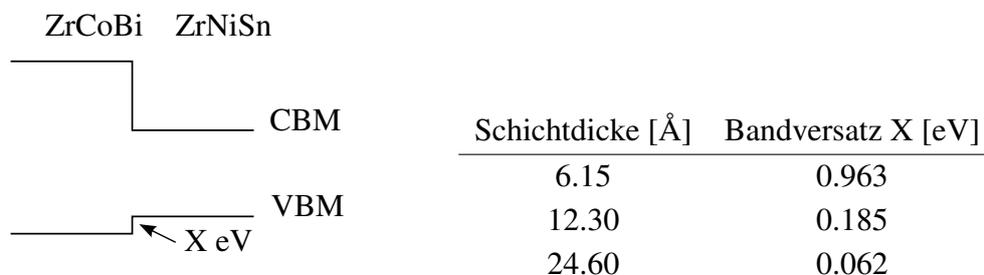


Abbildung 4.23.: Bandversatz der Valenzbandkanten von ZrCoBi und ZrNiSn.

#### 4.3.4. Elektronenbandstruktur

Nach der Optimierung der Atompositionen und der Höhe der Superzelle werden die Bandstrukturen der Heterostrukturen, für die am Anfang aufgezählten Schichtdicken berechnet. Dabei ist die 4+4-Kombination von geringerem Interesse und wegen des größeren Rechenauf-

wands nur für die [100]-Grenzfläche berechnet worden.

### Bandstruktur bei Stapelung in [100]-Richtung

Abbildung 4.25 zeigt die Bandstruktur der ersten Stapelung. Dabei handelt es sich um gleichmäßige Schichtdicken von exakt einer Einheitszelle ZrCoBi und ZrNiSn.

Zunächst fällt auf, dass es sich nun um einen direkten Halbleiter handelt, die Bandlücke befindet sich am  $\Gamma$ -Punkt. Die Richtungen M-R und  $\Gamma$ -X sind hier die relevanten Richtungen, da diese in Stapelrichtung liegen. Abbildung 4.24 zeigt schematisch die untersuchten k-Pfade. Das Valenzband weist am  $\Gamma$ -Punkt Dispersion in Z-Richtung auf, ein erster Hinweis darauf, dass für die Löcher nur eine kleine Barriere senkrecht zur Schichtstruktur vorliegt. Wohingegen das unterste Leitungsband keine Dispersion zeigt. Da die Bandlücken sich ungefähr um den Faktor zwei unterscheiden, lässt dieser Umstand schon die Lage der Bandlücken der Einzelmaterialien vermuten. Existiert eine ungefähre Übereinstimmung im Bereich der Valenzbandkanten, liegt damit eine Barriere für die Elektronen vor. Oberhalb des dispersionslosen Zustands beginnen Bänder, die typisch für ein Rechteckpotential sind. Man erkennt Rückfaltung und an den Grenzen der Brillouin-Zone und eine typische Lückenstruktur am  $\Gamma$ - und X-Punkt zwischen den Leitungsbandern, die dort sonst eine Entartung aufweisen würden.

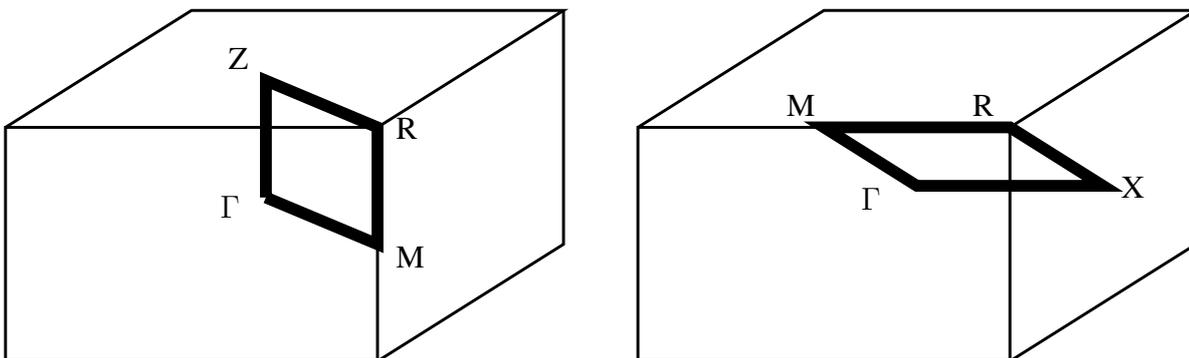


Abbildung 4.24.: Schematische Darstellung der zwei untersuchten k-Pfade der Schichtstrukturen. Die Z-Richtung ist die Stapelrichtung.  $\Gamma$ -X liegt in der Ebene und ist aus Symmetriegründen gleich der anderen Richtung in der Ebene, die zur Frontseite zeigt.

Im Vergleich zur ersten Stapelung wurden die Schichtdicken verdoppelt (Abb.4.27), zu erkennen an der kürzeren Brillouin-Zone in Stapelrichtung. Jetzt ist die Bandlücke durch die dispersionslosen Zustände im Intervall  $\Gamma$ -X fast geschlossen, die in der Ebene aber noch Dispersion besitzen. Dies ist nur zu erklären, wenn sich das Potential drastisch verändert hat. Der Grund ist die schon erwähnte Ladung der Grenzflächen in dieser Konfiguration.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

Abb.4.26 zeigt schematisch die Veränderung des Kastenpotentials durch abwechselnd elektrisch geladene Grenzflächen. Durch die wechselnde Ladung der Grenzflächen ändert sich abwechselnd die Steigung in den einzelnen Töpfen. Dadurch erhält man einen sägezahnartigen Verlauf. Die Potentialtöpfe haben keinen geraden Boden mehr, sondern es bildet sich ein dreieckiger Potentialtopf dadurch, dass die eine Seite durch das Feld abgesenkt bzw. angehoben wird. So können sich nun Zustände innerhalb der ursprünglichen Bandlücke befinden. Die Leitungsbandzustände weisen erst ab einer gewissen Energie eine Dispersion auf, bei der die Barriere überwunden werden kann. Jedoch ist es möglich, dass innerhalb der Ebene, die Leitfähigkeit parallel zu den Schichten drastisch erhöht wird, da die Bandlücke deutlich verkleinert bzw., wie in Abb.4.28 zu sehen ist, geschlossen wird.

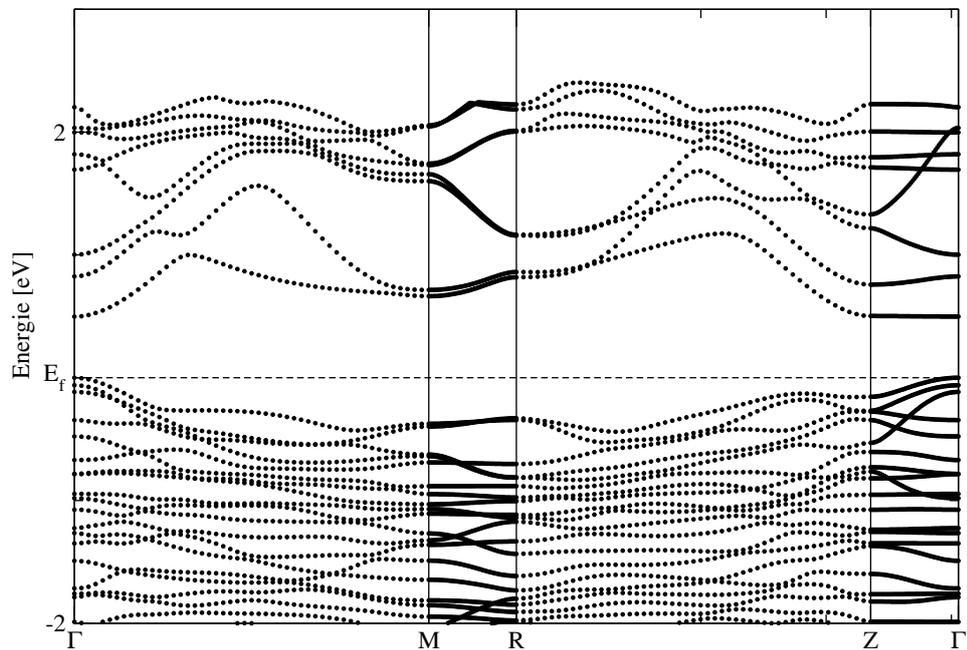


Abbildung 4.25.: Bandstruktur für die kleinsten Schichtdicken in [100]-Richtung (1+1-Konfiguration)

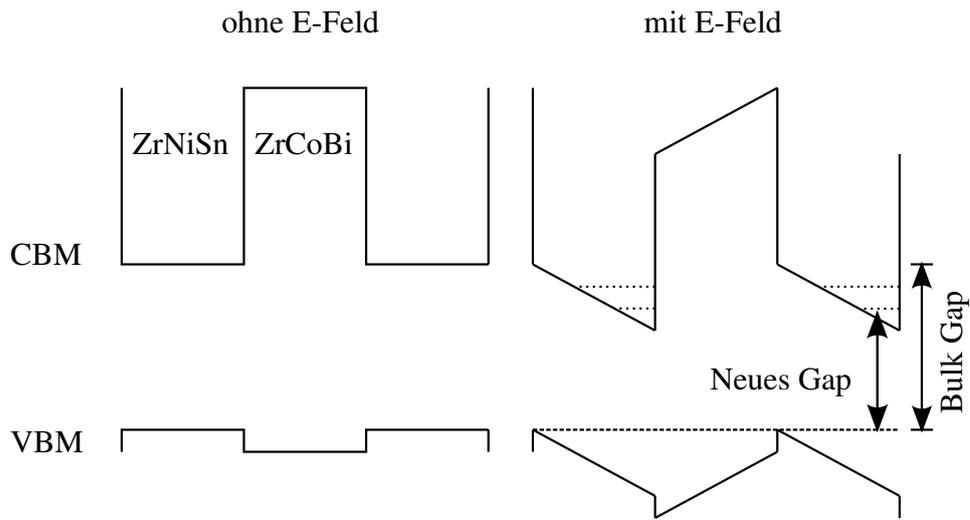


Abbildung 4.26.: Einfluss auf die Bandkanten der Heterostruktur in [100]-Stapelrichtung durch das elektrische Feld geladener Grenzflächen.

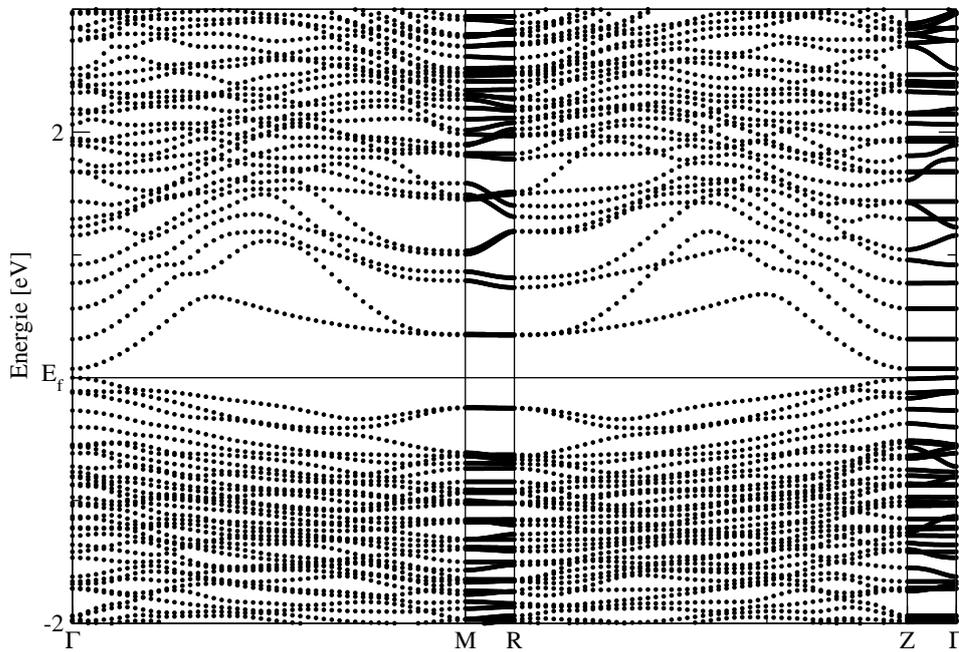


Abbildung 4.27.: Bandstruktur für die 2+2-Konfiguration der Heterostrukturen in [100]-Richtung.

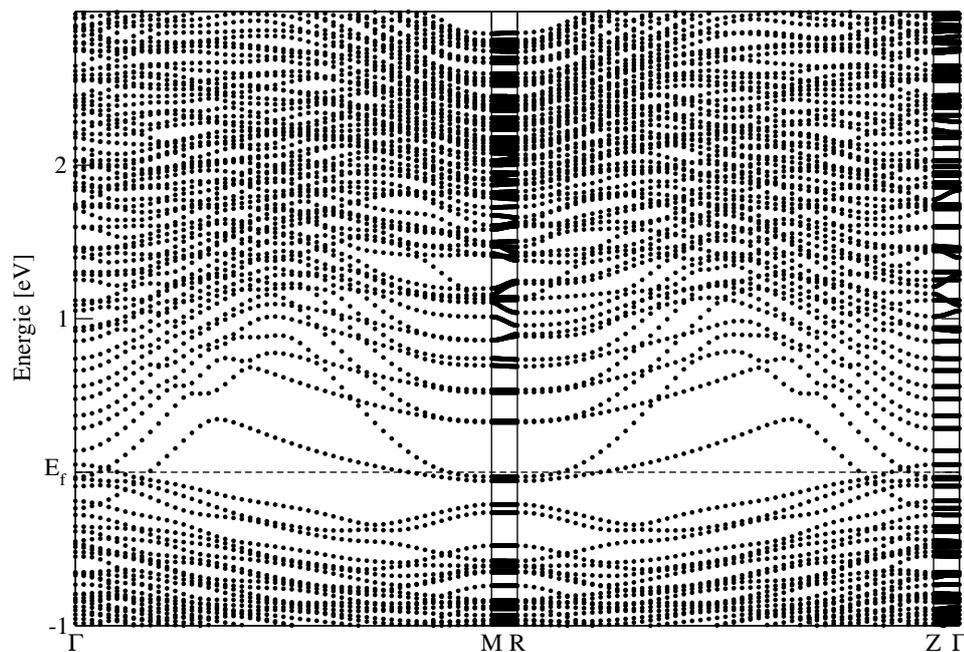


Abbildung 4.28.: Bandstruktur für die 4+4-Konfiguration der Heterostrukturen in [100]-Richtung.

Verdoppelt man noch einmal die Schichtdicken auf das vierfache der Ausgangsstruktur (4+4) (Abb.4.28), dann ist die Bandlücke komplett geschlossen, Leitungsband und Valenzband überlappen. Das System ist in Stapelrichtung dennoch nicht leitfähig, da die Zustände nicht zum Transport beitragen können. Die Potentialtöpfe sind so stark verzerrt, dass die Bänder energetisch zwar überlappen, aber räumlich getrennt bleiben.

### Bandstruktur bei Stapelung in [110]-Richtung

Im Vergleich dazu weist die Bandstruktur für die [110]-Stapelrichtung andere Eigenschaften auf. Die Grenzflächen sind so angeordnet, dass sich keine Ladung ansammeln kann, wie in Kap. 4.3.1 beschrieben. Für jede Struktur werden zwei Pfade im k-Raum betrachtet. Einer, bei dem zwei Intervalle ( $\Gamma$ -X und M-R) in der Schichtebene liegen und einer, bei dem diese beiden in Stapelrichtung verlaufen, wodurch ein Vergleich beider Richtungen möglich ist. Beginnend mit dem ersten Fall, bei dem wieder jeweils eine Einheitszelle jedes Materials die Schichtdicke bildet (1+1), findet man keinen dispersionslosen Topfzustand, im Gegensatz zur [100] Stapelung. Die Bandlücke ist jedoch wieder direkt und am  $\Gamma$ -Punkt. Der Hauptunterschied liegt in der X- $\Gamma$ - bzw. Z- $\Gamma$ -Richtung. In Abb.4.29 ist beim untersten Leitungsband am X-Punkt noch eine Entartung zu finden. Diese Richtung liegt in der Ebene. Vergleicht man dazu Abb. 4.30, geht an der Stelle eine Lücke auf, wie man es für eine Barriere erwartet, die aus einer unendlichen Folge von Potentialtöpfen besteht. Die Aufspaltung hängt von der Höhe

und der Breite der Barriere ab. Da die Höhe durch die Bandlücke und den Bandversatz fest vorgegeben ist, hat allein die Breite der Schicht einen Einfluss auf die Stärke der Aufspaltung. Bei den Valenzbändern werden auch Entartungen aufgehoben und Zustände verschoben, allerdings liegen die Zustände energetisch dicht, sodass eine kleine Lücke in einem Band keinen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben sollte. Am M-Punkt befindet sich in Ebenenrichtung ein weiteres tief liegendes lokales Minimum im Leitungsband mit starker Dispersion in Richtung des R-Punktes (Abb.4.31). In Stapelrichtung ist dieses Merkmal nicht vorhanden, dafür wie erwartet die Aufspaltung am Z-Punkt in  $\Gamma$ -Richtung.

Abbildung 4.34 zeigt die Bandstruktur für die Stapelung einer Einheitszelle ZrCoBi und drei Einheitszellen ZrNiSn. Die Superzelle enthält also genau so viele Atome wie die Stapelung mit jeweils zwei Lagen jedes Materials. Jedoch ist die Barriere nun nur noch halb so dick, zu erkennen auch an der kleineren Aufspaltung der Entartung des untersten Leitungsbands am Z-Punkt, vergleicht man Abb.4.32 und Abb.4.34.

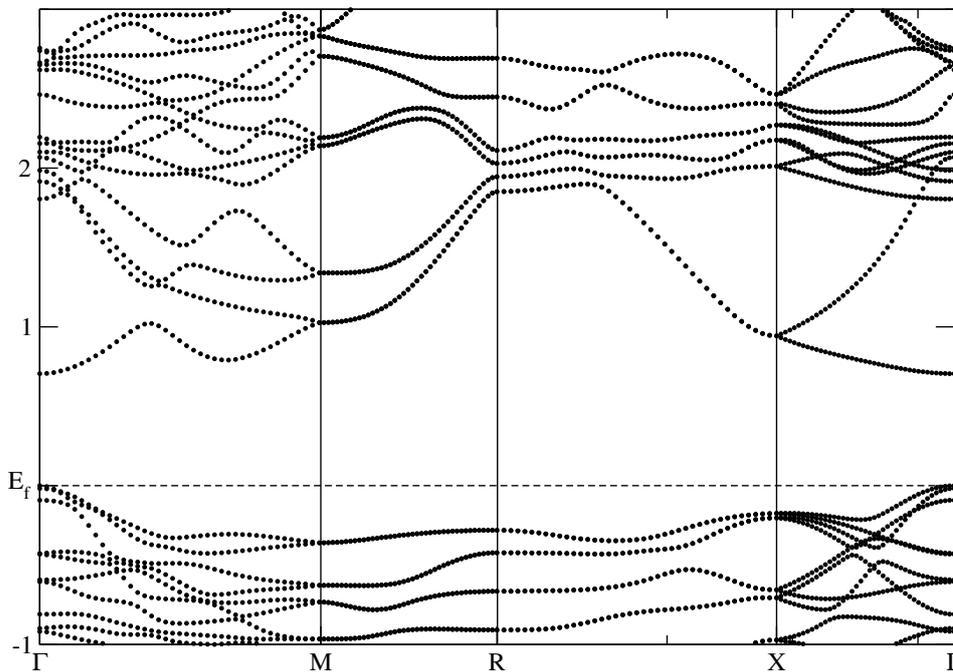


Abbildung 4.29.: Bandstruktur für die 1+1-Konfiguration in [110]-Richtung. Der Pfad X- $\Gamma$  liegt in der Schichtebene.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

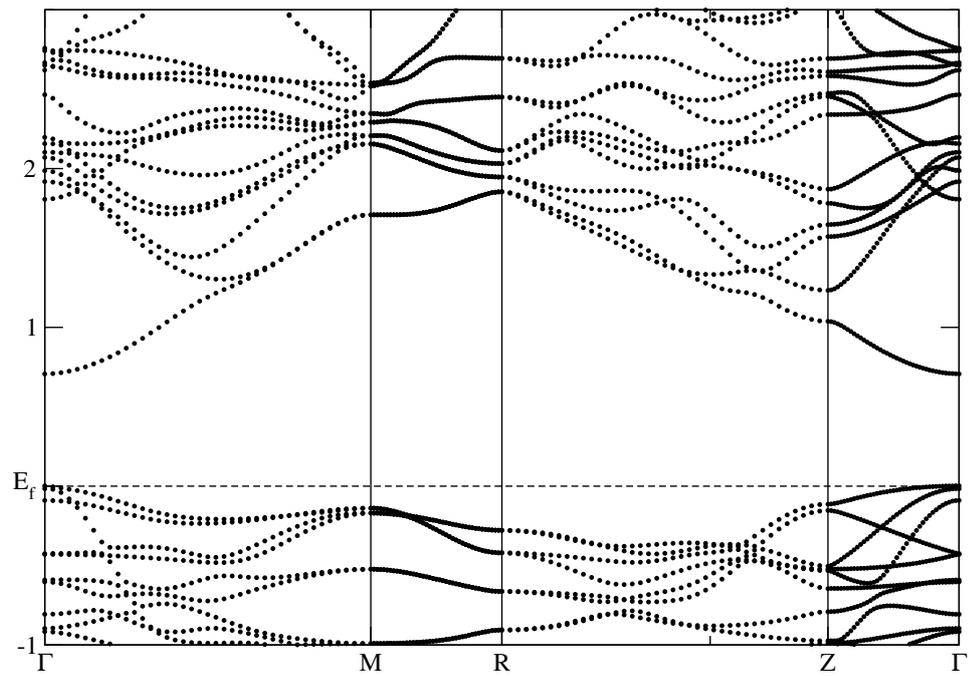


Abbildung 4.30.: Bandstruktur für die 1+1-Konfiguration in [110]-Richtung. Der Pfad **Z-Γ** liegt in der Stapelrichtung.

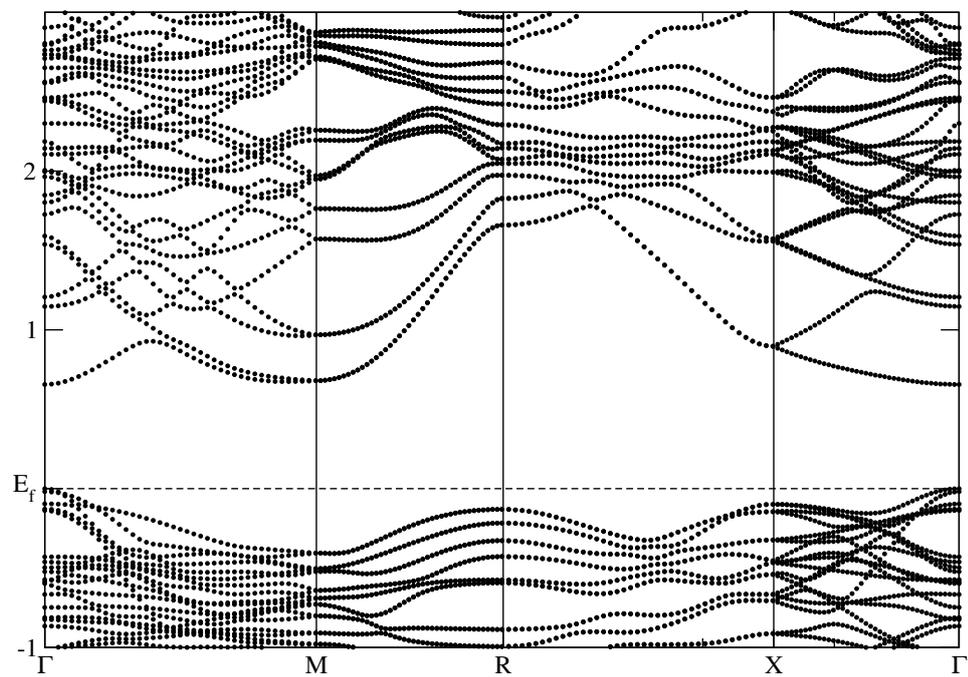


Abbildung 4.31.: Bandstruktur für die 2+2-Konfiguration in [110]-Richtung. Der Pfad **X-Γ** liegt in der Schichtebene.

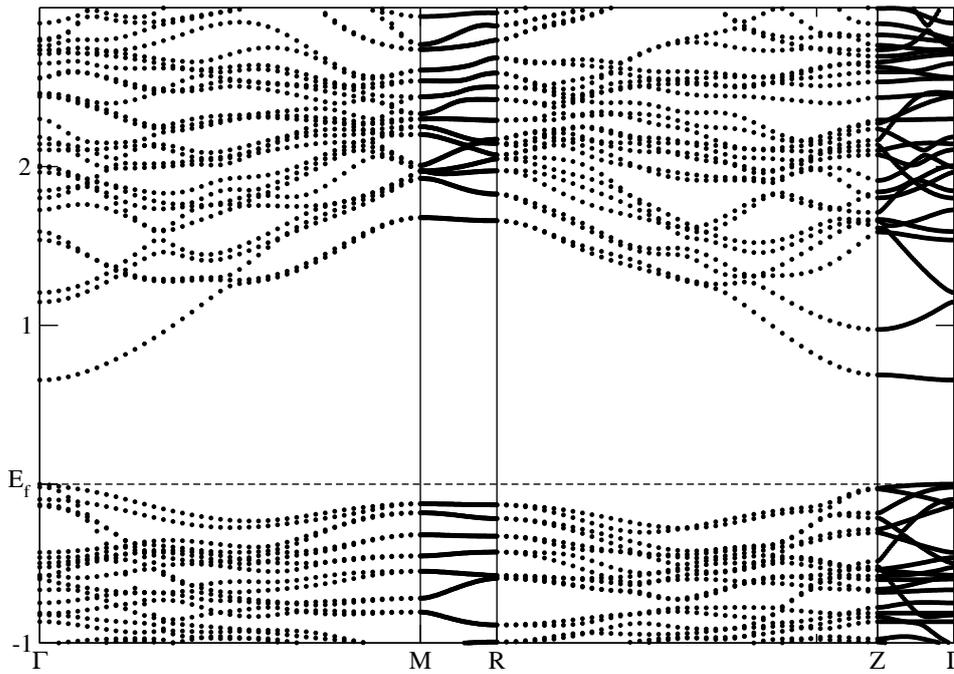


Abbildung 4.32.: Bandstruktur für die 2+2-Konfiguration in [110]-Richtung. Der Pfad **Z-Γ** liegt in der Stapelrichtung.

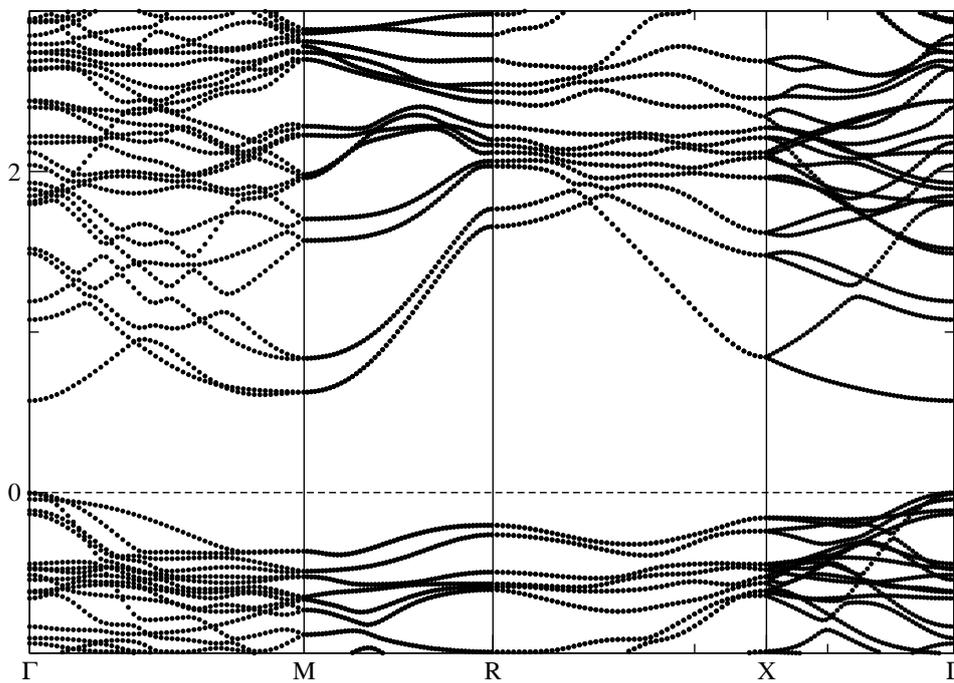


Abbildung 4.33.: Bandstruktur für die 1+3-Konfiguration in [110]-Richtung. Der Pfad **X-Γ** liegt in der Schichtebene.

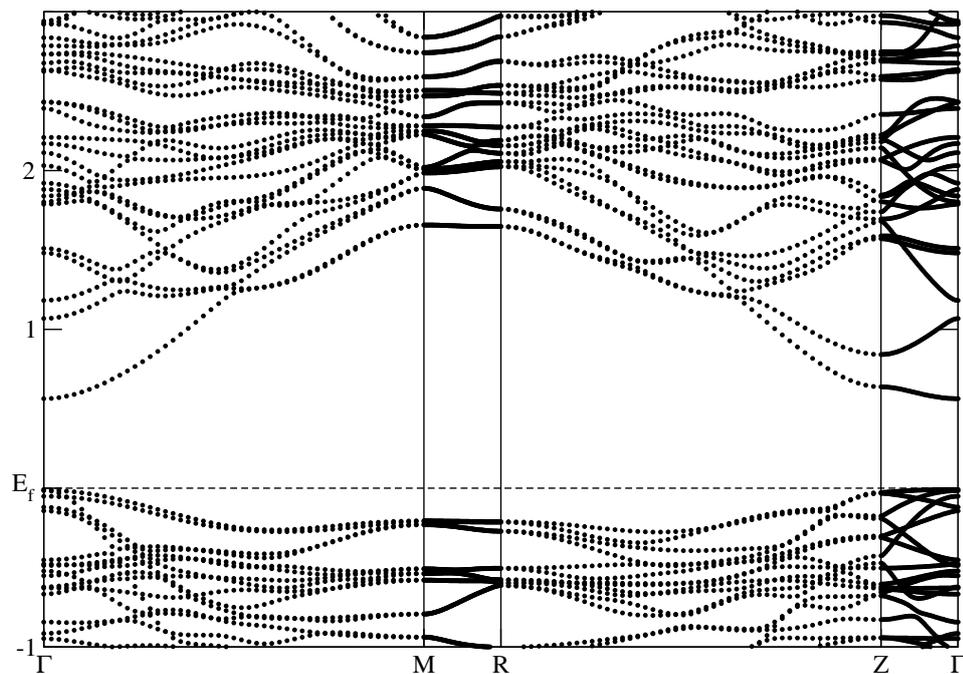


Abbildung 4.34.: Bandstruktur für die 1+3-Konfiguration in [110]-Richtung. Der Pfad **Z-Γ** liegt in der Stapelrichtung.

### 4.3.5. Leitfähigkeit, Seebeckkoeffizient und Power Faktor

In gleicher Weise, wie für die Bulkmaterialien ZrCoBi und ZrNiSn, wird mit Hilfe des Boltztrap Programms die Leitfähigkeit und der Seebeckkoeffizient der vorgestellten Schichtsysteme berechnet.

Am Aussagekräftigsten ist der Power Faktor, da Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient nicht unabhängig voneinander beeinflusst werden können.

Um die Leitfähigkeit auszurechnen fehlt die Streuzeit  $\tau$ . Diese aus einem Modell zu erhalten, das nur auf Streuung mit akustischen Phononen basiert, ist nicht vollständig gelungen, da die Streuraten offensichtlich zu klein sind, so dass man zu hohe Werte für  $ZT$  erhalten würde.

Daher wird  $\tau = 1 \times 10^{-14}$  s angenommen, was von der Größenordnung im richtigen Bereich liegen sollte, aber nur dazu dient die erhaltenen Werte für die Leitfähigkeit in einen vertrauten Bereich zu verschieben und die richtige Einheit herzustellen. Die Temperatur, für die alle Ergebnisse in diesem Abschnitt berechnet wurden, ist 600K. Um die Daten möglichst gut vergleichen zu können wird der Nullpunkt der Energie bei den Valenzbandmaxima gesetzt. Nach rechts, in positiver Richtung der Energieachse sind die Leitungsbandkanten der jeweiligen Superzellen durch eine senkrechte Linie in der zugehörigen Farbe markiert.

## Schichten in [100]-Richtung

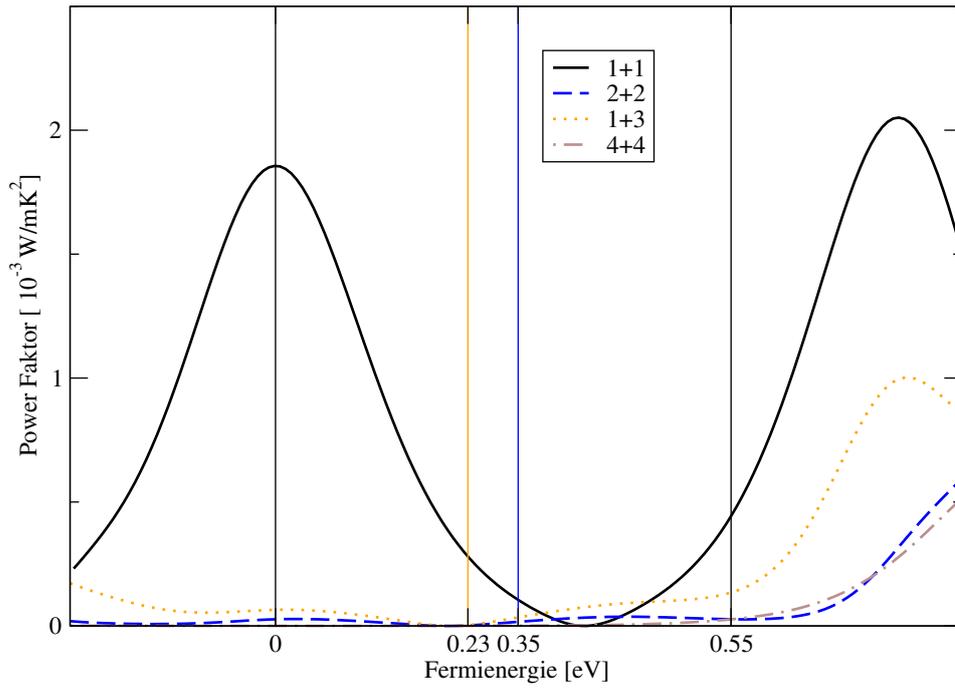
Beginnen wir direkt mit dem Power Faktor der Schichtstruktur in [100]-Richtung und betrachten danach die Einzelkomponenten. Abbildung 4.35a zeigt diesen für die eingangs erläuterten Schichtdicken. Die Struktur mit den kleinsten Schichtdicken hebt sich deutlich von den anderen Kombinationen ab. Während hier am Valenzband ( $E = 0$ ) noch ein deutlicher Peak zu sehen ist, ist der Power Faktor bei den Kombinationen 2+2, 3+1 und 4+4 verglichen mit 1+1 verschwindend gering. Oberhalb der Leitungsbandkante ist dann auch bei ersteren ein Anstieg zu erkennen, der den Wert von der 1+1-Konfiguration aber nicht erreicht. Um die Gründe für dieses Verhalten zu finden, muss man sich die Komponenten gesondert anschauen. Die Abbildung 4.35 zeigt Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient getrennt. Man sieht deutlich, dass die Leitfähigkeit in Abb. 4.35b an der Valenzbandkante sehr stark einbricht, sobald man die Schichtdicken erhöht. Dies hat mit den polaren Grenzflächen zu tun. Die Ladung führt zu einem zusätzlichen Potential, das zu der in Abb. 4.26 gezeigten deformierten Potentiallandschaft führt. In dieser Art Potential findet dann eine räumliche Ladungstrennung statt. Die Elektronen befinden sich in der Senke im Leitungsband, während sich die Löcher im Maximum im Valenzband aufhalten. Die Bandlücke wird dadurch kleiner aber durch die Potentialverzerrung sind diese Zustände räumlich voneinander getrennt, was sich negativ auf die Leitfähigkeit auswirkt. Abgesehen von der 4+4 Konfiguration haben die Seebeckkoeffizienten (Abb. 4.35c) einen für Halbleiter typischen Verlauf. Ein positiver Seebeckkoeffizient im Bereich der Bandlücke nah an den Valenzbändern, dann den Nulldurchgang in der Bandlücke und einen negativen in der Nähe der Leitungsbander. Am Vorzeichen lässt sich die Art der Ladungsträger bestimmen, welche den dominanten Beitrag zum Transport liefern. Negativ steht für Transport durch Elektronen, positiv für den durch Löcher. Der Nulldurchgang für die Konfigurationen 2+2 und 1+3 ist markant nach links verschoben, was durch eine kleinere Bandlücke hervorgerufen wird.

Der Verlauf der Seebeckkoeffizienten ist recht ähnlich. Völlig aus dem Schema fällt der Seebeckkoeffizient für die 4+4-Konfiguration. Aus den Bandstrukturen ist bekannt, dass sich die Bandlücke bei steigender Dichte immer weiter schließt. Im letzten Fall überlappen Valenz- und Leitungsband energetisch. Das heißt, es befinden sich sowohl besetzte Leitungsbandzustände unterhalb der Fermienergie und unbesetzte Valenzzustände darüber. Dies führt zu einer Kompensation im Seebeckkoeffizienten, deutlich sichtbar durch den Nulldurchgang nahe des Valenzbandes. Der Verlauf wird durch das Verhältnis der Zustandsdichte der Elektronen und Löcher festgelegt. In sehr grober Näherung lässt sich sagen, dass die Zustandsdichte an der Fermienergie für die Elektronen größer sein muss als für die Löcher.

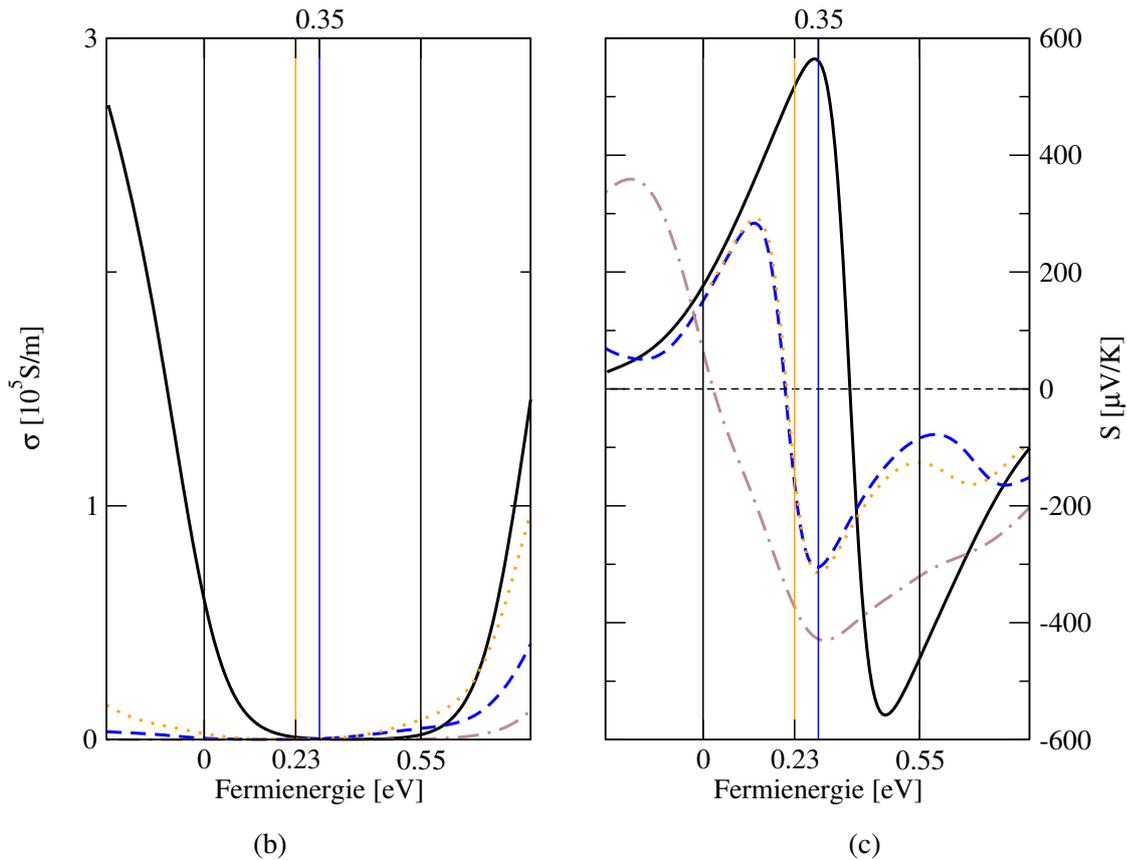
Dieses System ist in Stapelrichtung sehr ungünstig für eine thermoelektrische Anwendung. Der Ansatz durch eine Schichtung die phononische Wärmeleitfähigkeit zu reduzieren, endet hier in einer starken Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

Betrachtet man allerdings den Transport parallel zu den Schichten, eröffnet sich ein ganz anderes Bild. Der Power Faktor (Abb. 4.36a) zeigt aber ein positives Verhalten, er ist deutlich größer als für den senkrechten Fall. Auch hier hat die Heterostruktur mit den dünnsten Schichten den höchsten Wert, der für die Löcher nicht sehr viel kleiner als der Bulkwert von ZrNiSn ist. Die Leitfähigkeit für die Löcher ist bei allen Schichtdicken sehr ähnlich, da der Bandversatz an der Valenzbandkante nur ca. 0.06 eV beträgt und es deshalb ein nur sehr kleines von der Schichtdicke abhängiges Einschlusspotential gibt. Die Leitfähigkeit für Fermienergien nahe der Leitungsbandkante ist relativ gering. Der Grund ist die Zustandsdichte, die nur langsam ansteigt, da es sich hier nicht um ein mehrfach entartetes Leitungsbandminimum handelt, sondern um einzelne Bänder, die jeweils erst bei immer höheren Energien besetzt werden. Einen extremen Fall stellt die 4+4-Konfiguration dar. Da hier bereits die Bandlücke vollständig geschlossen ist und die Leitungs- und Valenzbänder bereits überlappen, was bedeutet, dass Leitungsbandzustände unter und Valenzbandzustände über der Fermienergie liegen. Und genau diese zwei räumlich getrennten Kanäle, die elektrische und die Lochleitung, kompensieren sich nun im Seebeckkoeffizienten, was dazu führt, dass das Minimum im Power Faktor fast genau an der Valenzbandkante liegt. Schaut man auf den Seebeckkoeffizienten, so ist er an dieser Stelle sehr symmetrisch, was darauf hinweist, dass die Zustandsdichte der überlappenden Bänder über der Fermienergie ähnlich groß ist wie darunter. Die wichtigste Information, die daraus gewonnen werden kann ist, dass der Power Faktor in der Ebene deutlich größer ist als senkrecht dazu und bei dünnen Schichten sogar annähernd Bulkwerte erreicht. Unter Berücksichtigung der besonderen Art des Einschlusspotentials lässt sich ein Transport in Ebenenrichtung verwerten. Die geladenen Grenzflächen erzeugen ein Potential wie in Abb. 4.26 gezeigt. Innerhalb der ZrNiSn-Schicht bildet sich so ein dreieckiger Potentialtopf aus, der Elektronen aufnehmen kann. Tiefe und Breite hängen nun von der Stärke des elektrischen Potentials, sowie von der Schichtdicke ab. Die thermische Leitfähigkeit wird in Ebenenrichtung wenig gestört sein. Der Vorteil kann nur in einer reduzierten Streurrate für die Zustände im Potentialtopf bestehen. Dies wird im Zuge dieser Arbeit aber nicht weiter untersucht und bleibt für mögliche spätere Untersuchungen offen. Dazu sollte zuerst geklärt werden, ob diese Struktur überhaupt realisiert werden kann.



(a) Power Faktor der verschiedenen Schichtdicken für die [100]-Stapelung in Stapelrichtung ( $z$ -Richtung).

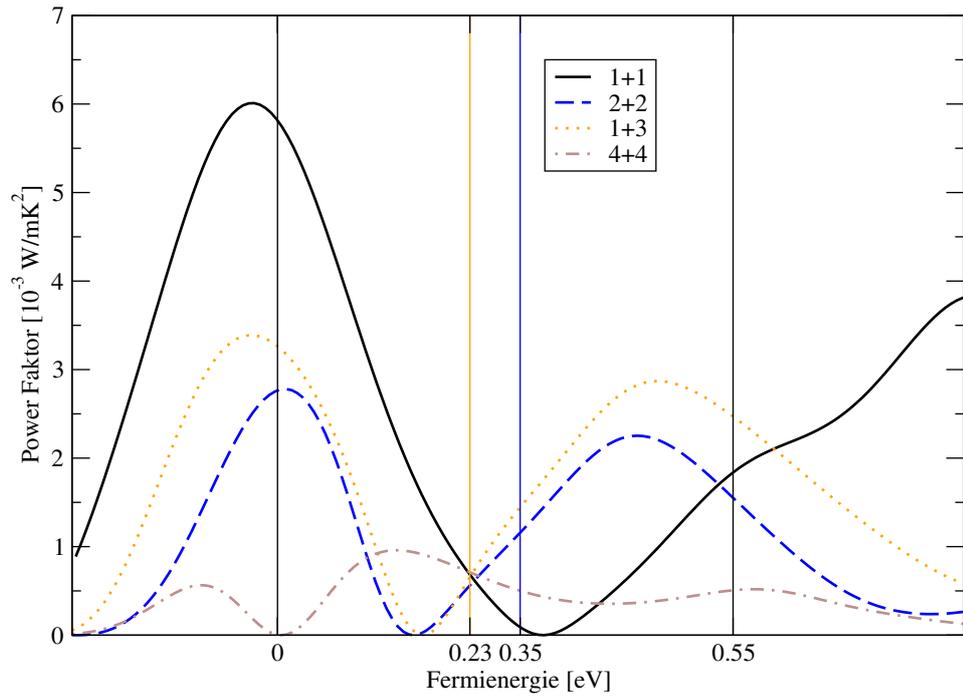


(b)

(c)

Abbildung 4.35.: Leitfähigkeit (a) und Seebeckkoeffizient (b) der verschiedenen Schichtdicken für die [100]-Stapelung in Stapelrichtung ( $z$ -Richtung). Die Zuordnung der Graphen ist die gleiche wie in Abb. 4.35a.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme



(a) Power Faktor der verschiedenen Schichtdicken für die [100]-Stapelung senkrecht zur Stapelrichtung ( $y$ -Richtung).

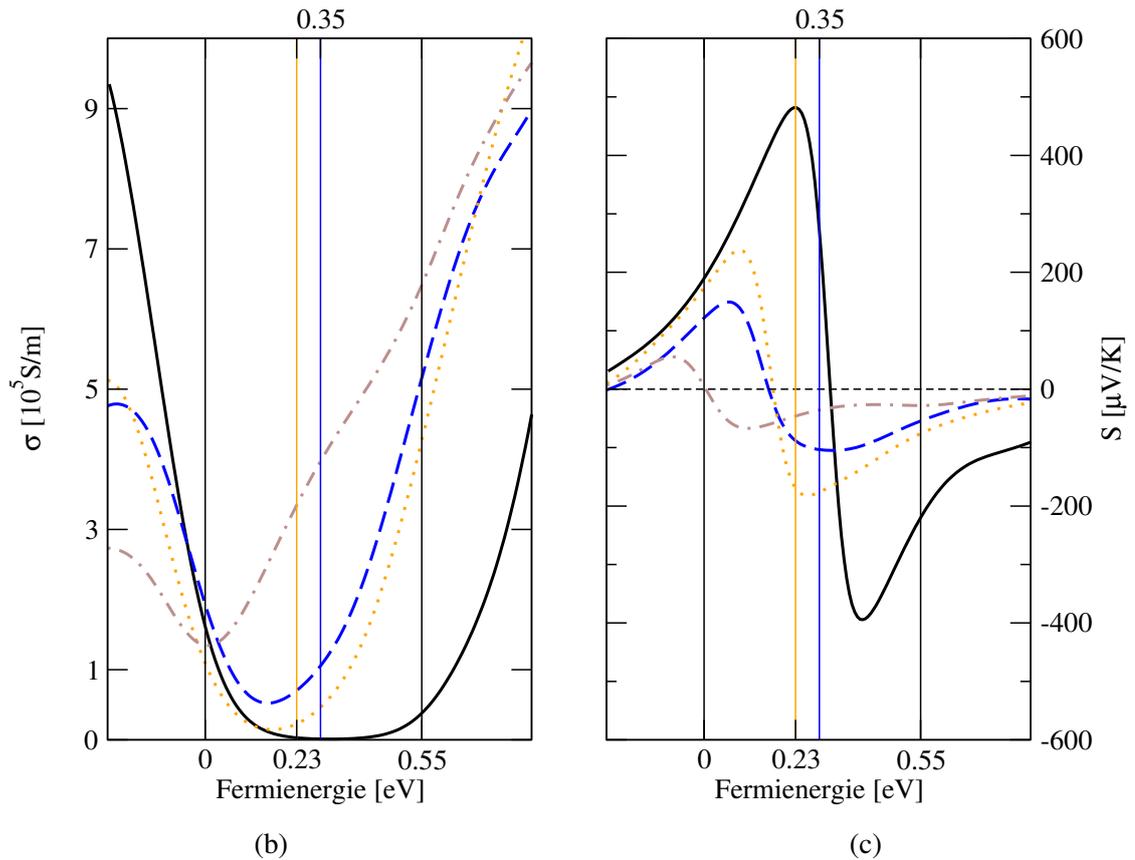
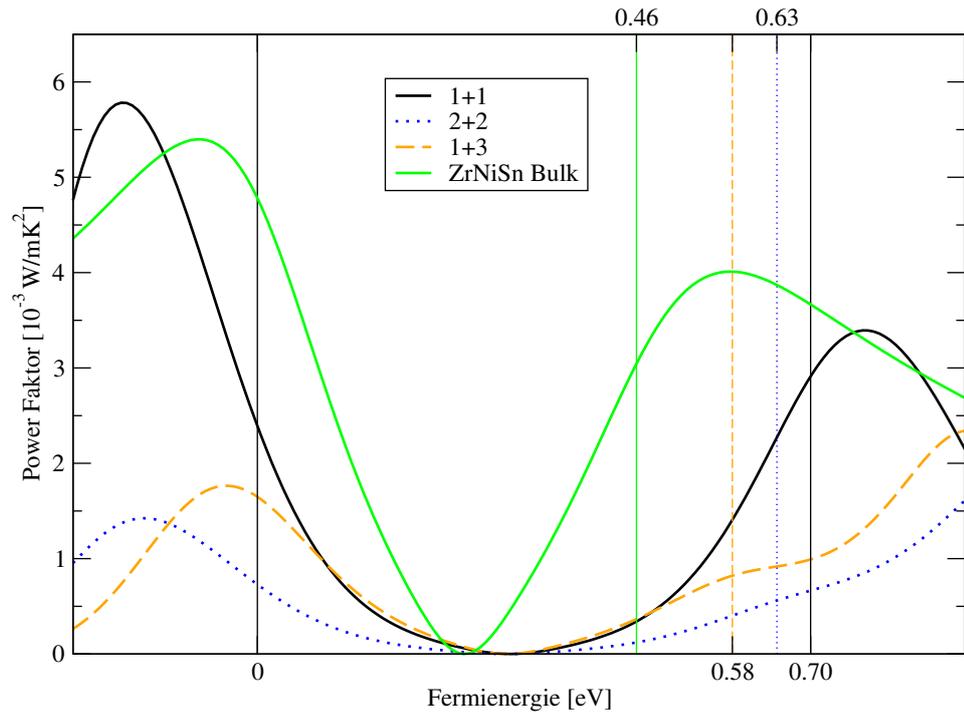


Abbildung 4.36.: Leitfähigkeit (a) und Seebeckkoeffizient (b) der verschiedenen Schichtdicken für die [100]-Stapelung senkrecht zur Stapelrichtung ( $y$ -Richtung). Die Zuordnung der Graphen ist die gleiche wie in Abb. 4.36a.

## Schichten in [110]-Richtung

Im Gegensatz zur [100]-Richtung findet man bei der [110]-Stapelung keine geladenen Grenzflächen. Das liegt daran, dass in den beiden Atomlagen, die die Grenzfläche bilden, gleich viele Atome jeder Art vorkommen und deshalb keine überschüssigen Ladungen auftreten. Natürlich stellt das ZrCoBi-Material wieder eine Barriere für Elektronen und Löcher dar, was aber diesmal nicht durch die Anwesenheit eines zusätzlichen elektrischen Feldes durch die Grenzflächen ungünstig beeinflusst wird. Wie man in Abbildung 4.37a sehen kann, hat wieder die dünnste Schichtdicke den höchsten Power Faktor. Im Verlauf innerhalb der Bandlücke ist eine Übereinstimmung mit dem Power Faktor für die Stapelung aus einer Monolage ZrCoBi und drei Monolagen ZrNiSn zu finden, nur bei Annäherung an die Bandkanten kommt es dann zu einer Abweichung. Zu erklären ist dies mit der Änderung der Bandlücke. Im Fall 1+1 ist die Barriere, die von ZrCoBi gebildet wird genauso breit wie im Fall 1+3. Die Bandlücke ist im ersten Fall 0.7 eV, größer als im Fall 1+3 (0.58 eV). Beide sind noch größer als die Bandlücke von ZrNiSn-Bulk. Das heißt, dass durch die kleine Schichtdicke die Leitungsbandzustände des ZrNiSn nach oben geschoben werden. Bei der 1+1-Stapelung mehr, da die Schicht aus ZrNiSn im 1+3 Fall dreimal dicker ist. Für den letzteren Fall ist damit die Barriere zwar gleich breit, aber effektiv auch höher, was das die Abweichung nach unten vor den Bandkanten erklärt. Der Fall 2+2 stellt einen ungünstigen Mittelweg dar. Die Bandlücke liegt hier zwischen den anderen beiden Fällen, einfach einzusehen, da die Dicke der ZrNiSn-Schicht mit 2 ML zwischen den anderen beiden liegt, die Barriere durch das ZrCoBi aber doppelt so dick ist wie bei den anderen beiden Kombinationen. Deutlich wird das in der Leitfähigkeit (Abb. 4.37b), während die Leitfähigkeiten bei den anderen beiden Konfigurationen noch sehr ähnlich verlaufen, ist die Leitfähigkeit für 2+2 nach unten abgesetzt. Der Seebeckkoeffizient verläuft in allen Fällen ähnlich (Abb. 4.37c) und wird maßgeblich durch die Bandlücke bestimmt. Im Falle der kleinsten Bandlücke tritt auch der kleinste Seebeckkoeffizient auf, je größer diese wird, desto größer wird der Seebeckkoeffizient. Dies steht im Einklang damit, dass der Seebeckkoeffizient linear mit dem ersten Moment geht, siehe Formel 2.30. Wächst der Abstand zur Bandkante, wird der Koeffizient zunächst größer, bis zum Nulldurchgang in der Bandlücke. Dieses System ist für Transport senkrecht zu den Schichten besser geeignet, als die [100]-Stapelung. Nach Möglichkeit sollten die Schichten so dünn wie möglich sein. Hauptsächlich darf die ZrCoBi Schicht nicht zu dick werden, da sie die maßgebliche Barriere darstellt. Liegt die Fermienergie nicht sehr nah an den Bandkanten, aber in der Bandlücke, so ist der Power Faktor für die 1+1- und 1+3-Konfiguration fast gleich, der zweite Fall liegt sogar leicht über dem ersten im mittleren Bereich der Bandlücke. Eine Schichtstruktur, die hauptsächlich aus ZrNiSn besteht mit möglichst vielen dünnen ZrCoBi-Schichten und einer Dotierung, die die Fermienergie nicht zu tief in die Bandlücke bringt, ist die optimale Wahl für dieses System.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme



(a) Power Faktor für die verschiedenen Schichtdicken in [110]-Richtung in Stapelrichtung.

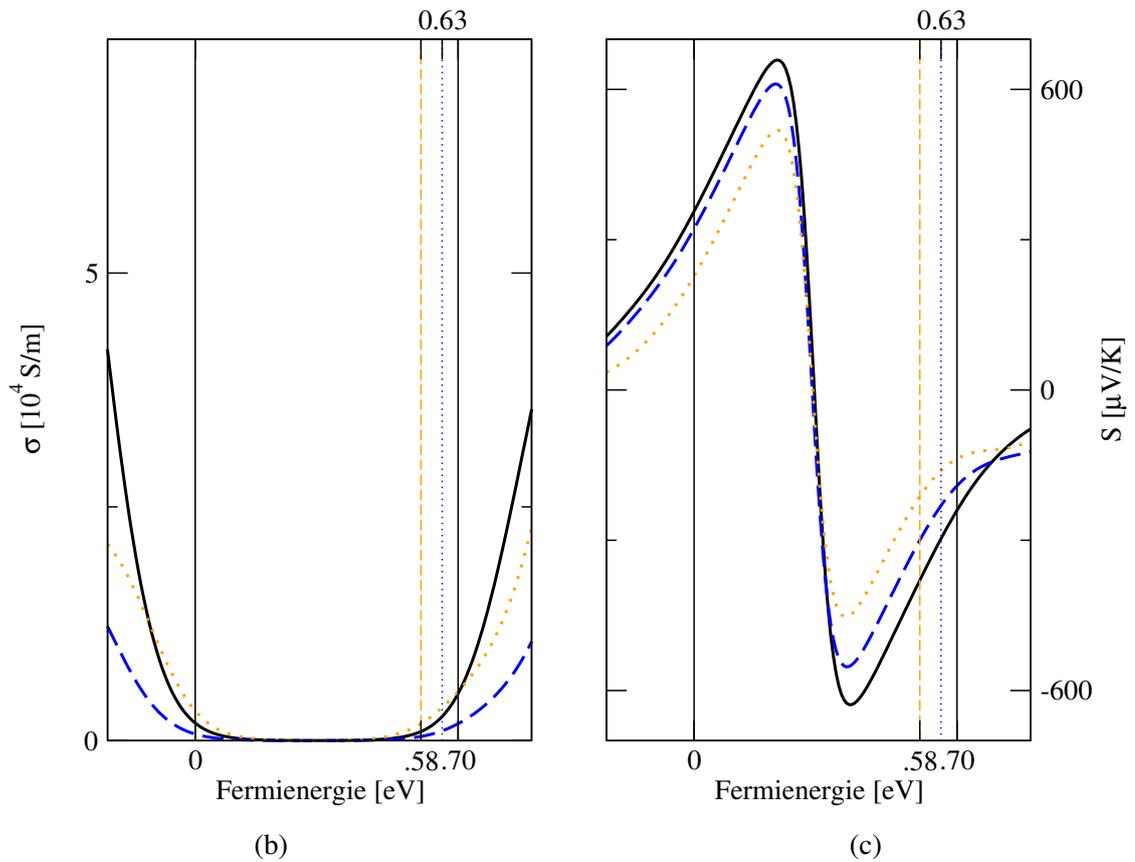


Abbildung 4.37.: Leitfähigkeit (a) und Seebeckkoeffizient (b) der verschiedenen Schichtdicken für die [100]-Stapelung senkrecht zur Stapelrichtung ( $y$ -Richtung). Die Zuordnung der Graphen ist die gleiche wie in Abb. 4.37a.

### 4.3.6. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Halb-Heusler-Materialien wurden bereits untersucht. Nun ist die Frage in wie weit sich der Wärmewiderstand einer Grenzfläche zwischen den zwei Bulkmaterialien auswirkt. Als Datenbasis dienen wieder die Phononenspektren, wie bei den Bulkmaterialien in Kap. 4.2.5.

Anstatt der Phonon-Phonon-Streuzzeit  $\tau_{\text{ph}}$  wird nun ein Parameter  $\zeta(\omega)$  (Formel 2.39) definiert, der die Transmission, für jede Mode, in das Material auf der anderen Seite der Grenzfläche angibt.

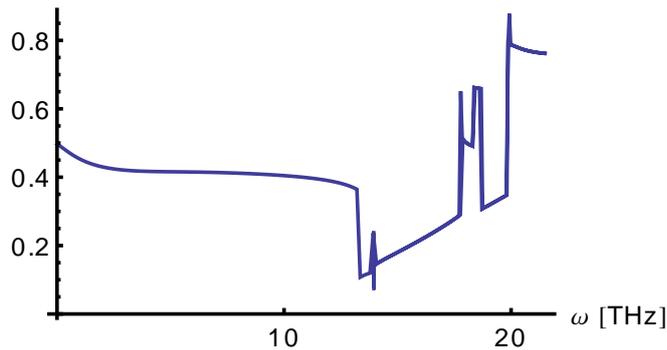


Abbildung 4.38.:  $\zeta(\omega)$  für den obersten akustischen Phononenzweig von ZrCoBi für die Richtung ZrCoBi  $\rightarrow$  ZrNiSn.

Um die Wärmeleitfähigkeit des Stapels aus abwechselnden Schichten ZrCoBi und ZrNiSn zu erhalten, verwendet man ein Modell in Reihe geschalteter Widerstände. Der Wärmestrom  $\dot{Q}$  durch einen Würfel der Länge  $l$  und der Querschnittsfläche  $A$  bei angelegtem Temperaturgradienten  $(T_1 - T_2)$  ist gegeben durch

$$\dot{Q} = \frac{T_1 - T_2}{R} \frac{A}{l} \quad (4.26)$$

Der Gesamtwärmewiderstand  $R$  setzt sich dann aus der Summe der Einzelwiderstände zusammen:

$$\dot{Q} = \frac{(T_1 - T_2)A}{\sum_i R_i l_i} \quad (4.27)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen 4.26 und 4.27 erhält man für den Gesamtwiderstand

$$R = \frac{\sum_i R_i l_i}{l} \quad (4.28)$$

unter der Bedingung, dass  $\sum_i l_i = l$  ist.

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

Für die Heterostruktur setzt sich der Gesamtwiderstand aus dem Widerstand der Schichten selbst, beschrieben durch den Bulkwärmewiderstand, und der Anzahl der zwei Grenzflächenwiderstände ( $\rho_{\text{ZrCoBi} \rightarrow \text{ZrNiSn}}$ ,  $\rho_{\text{ZrNiSn} \rightarrow \text{ZrCoBi}}$ ), die  $n$  mal innerhalb der Stapeldicke  $h_G$  vorkommen, zusammen. Sind ZrCoBi und ZrNiSn gleich viel in der Heterostruktur vertreten, erhält man, wenn man Gleichung 4.28 durch Inversion in die thermische Leitfähigkeit überführt:

$$\kappa_{\text{tot}} = h_G \left( \frac{1}{2} \frac{h_G}{\kappa_{\text{ZrCoBi}}} + \frac{1}{2} \frac{h_G}{\kappa_{\text{ZrNiSn}}} + n [\rho_{\text{ZrNiSn} \rightarrow \text{ZrCoBi}} + \rho_{\text{ZrCoBi} \rightarrow \text{ZrNiSn}}] \right)^{-1} \quad (4.29)$$

Die Abbildung 4.39 zeigt die Wärmeleitfähigkeit einer ZrCoBi/ZrNiSn Doppelschicht inklusive beider Grenzflächen (ZrCoBi  $\rightarrow$  ZrNiSn, ZrNiSn  $\rightarrow$  ZrCoBi,  $n = 1$ ) im Vergleich mit den Bulkwärmeleitfähigkeiten der einzelnen Materialien. Die Schichtdicken der beiden Materialien betragen 20 nm, was im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen [17] die untere Grenze für das Modell von in Reihe geschalteten Widerständen ist. Danach tritt eine Sättigung in der Wärmeleitfähigkeit ein.

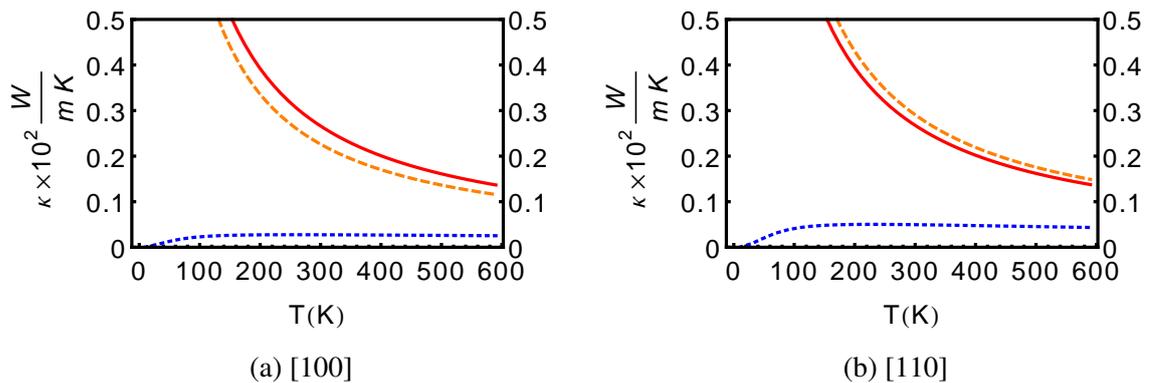


Abbildung 4.39.: Wärmeleitfähigkeit der ZrCoBi/ZrNiSn Grenzflächen für zwei Orientierungen. Orange gestrichelt ist die Bulkwärmeleitfähigkeit von ZrCoBi, durchgängig rot die von ZrNiSn und blau die einer ZrCoBi/ZrNiSn Doppelschicht mit einer Schichtdicke von 20 nm für beide Schichten inklusive beider Grenzflächen.

Hinter dem Maximum bei knapp über 100 K ändert sich die thermische Leitfähigkeit der Doppelschicht kaum noch. Da die Bulk Wärmeleitfähigkeiten aber mit steigender Temperatur abnehmen, verschlechtert sich das Verhältnis aus Bulkwärmeleitfähigkeit zur Wärmeleitfähigkeit der Heterostruktur. Bei 600 K ist die Reduktion trotzdem noch groß und beträgt 82% verglichen mit dem Bulkwert von ZrNiSn in [110]-Richtung. Bei der [100]-Richtung ist die Reduktion ähnlich und beträgt 65% bei gleicher Temperatur.

## 4.4. Diskussion

In diesem Abschnitt soll nochmals zu allen Unterkapiteln über die Halb-Heusler Materialien kritisch zu den Ergebnissen Stellung genommen werden.

### Bulkmaterial

Die Defektrechnungen zeigen, dass zusätzliches Nickel in  $\text{ZrNiSn}$  die niedrigste Formationsenergie der drei betrachteten Nickel-Defekte besitzt. Eine Clusterung zusätzlicher Nickel Atome begünstigt die Energie pro Defektatom noch weiter, was dazu führt, dass bei genügend angebotenem Nickel der Voll-Heusler  $\text{ZrNi}_2\text{Sn}$  gebildet wird. Ist weniger Nickel vorhanden werden sich aus den Defektclustern einzelne Voll-Heuslerphasen im Halb-Heusler Material bilden. Der Voll-Heusler ist allerdings ein Metall, was damit zu elektrisch kurzgeschlossenen Bereichen im Material führt. Aus den Formationsenergien der geladenen Nickel-Defekte findet man zusätzlich, dass ein positiv geladener Nickel-Defekt energetisch sogar günstiger ist, als das Bulkmaterial wenn die Fermienergie nur nah genug am Valenzband liegt. Um diese dort hin zu bekommen, ist eine starke p-Dotierung von Nöten, die aber erst die Elektronen des Defektbandes des zusätzlichen Nickels aufnehmen muss und dadurch stark kompensiert wird. Eine p-Dotierung des Materials wird also durch diese Defekte sehr erschwert.

Die Streuzeit im Bulkmaterial von  $\text{ZrCoBi}$  und  $\text{ZrNiSn}$  ist, nur unter Annahme von akustischer Streuung, sehr groß, was eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit zur Folge hätte. Möglicherweise ist ein Modell, das nur die akustische Streuung enthält, nicht ausreichend, um das Material richtig zu beschreiben. Streuung an Störstellen und Intervalleystreuung wie bei dem Quantenpunktsystem sind nicht berücksichtigt, ebenso die die Streuung an optischen Phononen, von denen man weiß, dass diese bei den betrachteten Heuslermaterialien bei Raumtemperatur angeregt sind. Nichts desto trotz sollten die akustischen Phononen ein guter Indikator sein, da sie bei niedrigen Temperaturen der dominante Streuprozess sind. Nimmt man den Indikator ernst, sollte das Material in seiner perfekten Form sein, keine Defekte besitzen, eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Die Anwesenheit von Gitterunordnung und geladenen Defekten wird die Leitfähigkeit deutlich beeinflussen. Vor allem die geladenen Defekte, die keine Ladungsträger bereit stellen und die der Dotierung einfangen wären problematisch und sind möglichst zu vermeiden.

### Heterostrukturen

Die verschiedenen Orientierungen der Grenzflächen zwischen den Schichten und die verschiedenen Schichtdicken zeigen unterschiedliches Verhalten, welches den einen Fall mehr für eine thermoelektrische Anwendung favorisiert als den anderen. Während die geladenen Grenzflächen der Stapelung in  $[100]$ -Richtung die Leitfähigkeit in Stapelrichtung extrem un-

#### 4. Nanostrukturierte Halb-Heusler-Systeme

terdrücken und eine Anwendung in Schichtrichtung denkbar ist, ist im anderen Fall der Transport in Stapelrichtung möglich. Beide Arten haben aber den Nachteil, dass die, für die Thermoelektrik relevanten Parameter, wie der Power Faktor, in den Heterostrukturen kleiner sind als im Bulkmaterial. Dabei wurde eine konstante Streuzeit angenommen. Der Einfluss von Energie und dimensionsabhängiger Streuzeit, der ein neues, viel komplexeres Modell erfordert, konnte leider mangels dessen nicht untersucht werden, könnte aber wie im Fall der Si/Ge Quantenpunkte einen positiven Einfluss haben. Die technische Umsetzung der Ergebnisse ist allerdings weitaus schwieriger. Wollte man exakt die Werte des Modells reproduzieren müsste das Experiment äußerst präzise sein, allein das einkristalline Wachstum und die extrem dünnen Schichten sind nur sehr schwer erreichbar. Aus den Defektrechnungen lässt sich ableiten, dass Defekte stets unvermeidbar sind. Auch perfekt scharfe Grenzflächen sind in der Realität nicht erreichbar und die Einflüsse von Grenzflächenrauigkeit werden in dieser Arbeit nicht untersucht. Weiterhin gibt es zu der Materialkombination ZrCoBi/ZrNiSn kaum experimentelle Ergebnisse. Man kann also nur die richtige Richtung weisen und hoffen, dass alle Parameter die zwischen der Modellierung und dem realen System liegen, die gewünschten Eigenschaften nicht zunichtemachen.

Möchte man trotzdem einen  $ZT$  Wert angeben, ist dies unter folgenden Näherungen zu machen: Die Schichtsysteme, bei denen der Power Faktor bestimmt wurde, haben deutlich dünnere Schichtdicken als 20 nm. Aufgrund der Sättigung in der thermischen Leitfähigkeit bei den Heterostrukturen kann man annehmen, dass die Leitfähigkeit nahezu konstant bleibt. Dieser Wert ist im Falle der ZrCoBi/ZrNiSn Heterostruktur mit 20 nm Schichtdicken in [110] Richtung  $\kappa = 3.9 \text{ W/mK}$  bei  $T = 600 \text{ K}$ . Nimmt man den Power Faktor an den Bandkanten, dann erhält man für die Valenzbandkante  $ZT = 0.38$  und für die Leitungsbandkante  $ZT = 0.44$ . Vergleicht man diese Werte mit denen vom Bulk ZrNiSn, indem man bei gleicher Temperatur den Power Faktor an den Bandkante auswertet und die berechnete Wärmeleitfähigkeit zu Grunde legt, erhält man für das VBM  $ZT = 0.2$  und für das CBM  $ZT = 0.44$ . Für eine p-Dotierung erzielt man so eine Verbesserung von 90% und für eine n-Dotierung sogar 238%.

Allerdings gibt es dabei noch zwei fragliche Parameter. Der eine ist der Streuterm, der in der Wärmeleitfähigkeit des Bulkmaterials verwendet wurde. Das Modell überschätzt sehr wahrscheinlich die reale thermische Leitfähigkeit, da das reale System nicht so perfekt ist, wie es im Modell angenommen wird. Das bedeutet, dass der Gewinn durch die Nanostrukturierung in den realen Materialien nicht so groß ist, da der Bulk- $ZT$ -Wert größer sein wird, als der im Rahmen dieses Modells berechnete.

Der zweite fragliche Parameter ist die Streuzeit  $\tau$  im elektronischen System. Die Annahme, dass  $\tau = 1 \times 10^{14} \text{ s}$  ist, ist von der Größenordnung her sinnvoll. Ist der Vorfaktor aber keine 1 sondern eine 2, macht sich das direkt bemerkbar, da der Parameter invers linear in die elektrische Leitfähigkeit und damit in  $ZT$  eingeht. Aus diesen Gründen sind die  $ZT$ -Werte in

diesem Kapitel mit äußerster Vorsicht zu betrachten.

Abschließend ist festzuhalten, dass das System aus ZrCoBi und ZrNiSn schwierig zu handhaben ist. Der Bandversatz ist für die Valenzbänder der beiden Materialien deutlich günstiger als für die Leitungsbänder, der Power Faktor weist dort die höheren Werte auf. Die intrinsischen Ni(Co)-Defekte benachteiligen jedoch eine p-Dotierung, da sie die Materialien n-leitfähig machen. Wie so oft muss wieder ein Optimum zwischen sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren gefunden werden. In wie weit diese Systeme in der Technik erfolgreich sein können, hängt von der Qualität der Probenpräparation und der weiteren technischen Verarbeitung ab. Ein thermoelektrischer Generator (TEG) besteht aus mehr als zwei Blöcken thermoelektrischen Materials. Beispielsweise elektrische Kontaktierung und Wärmezuführung sind weitere Hürden auf dem Weg zu einem effizienten TEG.



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften beider Systeme hat einerseits ihr bestehendes Potential in diesem Feld verdeutlicht, aber andererseits auch auf neue Problemstellungen aufmerksam gemacht. Die Quantenpunktkristalle weisen aufgrund ihrer besonderen Struktur ein besonderes Leitungsbandspektrum auf. Es werden Silizium Zustände unter die Leitungsbandkante abgesenkt, die durch die Anwesenheit der Quantenpunkte derart beschränkt werden, dass es sich dabei um zweidimensionale Zustände handelt. Dies erfordert aber ein präzises Wachstum, da bei zu großen Abständen zwischen den einzelnen Quantenpunkten der Effekt verloren geht. Durch ihre energetische Lage werden sie als erstes mit Elektronen besetzt, die durch eine n-Dotierung eingebracht werden können. Die Zweidimensionalität besitzt nun einen entscheidenden Vorteil: Bei einem Streuprozess ist die Zielzustandsdichte entscheidend. Zweidimensional bedeutet also, dass sich die möglichen Zielzustände  $k'$  in einer Ebene befinden in der zusätzlich noch die Impulserhaltung gelten soll. Dadurch noch weiter eingeschränkt, sinkt die Streurrate deutlich, was zur Folge hat, dass sich die Leitfähigkeit deutlich erhöht. Der elektrische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit bleibt aber vernachlässigbar gering, so dass der  $ZT$ -Wert sich deutlich erhöhen lässt. Dies geschieht schon bei Temperaturen um 200 K, der Einsatzbereich der Si/Ge Thermoelektrika wird damit in den Niedrigtemperaturbereich erweitert. Ein weiterer Faktor ist dabei die Dotierung, diese sollte möglichst groß sein, darf die Fermienergie aber nicht in das Leitungsband schieben. Tritt dieser Fall ein, verringert sich der Seebeckkoeffizient aufgrund der einsetzenden p-Leitung im Leitungsband unterhalb des chemischen Potentials und zerstört damit den hohen  $ZT$ -Wert. Eine p-Dotierung des Materials ist nicht möglich, da die Elektronen in den Germanium-Quantenpunkten gefangen werden. Deren Größe entscheidet darüber wie viele Zustände darin eingeschlossen werden können. Da wir eine realistische Größe angenommen haben kann ein Quantenpunkt mehrere angeregte Lochzustände enthalten, was für eine p-Dotierung nochmals ungünstiger ist, da bevor eine p-Leitfähigkeit eintritt zunächst alle in den Quantenpunkten gebundenen Zustände geleert werden müssen. Ein Problem stellt das Anwendungsgebiet dar. Auch wenn die benötigten Materialien in größeren Mengen verfügbar sind, verglichen mit den seltenen Erden, macht die aufwendige Fertigung durch die Molekularstrahlepitaxie das Produkt nicht tauglich für eine großindustrielle Produktion und schlichtweg zu teuer. Es bleiben nur Spezialanwendungen denkbar für eine autarke Energieversorgung von Elektronik mit niedriger Leistungsaufnahme, die dann aber schon bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden kann,

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

oder Peltier-Kühlung.

Ein weiterer Aspekt, der nicht systematisch untersucht wurde, ist die Unordnung im System. Durch den atomistischen Ansatz hat man die Möglichkeit beliebige Arten von Unordnung zu erzeugen. Germanium- und Silizium-Interdiffusion, sowie Grenzflächenrauigkeiten oder Verteilungsprofile, wie zum Beispiel einen Germaniumgradienten im Quantenpunkt. Alle diese zusätzlichen Faktoren hätten Einfluss auf die Verspannung im Material und damit auf die elektronische Bandstruktur. Eine Berechnung der Bandstruktur zeigt, dass im Falle eines 70% Germaniumanteils im Quantenpunkt mit zufällig verteiltem Germanium, die Zustände nicht mehr abgespalten werden. Eine systematische Untersuchung wurde nicht durchgeführt, da die implementierten Eigenwertlöser des Tight-Binding-Programms Schwierigkeiten mit nah beieinander liegenden Eigenwerten haben. Dadurch, dass die deutliche Abspaltung nicht mehr vorhanden ist, ist es nicht möglich mehr als die Bandkante aufzulösen. Kleinere Strukturierungen der Bandstruktur verschwinden im Fehlerbereich. Durch eine Verbesserung der Numerik wäre eine weitergehende Studie der Unordnung denkbar. Mit diesem Quantenpunktkristall-Modell unter perfekten kristallinen Bedingungen und der stark reduzierten Streuung erreicht man die Größenordnung ( $\geq 2$ ) der hohen dokumentierten  $ZT$ -Werte [68, 69].

Die Nanostrukturierung bei  $\text{ZrCoBi}/\text{ZrNiSn}$  ist eine Heterostruktur aus abwechselnden Schichten der beiden Materialien. Bevor man sich dieser zuwenden kann ist eine umfassende Studie der Einzelmaterialien notwendig, da diese Materialklasse mit dieser Materialkombination recht unbekannt ist und deshalb von theoretischer Seite aus nur unzureichend untersucht wurde. Daher werden zunächst grundlegende Materialeigenschaften wie Gitter- und elastische Konstanten berechnet, da diese in den späteren Modellen von unter anderem Streuraten benötigt werden. Mit der Dichtefunktionaltheorie werden die Bandstrukturen und Phononen berechnet. Die ersteren dienen als Datenbasis, um daraus die Leitfähigkeit dividiert durch die Streuzeit ( $\sigma/\tau$ ) mit Hilfe des Boltztrap-Programms [31] zu berechnen. Die Phononen werden für eine Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit sowohl im Bulkmaterial als auch für die Grenzflächen, innerhalb eines „Diffuse mismatch models“ (DMM) [20], welches auch die optischen Phononen berücksichtigt, verwendet. Dies ist notwendig, da aus den Phononenspektren ersichtlich ist, dass auch die optischen sehr tief liegen, damit angeregt sind, und die akustischen sogar kreuzen. Eine Beteiligung der optischen Phononen an Phonon-Phonon-Streuung ist damit sehr wahrscheinlich, was zu der gegebenen niedrigen Bulkwärmeleitfähigkeit, verglichen mit anderen Halbleitern [70], führt.

Einen Einfluss auf die Bandstruktur haben Defekte im Material. Dazu sind Defekte des  $\text{Ni}(\text{Co})$ -Untergitters untersucht worden, da hier mehr Freiraum in der Defektverteilung besteht. Im Halb-Heusler sind vier der acht Zinkblendepositionen unbesetzt, die dann potentiell besetzt werden können. Untersucht wurden: Eine  $\text{Ni}(\text{Co})$ -Leerstelle, ein zusätzliches  $\text{Ni}(\text{Co})$ -Atom und ein auf einen anderen zuvor freien Zinkblendeplatz verschobenes  $\text{Ni}(\text{Co})$ -Atom. Im Zr-

CoBi haben diese Defekte die Eigenschaft das System metallisch leitfähig werden zu lassen, was sich als ungünstig herausstellt, da man die halbleitende Eigenschaft nutzen möchte, um einen großen Seebeckkoeffizienten zu erzeugen. Die Formationsenergien sind dabei so hoch, dass eine thermische Erzeugung der Defekte ausgeschlossen ist. Im ZrNiSn allerdings, werden durch zwei der drei Defekte Zustände in der Bandlücke erzeugt. Diese schaden allerdings mehr als dass sie nützen. Durch die dadurch verkleinerte Bandlücke steigt zwar die Leitfähigkeit, allerdings tritt eine Kompensation im Seebeckkoeffizienten auf. Die p-Leitung im Defektband wirkt der n-Leitung im Leitungsband entgegen und verschlechtert so den Power Faktor. Auch die Formationsenergien der Defekte ist im Fall von ZrNiSn zu hoch für thermische Erzeugung, dies ändert sich allerdings wenn man die Abhängigkeit vom chemischen Potential untersucht. Bringt man eine p-Dotierung ein, wird der Defekt mit dem zusätzlichen Ni Atom energetisch sehr günstig. Die Elektronen des Defektbands können dann vom Akzeptor aufgenommen und damit die Gesamtenergie gesenkt werden. Der Versuch einer p-Dotierung wird damit immer von den intrinsischen Defekten unterdrückt. Eine offene Frage ist die Abhängigkeit von der Konzentration der Dotieratome. Da in der DFT nur recht kleine Einheitszellen zeiteffizient berechnet werden können, liegt die kleinste Konzentration bei ca. 1%, was eine sehr hohe Konzentration darstellt. Um kleinere Konzentrationen behandeln zu können muss man ein anderes Modell verwenden. Beispielsweise ein Tight-Binding-Modell, das nur die Defekte enthält. Die Parameter erhält man aus den Änderungen der Bandstruktur für die hohen Konzentrationen. Damit wäre man in der Lage realistischere Dotierkonzentrationen zu modellieren. Um zum eigentlichen Ziel zurückzukommen, steht zunächst offen, für welche Grenzflächenorientierung man sich bei den Heterostrukturen entscheidet. Die einfachste, die [100] Orientierung, weist ein Problem auf. An der Grenzfläche kommt es zu einer Ansammlung von Ladung, da die Umgebungen der Grenzflächenatome zu viele oder zu wenig Elektronen aufweisen, um die Bindungen abzusättigen. Dieses zusätzliche elektrische Potential verzerrt das Kastenpotential der Schichten zu Dreiecken. Im schlimmsten Fall so stark dass sich, aus energetischer Sicht, Valenz- und Leitungsband überlappen, es aber trotzdem zu keiner elektrischen Leitung in Wachstumsrichtung kommt, da diese räumlich getrennt sind. Parallel zu den Schichten kann aber eine erhöhte Leitfähigkeit existieren. Wie bei den Quantenpunkten könnte die Reduzierung der Dimension in einem dreieckigen Potentialtopf positiven Einfluss haben.

Sollte dieser schmal genug sein um ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) zu bilden, oder etwas schwächer formuliert, einen lokalisierten Kanal, so ist im Fall eines 2DEG sicher und im letzten Fall möglicherweise die Streuung reduziert, was dann den Power Faktor noch erhöhen würde. Zusätzlich würden die Elektronen des Leitungsbandes in der ZrCoBi Schicht, sofern welche angeregt sind, in die ZrNiSn-Schicht abfließen, da dort die Zustände in der Energie niedriger liegen. Eine n-Dotierung des ZrCoBi hätte also eine indirekte Dotierung der ZrNiSn Schichten zur Folge, sodass eine Streuung an den Dotieratomen nicht möglich ist, da diese in der anderen Schicht sitzen. Natürlich nur unter der Annahme, dass der Strom aus-

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

schließlich in der ZrNiSn-Schicht fließt. Dieses Konzept erscheint vielversprechend, benötigt aber eine genauere Untersuchung der Streuung in diesem System, um brauchbare Vorhersagen machen zu können. Eine derartige Untersuchung wird im Zuge dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt und bleibt für zukünftige Forschungsaktivitäten offen. Als grobe Abschätzung kann man annehmen, dass eine reduzierte Streuung sich nicht negativ auswirken kann, d.h. der Power Faktor kann nur verbessert werden. Die offene Frage ist, ob sich ein Schichtsystem wachsen lässt, obwohl die Ladung der Grenzflächen dies energetisch nicht begünstigt. Um das Problem mit den geladenen Grenzflächen zu umgehen, kann man die [110]-Orientierung als Grenzfläche wählen. Dabei enthält die Grenzfläche alle Atomsorten und es wird eine Aufladung verhindert. Die Schichtung führt zu einer Reduktion von Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient, da die Bandkanten der Materialien einen gewissen Versatz aufweisen. Dieser ist für die Löcher deutlich kleiner als für die Elektronen, jedoch konnte man beobachten, dass es schwierig ist, die Materialien p-leitfähig zu dotieren. Der Versatz, auch wegen der verschiedenen großen Bandlücken, ist für die Elektronen weitaus ungünstiger. Betrachtet man allerdings den Power Faktor, verliert man an den Leitungsbandkanten bei einer Heterostruktur prozentual weniger als bei den Valenzbandkanten. Dies gilt für die dünnste Schichtdicke die einer Bi-Lage ZrCoBi/ZrNiSn entspricht. Vergrößert man die Schichtdicke, so wird die Barriere, die das ZrCoBi für die Leitungsbandelektronen des ZrNiSn darstellt immer schwieriger zu überwinden und der Power Faktor wird, wegen der sich verringernden Leitfähigkeit, immer geringer. Jedoch kann die thermische Leitfähigkeit durch die Grenzflächen deutlich gesenkt werden, wenn die Schichtdicke in den Bereich um 20nm gebracht wird. Bei 600 K kann der Wert um ca. 85% gesenkt werden, verglichen mit den Bulkwärmeleitfähigkeiten, die beide ähnlich groß sind. Damit lässt sich der Wert für  $ZT$  an der Leitungsbandkante für die dünnsten Schichten, verglichen mit Bulk-ZrNiSn, um 238% vergrößern. Der Haken ist hier, dass nicht ganz klar ist um wie viel die Bulkwärmeleitfähigkeit vom Modell überschätzt wird. Die experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit ist stets kleiner, da im Modell weder Anharmonizität eingeht noch ein bestimmter Grad an Gitterfehlordnung, die die Streuung der Phononen im Material weiter erhöht. Für ein reales System kann der approximierter Streuterm [19] möglicherweise nicht mehr ausreichend sein. Ist die Bulkwärmeleitfähigkeit geringer als die berechnete, so ist der  $ZT$ -Wert für die Bulkmaterialien bereits höher und der Gewinn bei Einführung der Heterostruktur prozentual gesehen nicht mehr so groß. Nichtsdestotrotz bleibt es eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften.

Beide Systeme haben die aufwendige Fertigung gemeinsam und es bleiben noch offene Bereiche, die in der Zukunft untersucht werden können. Vom großindustriellen Einsatz sind beide weit entfernt, haben aber durchaus ihre Vorteile. Sollte sich keine passende Anwendung finden lassen, für die die Eigenschaften gerade die passenden sind, bleiben sie dennoch interessante Modellsysteme an denen man einiges über die Auswirkung von Nanostrukturierung lernen kann.

# A. Anhang

## A.1. Si/Ge-Schichtsysteme

In Zusammenarbeit mit Rastelli *et al.* wurden auch geschichtete Systeme aus Silizium und Germanium untersucht. Eines davon besteht aus einer 4 Monolagen (ML) dicken Schicht Germanium gefolgt von 40 ML Silizium, aufgewachsen auf einem Siliziumsubstrat in [100]-Richtung. Das Substrat gibt die Gitterkonstante in der Ebene vor, was eine biaxiale Verspannung in der Germaniumschicht hervorruft. Durch die interne Relaxation der Atompositionen wird die Verspannung weitestgehend abgebaut. Die Stapelung wiederholt sich mehrfach, was in den Rechnungen durch periodische Randbedingungen realisiert wird. Da die Anzahl der Atome für eine solche Einheitszelle noch überschaubar ist und ohne größeren Aufwand per DFT zu rechnen ist, bietet sich an dieser Stelle ein Vergleich zwischen Tight-Binding und DFT an. Da die Germaniumschicht eine Barriere darstellt, bilden sich Zustände, die einer Lokalisierung der Elektronen entsprechen, die beiden höchsten besetzten Zustände, beim Energienullpunkt in Abb.A.1 sind sowohl in der DFT Rechnung, als auch im Tight-Binding-Modell zu finden. Jedoch ist, wie bei der DFT Rechnung zu erwarten gewesen ist, die Bandlücke zu klein (0.33 eV) im Vergleich mit der Tight-Binding Rechnung (0.63 eV). Bleiben die Abstandsverhältnisse erhalten müsste die Aufspaltung zwischen den obersten beiden Valenzzuständen in der DFT Rechnung ca. 50 meV betragen. Tatsächlich findet man aber einen Abstand von 12 meV, damit ist der Abstand nur etwa 1/10 so groß wie im Tight-Binding. Der Verlauf im  $k$ -Raum wird aber von beiden Methoden gleich wiedergegeben: Durch die Stapelung entstehen zwei (fast) dispersionslose Zustände innerhalb der Silizium-Bandlücke. Diese Übereinstimmung klärt eine offene Frage aus den Tight-Binding Parametersätzen: Ist es legitim die Parameter, die eine Wechselwirkung zwischen Si und Ge definieren aus dem Mittelwert der Si-Si- und Ge-Ge-Parametern zu bestimmen? Die Antwort ist in diesem Fall: ja. Wobei sich wieder eine neue Frage anschließt ob die Abstandsunterschiede durch die DFT Rechnung entstehen, bei der die Koordinaten nicht mit DFT relaxiert wurden oder ist es die Wahl der Si-Ge-Parameter. Festzuhalten ist weiterhin, dass durch die Konstruktion der Parameter keine Grenzflächenzustände fälschlicherweise erzeugt oder verhindert wurden, denn die würden dann auch in der DFT Rechnung auftreten.

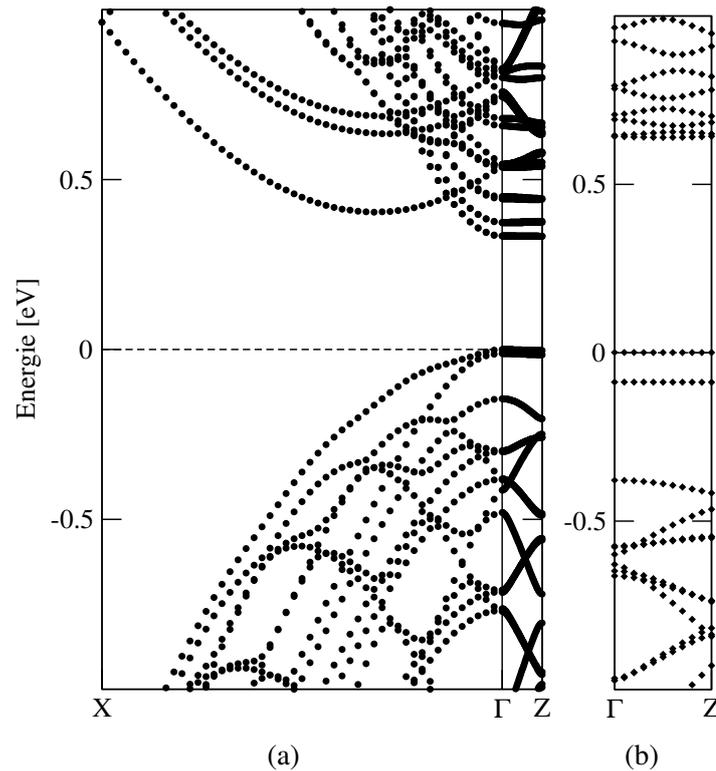


Abbildung A.1.: Bandstruktur der Si/Ge Schichten mit DFT (a) und Tight-Binding (b) berechnet.

## A.2. Ergänzungen zur numerischen Methodik (Tight-Binding)

### A.2.1. Compressed row storage Matrix Format und Libraries

Erfolgversprechender als die iterativen Lösungsverfahren erscheinen externe, mathematisch optimierte, Libraries die sich des Eigenwertproblems annehmen. LAPACK ist bereits im Tight-Binding-Programm verfügbar, aber nicht für angestrebte Systemgrößen mit Quantenpunkten praktikabel. Die Hamiltonmatrix ist von der Größenordnung  $1000000 \times 1000000$  und würde demnach ca. 1.8 Terrabyte Speicher benötigen. Jedoch ist die Matrix nur schwach besetzt („sparse matrix“) und deshalb die Speicherung von Nullen reine Speicherverschwendung. Um sie einer Library zugänglich zu machen, muss sie diese komprimierte Speichermethoden verarbeiten können. Das Softwarepaket PETSc, was im nächsten Abschnitt vorgestellt wird, unterstützt ein gängiges Format: Compressed Row Storage.

Beim CRS Format werden nur die Elemente gespeichert, die ungleich Null sind. Ein Array enthält der Reihe nach alle nicht-Null Elemente. Ein zweites Array enthält den Spaltenindex

zu jedem Element des ersten Arrays. Ein dritter Vektor enthält den Index der Elemente des ersten Vektors bei denen eine neue Reihe beginnt. Ein Beispiel für eine  $3 \times 3$  Matrix:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 5 \end{pmatrix}$$

Für diese Matrix lauten die drei einzelnen CRS Arrays:

$$\text{values} = \{1, 2, 1, 5\} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{cols} = \{0, 2, 1, 2\} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{rows} = \{0, 1, 2\} \quad (\text{A.3})$$

Der Index der Elemente startet bei 0 (wie in C/C++ üblich). Damit ist es möglich die Hamilton-Matrix auf eine Speicher sparende Weise auf die Festplatte auszulagern. Ein weiterer Vorteil ist, dass diese dann für einen Parametersatz dauerhaft verfügbar ist und nicht jedes mal neu berechnet werden muss. Die gespeicherte Matrix kann dann auch an eine externe Library übergeben werden.

### A.2.2. PETSc und SLEPc

PETSc stellt Datenstrukturen zur Verfügung, die speziell auf paralleles Arbeiten ausgelegt sind. Es besitzt sein eigenes Format für Matrizen. Daher muss die zuvor generierte CRS-Matrix eingelesen und die Einträge mit einer von PETSc zur Verfügung gestellten Funktion in das interne Datenformat konvertiert werden. Darauf aufbauend kommt SLEPc zum Einsatz, da diese zusätzliche Bibliothek die Eigensolver zur Verfügung stellt, welche nicht in PETSc selbst vorhanden sind. Ein Beispiel könnte so aussehen:

```
EPSCreate (PETSC_COMM_WORLD, &eps) ;
EPSSetType (eps, EPKRYLOV SCHUR) ;
EPSSetOperators (eps, A, PETSC_NULL) ;
EPSSetProblemType (eps, EPS_HEP) ;
EPSSetWhichEigenpairs (eps, EPS_TARGET_MAGNITUDE) ;
EPSSetTarget (eps, target) ;
EPSSetDimensions (eps, 1, 100, 0) ;
EPSSetFromOptions (eps) ;
EPSSolve (eps) ;
```

## A. Anhang

In diesem Beispiel wird ein Eigensolver (eps) erzeugt, der auf die Matrix  $A$  angewandt wird. Als Lösungsalgorithmus wird Krylovschur gewählt, das Problem als hermitisch angegeben (EPS.HEP) und die Eigenwertsuche so definiert, dass der Solver in der Nähe eines Zielwerts sucht (EPS.TARGET\_MAGNITUDE). „target“ enthält den Zielwert und *EPSSetDimensions* setzt hier die gesuchte Eigenwertanzahl auf eins und beschränkt die Unterraumgröße auf 100 Basisvektoren. *EPSSolve* startet den Solver.

Als Testsystem wurde Bulksilizium mit einer 64 Atome umfassenden Einheitszelle verwenden. Die berechneten Eigenwerte stimmen exakt mit denen aus einer direkten LAPACK Rechnung überein. Bis zu diesem Test erscheint die Kombination aus PETSc und SLEPc eine gute Wahl zu sein. Besser als die direkte LAPACK Methode, die nur bis ca. 1000 Atome funktioniert und darüber an einem Speicherproblem scheitert. Das parallele Arbeiten scheint zudem einen Geschwindigkeitsbonus zu versprechen. Aber es war leider nicht möglich eins von den Quantenpunkt-Systemen zu berechnen. Das Einlesen und Aufbauen der internen Matrix dauerte mehrere Tage auf dem Desktop Computer. Das Berechnen der Eigenwerte wurde nie beendet. In dieser Laufzeit konnten mit Hilfe der iterativen eingebauten Lösungsalgorithmen die benötigten Eigenwerte ohne Schwierigkeiten berechnet werden. Die Genauigkeit mag bei SLEPc höher sein aber durch den nicht abschätzbaren Zeitaufwand ist SLEPc in diesem Fall nicht praktikabel.

### A.2.3. Lösungsalgorithmen für das Tight-Binding-Programm

Der eigentliche mathematische Aufwand besteht darin das Eigenwertproblem in Gleichung 2.6 zu lösen. Das Programm beinhaltet mehrere verschiedene Ausführungsmodi. Der Standardmodus ist eine Kombination aus Steepest Descent und Conjugate Gradient. Es erweist sich als nützlich, da der Steepest Descent nach einer größeren Zahl von Schritten langsam konvergiert. Ab diesem Punkt übernimmt der Conjugate Gradient, welcher deutlich schneller ist. Man kann sich fragen, warum man dann nicht direkt den schnelleren Algorithmus wählt, aber aufgrund der Hochdimensionalität des Problems ist der Conjugate Gradient instabiler, vor allem, wenn man mit zufällig belegten Startvektoren arbeitet. Ein Grund dafür könnte eine Anfälligkeit des CG's auf lokale Minima sein über die der Steepest Descent einfach hinwegläuft. Die Kombination hat sich in Testläufen als besser erwiesen. Wahlweise kann auch nur ein Lösungsalgorithmus verwendet werden.

#### Folded-Spectrum-Method

Das zu berechnende Spektrum der Eigenwerte enthält die besetzten Valenzzustände wie auch die Leitungsbandzustände, die in einem gewissen Energieintervall liegen. Der interessante Bereich liegt etwa in der Mitte dieses Bereichs, genau dort wo die Fermienergie liegt. Die iterativen Lösungsalgorithmen haben die Eigenschaft nur einen einzigen Eigenwert gleichzeitig

berechnen zu können, welcher ungünstigerweise auch der kleinste Eigenwert des Spektrums ist. Jener ist aber keinesfalls von Interesse, da es sich um einen energetisch tief liegenden, elektrisch inaktiven Zustand handelt. Um trotzdem einen iterativen Lösungsalgorithmus verwenden zu können muss man dafür sorgen, dass der gesuchte Eigenwert der kleinste ist. Dazu faltet man an einem Punkt  $\epsilon_{\text{ref}}$ , der möglichst nah an dem gesuchten Eigenwert liegen sollte, alle Eigenwerte die darunter liegen, durch Quadratur des Hamiltonoperators, nach oben. Die Abbildung A.2 zeigt die Transformation der Eigenwerte in den Raum des quadrierten Hamiltonoperators. Mit dieser Methode lassen sich die Eigenwerte eines Energieintervalls berechnen, indem  $\epsilon_{\text{ref}}$  möglichst kleinschrittig auf diesem variiert und für jedes  $\epsilon_{\text{ref}}$  eine Rechnung durchgeführt wird. Dies hat den Vorteil, dass es sich leicht automatisieren lässt. Sind auf dem Intervall mehr Stützpunkte als Eigenwerte, ist anhand des Gesamten Spektrums zu prüfen, ob es sich um eine energetische Entartung handelt oder ein zweimal gefundener Eigenwert.

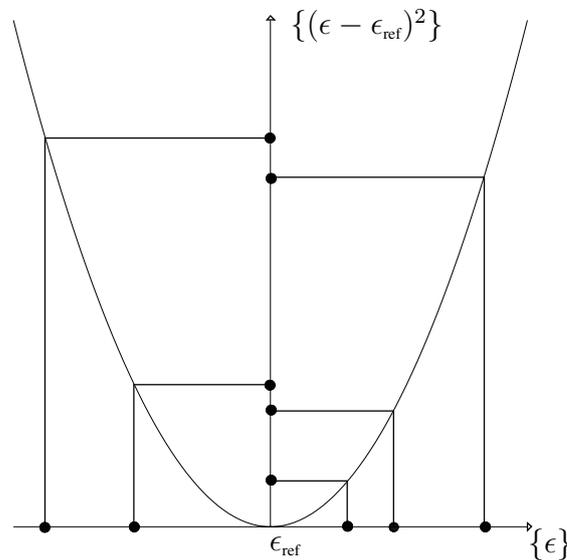


Abbildung A.2.: Schema der „folded spectrum method“. Die Eigenwerte unterhalb von  $\epsilon_{\text{ref}}$  werden durch die Quadratur des Hamiltonoperators über diesen Wert gebracht, sodass der Lösungsalgorithmus gegen den jetzt niedrigsten Eigenwert konvergiert, der am nächsten an  $\epsilon_{\text{ref}}$  liegt.

### Steepest Descent

Der „Steepest Descent“ Algorithmus lautet wie folgt:

$$\Psi_{n+1} = \Psi_n - \delta \nabla F \tag{A.4}$$

## A. Anhang

Dabei ist  $\delta$  die Schrittweite und  $\nabla F$  der Gradient im Potential. Man kann sich vorstellen, dass man sich auf dem Potential  $F$  immer entlang des steilsten Abstiegs bewegt und so zu einem Minimum gelangt. In unserem Fall bildet  $\sqrt{dF} = \langle \Psi | H^2 | \Psi \rangle$  den Abstand vom Testeigenwert zum momentanen Eigenwert; damit ergibt sich für das Residuum  $r = |H - dF| \Psi \rangle$ , je kleiner das Residuum im Verlauf der Iterationen wird, desto näher kommt man dem gesuchten Paar aus Eigenwert und Eigenvektor.

Der Gradient wird durch eine doppelte Anwendung des Hamiltonoperators erzeugt.

$$\Psi_{n+1} = \Psi_n - \delta \cdot (H - \epsilon_{\text{ref}} \mathbb{1})^2 \Psi_n \quad (\text{A.5})$$

### Conjugate Gradient

Im Gegensatz zum „steepest descent“ gibt es beim „conjugate gradient“ Algorithmus eine Suchrichtung in der das Minimum für  $\Psi$  gesucht wird, die nicht dem Gradienten an einem Punkt im Potential entspricht. Es werden die früheren Suchrichtungen berücksichtigt, weiterhin wird die Schrittweite dynamisch angepasst. Damit ist die Konvergenz verbessert, wenn die Potentiallandschaft nicht zu kompliziert ist. Der implementierte Algorithmus ist im Buch von A. Meister [71] zu finden.

### Restartet BiCG stabilized algorithmus

Da das Konvergenzverhalten schon von Anfang an problematisch war, habe ich noch einen weiteren Eigenwertlöser hinzugefügt, in der Hoffnung, dass sich damit das Konvergenzverhalten noch verbessern ließe. Es handelt sich dabei um den „restarted BiCGSTAB“, wie er von A. Meister [71] beschrieben wird.

Als Test nehme ich ein System aus 5 Monolagen Germanium und 22 in  $Z$ -Richtung folgenden Lagen Silizium besteht. Es herrschen periodische Randbedingungen in alle 3 Raumrichtungen; die Superzelle enthält 56 Atome. Das System ist sehr ähnlich zu dem in Abb. A.1 gezeigten. Es sind deutlich 2 Zustände innerhalb des Gaps zu erkennen, die durch die Germaniumschicht entstehen. Berechnet man den oberen mit restarted BiCGSTAB so erhält man 0.674219 eV (Lapack: 0.674203 eV). Die Differenz ist also 1.6E-5, was eine sehr gute Übereinstimmung ist und für die Verwendung dieses Algorithmus spricht. Der untere Zustand liegt bei 0.606084 eV (Lapack: 0.606084 eV). Die Rechnungen wurden am  $\Gamma$ -Punkt gemacht. Problematisch wird auch dieser Algorithmus, wenn man in die Nähe von Häufungspunkten von Eigenwerten kommt. Da versagt der Algorithmus, da die Eigenwerte zwar konvergieren aber nicht zwangsläufig die sind, die nah an dem Testeigenwert liegen. Einen kurzen Überblick liefert Tabelle A.1.

Der hier vorgegebene Testeigenwert sollte sich knapp unter der Leitungsbandkante befinden. Man würde erwarten, dass als Ergebnis nun der energetisch niedrigste Eigenwert erscheint.

## A.2. Ergänzungen zur numerischen Methodik (Tight-Binding)

$\epsilon_{\text{ref}}$	CG [eV]	restarted BiCGSTAB [eV]	Lapack [eV]
1.1	1.17969	1.90749	1.17843/1.93846

Tabelle A.1.: Vergleich zwischen CG und restarted BiCGSTAB für die Leitungsbandkante. Ersterer konvergiert zwar in Richtung eines Eigenwerts, die Genauigkeit lässt aber zu wünschen übrig und der Eigenwert ist nicht der nächste zum  $\epsilon_{\text{ref}}$ .

Der Versuch die Leitungsbandkante zu finden scheitert mit dem restarted BiCGSTAB, der CG findet einen Zustand mit einer Abweichung von 0.00135 eV zu Lapack Eigenwert. Dieser ist nicht exakt die Bandkante da er immer noch ein bisschen zu hoch liegt, aber die Bandkante ist mehrfach entartet, was bei jedem dieser Algorithmen zu Konvergenzproblemen führt. Damit empfiehlt sich doch der CG Algorithmus. Für das Abbruchkriterium  $\tau_{\text{ol}}$  muss ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Laufzeit gefunden werden. Ein Wert von  $1\text{E-}7$  sollte noch zufriedenstellende Ergebnisse liefern.

### A.2.4. Spin-Bahn-Kopplung in Si/Ge-Schichtsystemen

In Silizium und Germanium gibt es eine Spin-Bahn Aufspaltung der Zustände. Im Vorfeld ist abzuschätzen, in wie weit dieser Effekt eine Rolle spielt, um möglicherweise die numerische Schwierigkeit des Systems zu reduzieren. Wäre der Spin vernachlässigbar, könnte man das System numerisch halbieren und somit das Konvergenzverhalten verbessern und die Rechenzeit verkürzen, bei gleichen Anfangsbedingungen. Natürlich kann man auch bei halber Systemgröße durch ungeschickte Wahl des Anfangszustands schlechte bzw. gar keine Konvergenz erhalten. Die Untersuchung wurde an einem Schichtsystem aus Silizium und Germanium durchgeführt. Tabelle A.2 zeigt, dass der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Leitungsbandkante sehr klein ist. Allerdings ist für die Zustände, die durch die Germaniumschicht entstehen und innerhalb der Siliziumbandlücke liegen, die Energieverschiebung durch die Spin-Bahn-Kopplung 5% groß. Für die Leitungsbandzustände in Silizium ist die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar, für die Valenzzustände nicht.

EW mit SO [eV]	EW ohne SO [eV]	relative Abweichung
1.179	1.177	0.19%
0.606	0.574	5.5%
0.674	0.712	5.6%

Tabelle A.2.: Vergleich von Eigenwerten aus Valenz- und Leitungsband mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung.

## A.3. Numerische Ergänzungen (DFT)

### A.3.1. DFT Relaxation: zwei Algorithmen im Vergleich

Der als Standard eingestellte Algorithmus mit automatischer Schrittweitenbestimmung bei der Relaxation ist bei QuantumEspresso der BFGS Algorithmus<sup>1</sup>. Als zweiten gibt es einen quickmin Verlet Algorithmus („damp“), bei dem aber u.a. Zeitschrittweite vorgegeben werden muss. Zunächst möge man annehmen, dass der „intelligenter“, also der erste, besser in Konvergenz und Schrittzahl ist. Allerdings ist aufgefallen, dass dieser bei einem Fall zu falschen Ergebnissen führt.

Bei der Bestimmung des Deformationspotentials  $d$  (Gl. 4.13) im Fall von ZrCoBi ergab sich folgendes Problem: Mit FHI-AIMS [58] wurde für dieses Deformationspotential der Wert  $-4.14$  eV berechnet. Da die Relaxation entscheidend ist, beginnt man üblicherweise mit einem recht groben Abbruchkriterium, hier ist die Schranke die Größe der Kraft auf ein beliebiges Atom, d.h. alle Kräfte auf alle Atome müssen vom Betrag kleiner sein als die geforderte. Bei einer Rechnung mit einem Abbruchkriterium von 0.0015 (forc\_conv\_thr Default Wert in QE ist 0.001 Ry/au) mit BFGS liefert für das Deformationspotential  $d = -3.48$  eV. Der Wert sollte aber kleiner sein, dazu wird das Abbruchkriterium weiter reduziert. Der gleiche Algorithmus liefert bei 0.001, also dem eigentlichen Defaultwert,  $d = -2.9$  eV. Es liegt hier eine drastische Abweichung des Deformationpotentials vor. Verwendet man allerdings „damp“ mit genügend kleiner Zeitschrittweite so erhält man  $d = -4.0$  eV bei forc\_conv\_thr=0.0005. Die Abweichung liegt nun nur noch bei 3.5%. Der einfachere Algorithmus hat sich damit als weniger störanfällig bewiesen und wurde deshalb ausschließlich zur Relaxation der Atompositionen verwendet.

### A.3.2. DFT numerische Parameter

Ein wichtiger Baustein sind die Parameter mit denen die DFT Rechnungen durchgeführt wurden. Hauptsächlich wurde Quantum-Espresso [46] verwendet. In einem Spezialfall (Kap. 4.2.3) wurde FHI AIMS [58] verwendet, um ein Volumendeformationspotential zu berechnen. In den folgenden Abschnitten werden die genauen Parameter der durchgeführten Berechnungen aufgelistet, sortiert nach Kapiteln. Beim k-Punkt-Gitter handelt es sich immer um ein Monkhorst-Pack-Gitter [72], soweit nichts anderes angegeben ist. Als „smearing“ wird bei allen Rechnungen Methfessel-Paxton [73] mit einem Wert von 5 mRy verwendet.

---

<sup>1</sup>„BFGS quasi-newton algorithm, based on the trust radius procedure, for structural relaxation“ - Quantum Espresso manual

Typ	$E_{\text{wfc}}$ [Ry]	$E_{\text{n}}$ [Ry]	Potential
Zr	35	350	Zr.pbe-nsp-van.UPF
Co	40	400	Co.pbe-nd-rrkjus.UPF
Bi	45	450	Bi.pbe-d-mt.UPF
Ni	30	300	Ni.pbe-nd-rrkjus.UPF
Sn	35	350	Sn.rel-pbe-dn-rrkjus_psl.0.2.UPF
Ti	55	550	Ti.pbe-sp-van_ak.UPF
Hf	130	520	Hf.pbe-sp-hgh.UPF

Tabelle A.3.: Liste der verwendeten Pseudopotentiale und deren zugehörigen Cutoff-Energien für die Wellenfunktionen  $E_{\text{wfc}}$  und die Dichte  $E_{\text{n}}$ .

### Halb-Heusler Bulkmaterialien

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten und der Bandstrukturen der Halb-Heusler reicht ein  $8 \times 8 \times 8$  Gitter inklusive des  $\Gamma$ -Punkts aus. Da alle Bulkmaterialien nicht magnetisch sind, ist eine spinpolarisierte Rechnung nicht notwendig. Die für die verschiedenen Elemente verwendeten Pseudopotentiale und die dafür bestimmten Cutoff-Energien befinden sich in Tabelle A.3 und stammen alle aus der Quantum-Espresso Datenbank.

Da für Verbindungen mit mehreren Elementen immer das mit dem höchsten Rechenaufwand ausschlaggebend ist, werden für ZrCoBi 45/450 Ry, ZrNiSn 35/350 Ry, TiNiSn 55/550 Ry und HfNiSn 130/520 Ry als Cutoff Energien verwendet.

Bei den **Defektrechnungen** sind die Superzellen deutlich größer und die Brillouin Zone folglich kleiner. Daher können weniger Gitterpunkte verwendet werden. Ein  $4 \times 4 \times 4$  Gitter ist ausreichend. Da es bei diesen Rechnungen auf kleinste Energiedifferenzen ankommt, wird eine höhere Genauigkeit als bei den Bulkmaterialien verwendet. Alle Rechnungen die diesen Bereich betreffen werden deshalb mit einem Cutoff von 60/600 Ry durchgeführt, so ist der Fehler in der Konvergenz bei allen Rechnungen gleich groß und fällt in der Differenzbildung heraus. Zusätzlich können die Defekte ein magnetisches Moment aufweisen, daher muss bei allen Defektrechnungen spinpolarisiert gerechnet werden. Das Kraft-Abbruch Kriterium, bei dem alle Komponenten aller vorkommenden Kräfte kleiner sein müssen als der gesetzte Schrankenwert, wurde auf 5mRy gesetzt.

### Phononen

Für die Phononenrechnungen wurden die selben Cutoff-Energien verwendet wie bei den Bulkmaterialien. Lediglich das k-Gitter wurde auf  $16 \times 16 \times 16$  erhöht um eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen. Da diese Rechnung nur einmal durchgeführt werden muss und das

Phononspektrum als Ausgangspunkt im Modell der Wärmeleitung dient, ist der größere Rechenaufwand in Kauf zu nehmen.

## Heterostrukturen

Grundsätzlich gilt auch in den Heterostrukturen die Regel, dass das aufwendigste Element, von der Größe der benötigten Basis gesehen, die Cutoff-Energien bestimmt. Dabei handelt es sich um Bismut mit 45/450 Ry. Das  $k$ -Gitter wird in der Schichtebene konstant bei  $16 \times 16$  gehalten, da sich die Brillouin Zone nur durch die Erhöhung der Schichtdicke in Stapelrichtung verkleinert. Im Falle der dünnsten betrachteten Schichtdicken ist die Stapelrichtung im Realraum doppelt so dick wie die in der Ebene. Die Anzahl der  $k$ -Punkte in der Stapelrichtung wird auf 8 halbiert. Bei jeder weiteren Verdoppelung wird diese Zahl erneut halbiert.

## A.4. Kristallfeldaufspaltung in kubischer Kristallsymmetrie

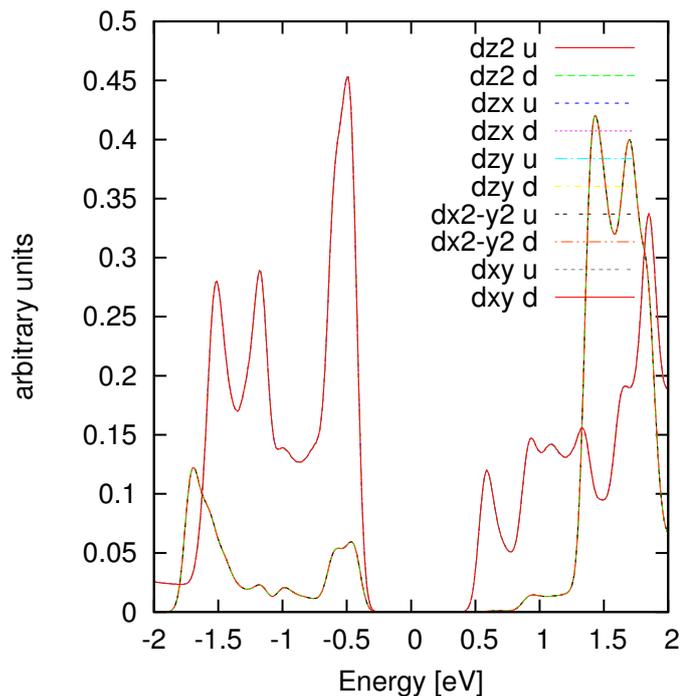


Abbildung A.3.: Plot der PDOS für alle  $d$ -Orbitale eines Zr Atom in ZrNiSn. Die Kurven fallen auf zwei Gruppen verteilt alle übereinander.

Um zu verifizieren, dass die  $d$ -Orbitale in genau die zwei Symmetriegruppen ( $e_g$  und  $t_{2g}$ [74])

#### A.4. Kristallfeldaufspaltung in kubischer Kristallsymmetrie

zerfallen, ist hier (Abb. A.3) einmal die PDOS für alle  $d$ -Orbitale für beide Spinkanäle des Zr in ZrNiSn in einem einzigen Graphen gezeichnet. Es ist klar zu sehen, dass die PDOS auf nur zwei Linien übereinander fällt, damit bestätigt sich die erwartete Kristallfeldaufspaltung in genau diese beiden Gruppen.



# Literaturverzeichnis

- [1] S. Aftergood, *Science & Global Security* **1**, 94 (1969).
- [2] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Science* **320**, 634 (2008).
- [3] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Letters* **8**, 4670 (2008), PMID: 18973391.
- [4] A. Becker, S. Angst, A. Schmitz, M. Engenhorst, J. Stoetzel, D. Gautam, H. Wiggers, D. E. Wolf, G. Schierning, and R. Schmechel, *Applied Physics Letters* **101**, (2012).
- [5] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
- [6] B. C. Sales, *MRS Bulletin* **23**, 15 (1998).
- [7] D. Grützmacher et al., *Nano Letters* **7**, 3150 (2007).
- [8] G. Pernot et al., *Nature Materials* **9**, 491 (2010).
- [9] D. K. Ferry, *Phys. Rev. B* **14**, 5364 (1976).
- [10] D. K. Ferry, *Phys. Rev. B* **14**, 1605 (1976).
- [11] D. K. Ferry, *Surface Science* **57**, 218 (1976).
- [12] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München (2007).
- [13] F. Heusler, *Verh. Deutsche Physikalische Gesellschaft* **5**, 219 (1903).
- [14] K. Kirievsky, M. Shlimovich, D. Fuks, and Y. Gelbstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20023 (2014).
- [15] S.-W. Kim, Y. Kimura, and Y. Mishima, *Intermetallics* **15**, 349 (2007).

- [16] S.-H. Wang, H.-M. Cheng, R.-J. Wu, and W.-H. Chao, *Thin Solid Films* **518**, 5901 (2010).
- [17] P. Hołuj, C. Euler, B. Balke, U. Kolb, G. Fiedler, M. M. Müller, T. Jaeger, E. Chávez Angel, P. Kratzer, and G. Jakob, *Phys. Rev. B* **92**, 125436 (2015).
- [18] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [19] J. Shiomi, K. Esfarjani, and G. Chen, *Phys. Rev. B* **84**, 104302 (2011).
- [20] T. Beechem, J. C. Duda, P. E. Hopkins, and P. M. Norris, *Applied Physics Letters* **97**, 061907 (2010).
- [21] G. A. Slack and M. A. Hussain, *Journal of Applied Physics* **70**, 2694 (1991).
- [22] P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [23] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [24] G. Grosso and C. Piermarocchi, *Phys. Rev. B* **51**, 16772 (1995).
- [25] R. Santoprete, P. Kratzer, M. Scheffler, R. B. Capaz, and B. Koiller, *Journal of Applied Physics* **102**, 023711 (2007).
- [26] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [27] W. Kohn und L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [29] J.P. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [30] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
- [31] G. Madsen and D. Singh, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006).
- [32] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [33] S. J. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [34] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [35] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors; Physics and Materials Properties*, Springer, Berlin, 3rd edition (2003).

- [36] W. A. Harrison, Phys. Rev. **104**, 1281 (1956).
- [37] C. Herring and E. Voigt, Phys. Rev. **101**, 944 (1956).
- [38] E. Conwell and V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **77**, 388 (1950).
- [39] V. M. Fomin and P. Kratzer, Phys. Rev. B **82**, 045318 (2010).
- [40] C. Jacobini et al., Solid state Electronics **20**, 77 (1977).
- [41] J. C. Irvin, Bell System Tech. J. **41**, 387 (1962).
- [42] A. Samarelli, L. Ferre Llin, S. Cecchi, J. Frigerio, T. Etzelstorfer, E. Müller, Y. Zhang, J. R. Watling, D. Chrastina, G. Isella, J. Stangl, J. P. Hague, J. M. R. Weaver, P. Dobson, and D. J. Paul, Journal of Applied Physics **113**, 233704 (2013).
- [43] B. Yang, W. L. Liu, J. L. Liu, K. L. Wang, and G. Chen, Applied Physics Letters **81**, 3588 (2002).
- [44] S. Ögüt and K. M. Rabe, Phys. Rev. B **51**, 10443 (1995).
- [45] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, and J. Yang, Advanced Functional Materials **18**, 2880 (2008).
- [46] P. Giannozzi et al., Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 395502 (19pp) (2009).
- [47] A. Heiming, W. Petryand, J. Trampenau, W. Miekeley, and J. Cockcroft, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 727 (1992).
- [48] M. Zelený, D. Legut, and M. Šob, Phys. Rev. B **78**, 224105 (2008).
- [49] G. Gutiérrez, E. Menéndez-Proupin, and A. K. Singh, J. Appl. Phys. **99**, 103504 (2006).
- [50] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B **79**, 085104 (2009).
- [51] C. Evers, Journal of Alloys and Compounds **252**, 93 (1997).
- [52] P. Villars und L.D. Calvert, *Pearson's Handbook on Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Materials Park, Ohio (1991).
- [53] A. Einstein, Annalen der Physik **354**, 769 (1916).
- [54] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik. Mit Ausschluss der Kristallotik. Repr. D. Ausg. von 1928*, Teubner (1966).
- [55] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik, 15. Auflage*, Oldenbourg (2013).

- [56] G.E. Pikus und G.L. Bir, *Soviet Physics - Solid State* **1**, 1502 (1960).
- [57] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **30**, 5753 (1984).
- [58] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, and M. Scheffler, *Computer Physics Communications* **180**, 2175 (2009).
- [59] J. Schmitt, Z. M. Gibbs, G. J. Snyder, and C. Felser, *Mater. Horiz.* **2**, 68 (2015).
- [60] S. B. Zhang and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2339 (1991).
- [61] H.-P. Komsa, T. T. Rantala, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **86**, 045112 (2012).
- [62] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, S. Lowitzer, D. Ködderitzsch, H. Ebert, and E. Ikenaga, *Phys. Rev. B* **82**, 085108 (2010).
- [63] B. Geisler, P. Kratzer und V. Popescu, *Phys. Rev. B* **89**, 184422 (2014).
- [64] J. D. Wiley, *Solid State Commun.* **8**, 1865 (1970).
- [65] J. D. Wiley and M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* **2**, 427 (1970).
- [66] Y. Kimura, H. Ueno, and Y. Mishima, *Journal of Electronic Materials* **38**, 934 (2009).
- [67] A. F. und C.G. Van de Walle, *Surface Science Reports* **25**, 1 (1996).
- [68] Wu, H. J. et al., *Nat. Commun.* **5**, 4515 (2014).
- [69] Biswas, K. et al., *Nature* **489**, 414 (2012).
- [70] G. K. White and S. B. Woods, *Phys. Rev.* **103**, 569 (1956).
- [71] A. Meister, *Numerik linearer Gleichungssysteme*, Vieweg Verlag (2008).
- [72] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [73] M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- [74] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, New York: Wiley (1990).

# Danksagung

Der erste Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Kratzer für die gute Betreuung meiner Arbeit und die intensiven Diskussionen, die jedes mal zu einem neuen Anstoß führten wenn der Fortschritt einmal ausblieb. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Benjamin Geisler und Dr. Voicu Popescu, den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, bedanken, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen und mit denen ich eine angenehme Zeit verbringen durfte. Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Armando Rastelli, Prof. Dr. Gerhard Jakob, Lukas Nausner, Peixuan Chen und Paulina Holuj für die Zusammenarbeit im Schwerpunktprogramm 1386 „Nanostrukturierte Thermoelektrika“ der DFG. Besonderer Dank gilt Jasmin Pasiaka und Stefan Fiedler für die stetige Unterstützung und ihre Diskussionsbereitschaft. Ich bedanke mich bei allen meinen Freunden, den ehemaligen Mitarbeitern der AG Kratzer und meinen Eltern, die mir alles überhaupt erst ermöglicht haben.