

Eindimensionaler Transport in zylindrischen Bi_2Te_3 -basierten Nanostäben

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Physik

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Svenja Bäßler

Hamburg, 2016

Datum der Disputation:

14.04.2016

Folgende Gutachter empfehlen die Annahme der Dissertation:

Prof. Dr. Kornelius Nielsch

Prof. Dr. Michael Rübhausen

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Transportmechanismen in zylindrischen Bi_2Te_3 -basierten Nanodrähten, die als Thermoelektrika und topologische Isolatoren bekannt sind, analysiert. Es wurde erstmals die Ausbildung von eindimensionalen Randkanälen auf der zylindrisch gekrümmten Nanodrahtoberfläche in externen Magnetfeldern beobachtet. Hierfür wurden zylindrische $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäbe mit verschiedenen Durchmessern mit einem optimierten elektrochemischen Abscheidungsprozess in nanoporösen Aluminiumoxidtemplaten hergestellt. Struktur und chemische Zusammensetzung der Nanostäbe wurden mit Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. An einzelnen Nanostäben wurden lithographisch elektrische Kontakte definiert und elektrische Transportmessungen durchgeführt. Die Nanostäbe weisen hohe elektrische Leitfähigkeiten auf, die mit steigender Temperatur sinken, und haben geringere Seebeck Koeffizienten als Volumenmaterialien. Nach Tempern in Helium- und Telluratmosphäre, das eine Optimierung der Zusammensetzung und Struktur der Materialien bewirkt, weisen die Nanodrähte zum Volumenmaterial vergleichbare Powerfaktoren auf. Des Weiteren zeigt eine durchmesserabhängige Studie, dass die elektrischen Leitfähigkeiten der Nanodrähte für kleiner werdende Durchmesser größer werden, was zusammen mit dem metallischen Temperaturverhalten auf metallähnliche Oberflächenzustände hindeutet. Um die Transportmechanismen genauer zu untersuchen, werden Magnetowiderstandsmessungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. In einer Konfiguration mit Magnetfeldern parallel zur Nanostabachse werden Aharonov-Bohm Oszillationen beobachtet, die auf topologische Oberflächenzustände hindeuten. In Messungen mit einem Magnetfeld senkrecht zur Nanostabachse werden Oszillationen beobachtet, die nicht mit Oberflächen- oder Volumenzuständen erklärt werden können. Diese resultieren aus der Projektion des externen Magnetfeldes auf die zylindrische Oberfläche der Nanodrähte, was die Formation von eindimensionalen Randkanälen an den Seiten des Nanostabs in hohen Magnetfeldern von einigen Tesla bewirkt. Mit einem Modell für Dirac Elektronen auf einer gekrümmten Oberfläche in einem transversalen Magnetfeld kann dieses Verhalten qualitativ und quantitativ sehr gut beschrieben werden.

Abstract

In this thesis transport mechanisms in cylindrical Bi_2Te_3 -based nanowires, which are known to be thermoelectric materials as well as topological insulators, were analyzed. The formation of one-dimensional edge channels on the cylindrically curved surface in external magnetic fields was observed for the first time. Cylindrical $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ nanowires with different diameters were synthesized using an optimized electrochemical deposition method in nanoporous alumina templates. The crystal structure and chemical composition of the nanowires were studied using scanning and transmission electron microscopy and energy dispersive X-Ray spectroscopy. Electrical contacts were applied to single nanowires and electrical transport measurements were conducted. The nanowires exhibit high electrical conductivities that decrease with increasing temperature as well as low Seebeck coefficients compared to bulk materials. After annealing in helium and tellurium atmosphere power factors in the range of bulk materials are observed due to an optimization of the chemical composition and crystal structure. In addition, a diameter-dependent study shows increasing electrical conductivities for decreasing nanowire diameters. This fact and the metallic temperature-dependence of the electrical conductivities are first indications for the existence of metal-like surface states. To gain more information about the transport mechanisms, magnetoresistance measurements at low temperatures were performed. In a configuration with the magnetic field parallel to the nanowire axis, Aharonov-Bohm oscillations are observed, indicating two-dimensional topological surface states. In a perpendicular field configuration, magnetoresistance oscillations are observed that cannot be explained by two-dimensional surface or three-dimensional bulk states. These oscillations result from the projection of the external magnetic field on the cylindrical surface of the nanowires, leading to the formation of one-dimensional transport channels at the edges of the nanowire in high magnetic fields of several Tesla. Using a model for Dirac electrons on a curved surface in transverse magnetic fields, this behavior can be well explained qualitatively and quantitatively.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Symbolverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Thermoelektrik	5
2.2 Das Materialsystem	11
2.3 Nanostrukturierung	15
2.3.1 Klassische Effekte	15
2.3.2 Quantenconfinementeffekte	17
2.4 Topologische Isolatoren	20
2.4.1 Transportphänomene: Schwache Antilokalisierung	23
2.4.2 Transportphänomene: Aharonov-Bohm-Effekt	24
2.4.3 Transportphänomene: Universelle Leitwertfluktuationen	25
2.4.4 Transportphänomene: Shubnikov-de-Haas Oszillationen	26
2.4.5 Weitere Transportphänomene	27
2.4.6 Zylindrisches System	29
2.5 Wechselwirkung zwischen Oberflächen- und Bulkzuständen	31
3 Materialoptimierung und Methoden	35
3.1 Optimierung des Materialsystems	35

3.1.1	Optimierung der Synthese	35
3.1.2	Struktur und Morphologie der Dünnschichten	42
3.1.3	Thermoelektrische Charakterisierung der Proben	44
3.1.4	Tempern in Telluratmosphäre	48
3.2	Synthese von Nanodrähten	53
3.3	Messaufbau für einzelne Nanostäbe	56
4	Struktur und Transporteffekte	63
4.1	Strukturelle Vorcharakterisierung der Nanodrähte	63
4.2	Thermoelektrische Charakterisierung	70
4.2.1	$\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrähte	70
4.2.2	Durchmesserabhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten	81
4.3	Eindimensionaler Transport	87
4.3.1	Paralleler Magnetowiderstand	87
4.3.2	Transversaler Magnetowiderstand	90
4.3.3	Transversaler Magnetowiderstand in Materialien mit Selenanteil zwischen 5 % und 15 %	102
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Anhang	111
	Publikationsliste	113
	Literaturverzeichnis	115
	Danksagung	135
	Erklärung	136

Abbildungsverzeichnis

2.1	Thermoelement	6
2.2	Thermoelektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration	8
2.3	Temperaturabhängigkeit der ZT -Werte verschiedener n- und p-leitender Materialien	10
2.4	Kristallstruktur von Bi_2Te_3	11
2.5	Elektrolysezelle	13
2.6	Phononenunterdrückung	15
2.7	Energieabhängige Zustandsdichte	16
2.8	Abhängigkeit des ZT in einem Quantentopf oder Quantendraht von der Breite des Topfes beziehungsweise Dicke des Drahtes	18
2.9	Vergleich der Powerfaktoren, die mit einem 1-Subband Modell beziehungsweise einem Modell, das viele Subbänder berücksichtigt, berechnet wurden	19
2.10	Elektronische Struktur von Bi_2Se_3	21
2.11	Entstehung von schwacher (Anti-)Lokalisierung	23
2.12	Aharonov-Bohm Effekt	24
2.13	Landau Quantisierung	26
2.14	Altshuler-Aronov-Spivak Effekt	27
2.15	Landau Quantisierung im Quantenlimit	28
2.16	Elektronenbahnen	30
2.17	Durchmesserabhängige thermoelektrische Transportkoeffizienten von topologischen Isolator Nanodrähten	32

3.1	Aufbau der Abscheidezelle mit einer Drei-Elektrodenkonfiguration . . .	36
3.2	Cyclovoltammogramm einer $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Lösung.	39
3.3	Cyclovoltammogramm einer $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Lösung.	40
3.4	Zusammensetzung der abgeschiedenen Dünnschichten in Abhängigkeit von dem angelegten Abscheidopotential von $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$	41
3.5	Zusammensetzungen von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten als Funktion des Abscheidopotentials für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit geringem Selenanteil	41
3.6	REM-Bilder von den Oberflächen und Bruchkanten	42
3.7	XRD Spektren für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten	43
3.8	Seebeck Koeffizienten von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten als Funktion des Abscheidopotentials	44
3.9	Elektrische Leitfähigkeit von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten als Funktion des Abscheidopotentials	47
3.10	Seebeck Koeffizienten von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten als Funktion der Zusammensetzung	48
3.11	Aufbau für das Tempern in Telluratmosphäre	49
3.12	Seebeck Koeffizienten von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten als Funktion der elektrischen Leitfähigkeit	50
3.13	Templatherstellung mit zwei Anodisierungsschritten	53
3.14	REM Bilder einer leeren Membran und einer gefüllten Membran . . .	55
3.15	Elektrische Kontaktierung von einzelnen Nanostäben	57
3.16	REM-Bilder von elektrisch kontaktierten Nanostäben	58
3.17	Beispiel einer Strom-Spannungs-Kennlinie eines kontaktierten Nanostabs	59
3.18	Temperaturabhängigkeiten der Thermometer	60
4.1	TEM-Bilder von einem $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanodraht	64
4.2	TEM-Bilder von einem $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodraht	65
4.3	TEM und Beugungsbilder der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanostäbe	67
4.4	REM-Bilder von $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrähten	68

4.5	REM-Bilder von getemperten $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrähten	69
4.6	Elektrische Leitfähigkeit von einem einzelnen $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodraht in Abhängigkeit von der Temperatur	71
4.7	Seebeck Koeffizient und thermoelektrischer Powerfaktor von einem einzelnen $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodraht	72
4.8	Elektrische Leitfähigkeit von einem einzelnen $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodraht in Abhängigkeit von der Temperatur.	73
4.9	Seebeck Koeffizient und thermoelektrischer Powerfaktor von einem einzelnen $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodraht	75
4.10	Thermoelektrische Eigenschaften eines getemperten $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanodrahts	77
4.11	Thermoelektrische Eigenschaften eines getemperten $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrahts	78
4.12	Seebeck Koeffizienten von Dünnschichten und Nanodrähten in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit.	79
4.13	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten mit verschiedenen Durchmessern	82
4.14	Temperaturabhängige thermoelektrische Eigenschaften von Bi_2Te_3 -basierten Nanodrähten im Vergleich zu Bulkmaterialien	85
4.15	Paralleler Magnetowiderstand des 70 nm Durchmesser Nanodrahts	87
4.16	Magnetowiderstandoszillationen (Aharonov-Bohm) für Nanodrähte mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser	89
4.17	Zusammenhang zwischen der Magnetfeldperiode und dem Radius beim Aharonov-Bohm Effekt	90
4.18	Transversaler Magnetowiderstand des 70 nm Durchmesser Nanodrahts	91
4.19	Analyse der schwachen Antilokalisierung	92
4.20	Bestimmung der effektiven Massen	93
4.21	Magnetowiderstandoszillationen für Nanodrähte mit 45 nm (rot), 70 nm (blau) und 195 nm Durchmesser	94
4.22	Indexplots der Magnetowiderstandoszillationen	94

4.23	Temperaturabhängigkeit der Kohärenzlängen aus einem Modell für universelle Leitwertfluktuationen	96
4.24	Skizze von einem Zylinder im homogenen Magnetfeld	97
4.25	Elektronenbahnen auf einem Zylinder im transversalen Magnetfeld . .	98
4.26	Skizze von dem effektiven Potential auf die Elektronen auf der Oberfläche des Nanodrahts	99
4.27	Indexplots für die transversalen Magnetowiderstandssoszillationen mit 1D- und 2D-Fits	101
4.28	Magnetowiderstand des $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrahtes	103
4.29	Magnetowiderstandssoszillationen und Indexplots des $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrahtes mit 1D- und 2D-Fits	104
A.1	Gatespannungsabhängiger elektrischer Widerstand von $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrähten	111

Tabellenverzeichnis

2.1	Überblick über Synthesemethoden und Messungen an topologischen Isolator Nanostrukturen	22
3.1	Syntheseparameter für die Dünnschichtabscheidung	37
3.2	Ladungsträgerkonzentrationen von $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten	45
3.3	Mobilitäten von $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten	46
3.4	Thermoelektrische Parameter von $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten	51
3.5	Syntheseparameter für Nanodrähte	54
4.1	Zusammensetzung des $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanostabs	65
4.2	Zusammensetzung des $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostabs	66
4.3	Übersicht über die Längen und Durchmesser der p- und n-leitenden Nanostäbe	68
4.4	Thermoelektrische Eigenschaften von $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Materialien . . .	72
4.5	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Materialien . . .	76
4.6	Thermoelektrische Eigenschaften von Bi_2Te_3 -basierten Nanostrukturen	84
4.7	Durchmesser der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäbe	90
4.8	Ladungsträgerkonzentrationen und Fermiwellenvektoren der Nano- drähte	101
4.9	1D und 2D Ladungsträgerkonzentrationen und Fermiwellenvektoren eines $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrahts	104

Abkürzungsverzeichnis

0D	nulldimensional
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
AAS	Altshuler-Aronov-Spivak (Effekt)
AB	Aharonov-Bohm (Effekt)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
ED	elektrochemische Abscheidung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
HR	hochaufgelöst
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
in. pl.	in der Fläche
LQM	Linearer Quantenmagnetowiderstand
opt.	optimal
PSM	Potential Seebeck Mikrosonde
REM	Rasterelektronenmikroskop
SdH	Shubnikov-de-Haas (Effekt)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
VLS	Vapor-Liquid-Solid
VS	Vapor-Solid
WAL	schwache Antilokalisierung
XRD	Röntgendiffraktometrie

Symbolverzeichnis

E	Elektrisches Feld, Energie
U	Spannung
ΔT	Temperaturgradient
S	Seebeck - Koeffizient
j	Stromfluss
Q	Wärmefluss
Π	Peltier - Koeffizient
Γ	Thomson - Koeffizient
T	Temperatur
η	Wirkungsgrad
η_C	Carnotwirkungsgrad
ZT	Gütefaktor
σ	elektrische Leitfähigkeit
κ_{el}	thermische Leitfähigkeit (elektronischer Anteil)
κ_{ph}	thermische Leitfähigkeit (phononischer Anteil)
ρ	spezifischer Widerstand
k_B	Boltzmann - Konstante
E_F	Fermienergie
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
n, p	Ladungsträgerkonzentration
L	Lorentz - Konstante
e	Elementarladung
π	Kreiszahl

E^0	Standardpotential
R	molare Gaskonstante
z	Anzahl der bei einer chemischen Reaktion ausgetauschten Elektronen
F	Faraday - Konstante
c_{ox}	Konzentration der oxidierten Form eines Stoffes
c_{red}	Konzentration der reduzierten Form eines Stoffes
d	Durchmesser/ Schichtdicke (reduzierte Dimension)
λ_{th}	DeBroglie-Wellenlänge
λ_{F}	Fermiwellenlänge
A	Fläche
B	Magnetfeld
α, γ	Konstante
Ψ	Digammafunktion
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum (reduziert)
L_c	Kohärenzlänge
\ln	natürlicher Logarithmus
Φ	magnetischer Fluss
ΔB	Magnetfelddifferenz
F	Autokorrelationsfunktion
G	elektrischer Leitwert
B_c	Korrelationsfeld
S_{F}	Fermifläche
n	Landau Niveau, Index
R	elektrischer Widerstand
r	Radius
L	Länge
PF	Powerfaktor
\sinh	Sinus Hyperbolicus
m_c	Zyklotronmasse

X	thermischer Faktor
k_F	Fermiwellenvektor
\hat{H}	Hamiltonoperator/Hamiltonian
\hat{H}_0	Hamiltonian freies Elektron
V	Potential
θ	Koordinate auf der Oberfläche
z	Koordinate entlang des Nanostabs
sin	Sinus
k	Wellenvektor

1 Einleitung

Bi_2Te_3 -basierte Materialien sind bekannt dafür, thermoelektrische Materialien und topologische Isolatoren mit metallischen Oberflächenzuständen zu sein. Die Verbindung zwischen diesen Eigenschaften stellt die starke Spin-Bahn-Kopplung in diesen Materialien dar, die zu einer schmalen (beziehungsweise invertierten) Bandlücke führt, die eine Voraussetzung für topologische Oberflächenzustände und effiziente thermoelektrische Materialien ist.^[1,2] In diesen Materialien beeinflusst die Geometrie in hohem Maße die magnetoelektrische Bandstruktur.^[3,4] Die Zusammenhänge zwischen den Oberflächenzuständen und thermoelektrischen Eigenschaften für planare Systeme^[5] und rechteckige Nanodrähte^[6] wurden bereits theoretisch und experimentell untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Transporteigenschaften von Nanodrähten mit einer zylindrischen Geometrie untersucht, für die eine starke Abweichung der magnetoelektronischen Bandstruktur von der eines planaren Systems erwartet wird.^[3,4]

Für thermoelektrische Raumtemperaturanwendungen sind Bi_2Te_3 -basierte Materialien heutzutage die effizientesten Volumenmaterialien. Mit thermoelektrischen Generatoren kann Abwärme genutzt und in elektrische Energie umgewandelt werden. Bi_2Te_3 -basierte Generatoren weisen im Vergleich zu konventionellen Energiekonvertern eine deutlich geringere Leistung auf, sodass diese für kommerzielle Anwendungen bisher nicht effizient genug sind.^[7] Ein Ansatz zur Effizienzverbesserung ist die Verwendung von ternären Materialien wie $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$, kombiniert mit einer Nanostrukturierung der Materialien. Nanostrukturierung führt zum Auftreten von klassischen Größeneffekten durch vermehrte Streuprozesse sowie zu Quantisierungseffekten und bietet somit die Möglichkeit, den thermischen Transport

über Phononen zu reduzieren, während die elektronischen Transporteigenschaften nahezu unverändert bleiben oder sogar verbessert werden. Während eine Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit in dünnen Nanodrähten bereits beobachtet wurde,^[8,9] konnte eine Steigerung der thermoelektrischen Leistung in Bi₂Te₃-basierten Nanodrähten durch Quantisierungseffekte, wie sie erstmals von Dresselhaus *et al.* vorhergesagt wurde,^[10] noch nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu diesen Erwartungen wird in den Nanodrähten sogar eine Verringerung der thermoelektrischen Leistung im Vergleich zu Volumenmaterialien (auch: Bulkmaterialien) beobachtet. Dies kann durch verschiedene Effekte verursacht werden: Zum einen treten synthebedingte Defekte im Material in Nanostrukturen häufiger auf, zum anderen sind (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ und Bi₂(Te_xSe_{1-x})₃ Materialien topologische Isolatoren mit sehr gut leitenden Oberflächenzuständen.^[6,11,12] Mit steigendem Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis spielen diese Oberflächenzustände für den Transport eine größer werdende Rolle.^[13]

Das Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss der Oberfläche auf die elektrischen Transporteigenschaften von zylindrischen Nanodrähten zu untersuchen. Hierfür wurden mittels eines über die Synthese von Dünnschichten optimierten elektrochemischen Abscheidungsprozesses (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ und Bi₂(Te_xSe_{1-x})₃ Nanodrähte hergestellt. Einzelne Nanodrähte wurden mit Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie mit elektrischen Transportmessungen charakterisiert. Verschiedene Phänomene haben einen Einfluss auf das Transportverhalten der Nanodrähte: Die Kristallstruktur und -orientierung zum einen, da Bi₂Te₃-basierte Materialien ein stark anisotropes Verhalten aufweisen, zum anderen Oberflächeneffekte. Oberflächeneffekte werden mit durchmesserabhängigen Studien der elektrischen Leitfähigkeit und des Magnetowiderstands untersucht. Hierbei spielt insbesondere für die Magnetowiderstandsmessungen in transversalen Magnetfeldern die zylindrische Geometrie der Nanostäbe eine Rolle, die zu Abweichungen von den für rechteckige topologische Isolator Nanodrähte erwarteten Effekten eines zweidimensionalen Elektronensystems führt. Die Geometrie der zylindrischen Nanostäbe hat einen starken Einfluss auf die magnetoelektrische Bandstruktur, wodurch diese sich stark von der eines planaren Systems unterscheidet.^[3,4] In Magnetfeldern parallel zur Nanostabachse

bilden sich durch periodische Randbedingungen entlang der azimuthalen Richtung auf der Oberfläche diskrete, helikale Subbänder aus, die in eindimensionale Zustände transformiert werden können.^[14] Transversale Magnetfelder können diese helikalen Subbänder zerstören und durch die Projektion des Magnetfeldes auf die gekrümmte Oberfläche des Nanodrahtes zur Bildung von Landau Niveaus sowie von eindimensionalen Randkanälen führen.^[3] Theoretische Arbeiten sagen die Formation von insgesamt vier verschiedenen Elektronenbahnen (und damit Elektronenzuständen) voraus: Zyklotronbahnen, langsame Randzustände, umgekehrte Randzustände und (eindimensionale) Randzustände,^[4] wobei insbesondere die Ausbildung von eindimensionalen Randkanälen in zylindrischen Nanostäben in hohen transversalen Magnetfeldern eine wichtige Rolle spielt.^[3] Diese konnten bisher experimentell noch nicht nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird anhand von Magnetwiderstandseffekten in transversalen Magnetfeldern erstmals die Transformation von einem 2D Oberflächenelektronensystem bei geringen Magnetfeldern zu einem 1D Randkanalsystem bei hohen Magnetfeldern beobachtet und mit einem Modell beschrieben.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert: Im nächsten Kapitel werden zunächst Grundlagen der Thermoelektrik, des Materialsystems, der Nanostrukturierung und von topologischen Isolatoren vorgestellt. Die Materialoptimierung mithilfe von Dünnschichten sowie verwendete Synthese- und Charakterisierungsmethoden für Nanostäbe werden im dritten Kapitel diskutiert. Eine Untersuchung der Zusammensetzung und Struktur, Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften sowie Magnetwiderstandsmessungen an einzelnen Nanodrähten werden im vierten Kapitel präsentiert. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über theoretische Grundlagen gegeben werden, die zum Verständnis und zur Analyse der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse benötigt werden. Die physikalischen Phänomene, die eng miteinander verknüpft sind, können in vier Themenbereiche eingeteilt werden: Thermoelektrik, das Materialsystem, Nanostrukturierung und topologische Isolatoren. Am Ende des Kapitels werden die Zusammenhänge zwischen diesen Bereichen betrachtet.

2.1 Thermoelektrik

Materialien, die Temperaturdifferenzen direkt in Elektrizität umwandeln können oder umgekehrt, werden Thermoelektrika genannt. Der Effekt, der diesem Phänomen zugrunde liegt, wurde 1921 von Thomas J. Seebeck entdeckt. Seebeck beobachtete, wie eine Kompassnadel ausgelenkt wurde, die sich über einem Stromkreis aus zwei verschiedenen, miteinander verbundenen Leitern mit unterschiedlichen Temperaturen an den jeweiligen Enden befand.^[15] Die Ursache hierfür ist Thermodiffusion, durch die sich ein elektrisches Feld E beziehungsweise eine Spannung U zwischen den Enden aufbaut, die proportional zum anliegenden Temperaturgradienten ΔT und dem Thermodiffusionsstrom der Ladungsträger entgegen gerichtet ist. Es gilt

$$U = -S\Delta T \tag{2.1}$$

mit dem Seebeck Koeffizienten S .^[16] Das elektrische Feld baut sich so lange auf, bis der Thermodiffusionsstrom und der durch das Feld bewirkte entgegengesetzte Strom im Gleichgewicht sind. Erst durch den Kontakt von zwei verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Auslösearbeiten für die Ladungsträger befinden sich

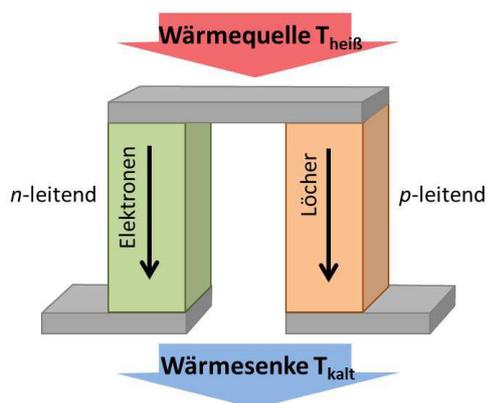


Abbildung 2.1: Thermoelement

diese Ströme nicht mehr im Gleichgewicht und der Effekt kann genutzt werden. Der umgekehrte Effekt, bei dem durch einen Stromfluss j ein Wärmefluss Q entsteht, wurde 1834 von Jean Peltier beobachtet.^[17] Hier gilt

$$Q = \Pi j \quad (2.2)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor (Peltier Koeffizienten) Π .^[16] Ein weiterer Effekt, der eine (wenn auch untergeordnete) Rolle spielt, ist der Thomson Effekt. Dieser beschreibt die Aufnahme oder Abgabe von Wärme an einem stromdurchflossenen Leiter, es gilt

$$Q = \Gamma j \Delta T \quad (2.3)$$

mit dem Thomson Koeffizienten Γ .^[16] Die Zusammenhänge zwischen den Effekten lassen sich über die Thomson (beziehungsweise Kelvin) Beziehungen

$$\Gamma = T \frac{dS}{dT} \quad (2.4)$$

und

$$\Pi = ST. \quad (2.5)$$

ausdrücken.^[18] Um diese Effekte zu nutzen, werden Thermopaare verwendet, die sich aus einem n-leitenden und einem p-leitenden Material, verbunden durch einen metallischen Leiter, zusammensetzen (siehe Abbildung 2.1). Die Seebeck Koeffizienten solcher Thermopaare ergeben sich aus der Differenz der Thermospannungen der

einzelnen Materialien. Da ein p-leitendes Material einen positiven Seebeck Koeffizienten hat und ein n-leitendes Material einen negativen Seebeck Koeffizienten, ist der Gesamtwert so maximal. Für Anwendungen werden viele solcher Elemente thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet, um eine möglichst hohe Effizienz zu erzielen. Die Effizienz η_{\max} kann wie folgt berechnet werden^[16]

$$\eta_{\max} = \frac{T_{\text{heiss}} - T_{\text{kalt}}}{T_{\text{heiss}}} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{heiss}}}} = \eta_C(\Delta T) \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{heiss}}}} \quad (2.6)$$

mit der elektrischen Leitfähigkeit σ und dem Carnotwirkungsgrad η_C , der die Effizienz limitiert. Der dimensionslose thermoelektrische Gütefaktor ZT ist die am häufigsten verwendete Größe zur Charakterisierung eines thermoelektrischen Materials, wobei gilt

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}}} \quad (2.7)$$

mit dem elektronischen und phononischen Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit κ_{el} und κ_{ph} . σS^2 wird auch als thermoelektrischer Powerfaktor bezeichnet. Ein ZT von 1 (bei $\Delta T=300$ K) entspricht einer Effizienz von ca. 10%. Dies ist verglichen mit konventionellen Methoden zur Erzeugung von nutzbarer Energie (wie beispielsweise in Nuklear- und Kohlekraftwerken, die bei einer Effizienz von 30 %-50 % arbeiten) zu gering für kommerzielle Anwendungen. Trotzdem werden thermoelektrische Generatoren bereits für einige Anwendungen, wie zum Beispiel in energieautarken Sensoren oder als Generatoren im Weltall, verwendet.^[7] Könnte der ZT erhöht werden, könnte dies zu einer starken Zunahme an möglichen Anwendungen führen. Für effiziente thermoelektrische Materialien werden hohe Seebeck Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten, aber geringe thermische Leitfähigkeiten benötigt. Da diese Eigenschaften eng miteinander verknüpft sind, ist die Optimierung thermoelektrischer Materialien eine Herausforderung. In Abbildung 2.2 sind die normierten thermoelektrischen Eigenschaften von Bi_2Te_3 in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration dargestellt. Der Seebeck Koeffizient nimmt mit steigender Ladungsträgerkonzentration beziehungsweise elektrischer Leitfähigkeit ab. Hier gilt als Näherung erster Ordnung unter der Annahme, dass sich $\sigma(E)$ in der Nähe der Fermienergie $E = E_F$ (das heißt, bei der Energie, bis zu der im Grundzustand bei $T = 0$ alle Energiezustände mit Elektronen besetzt sind) nicht oder nur sehr wenig ändert, die

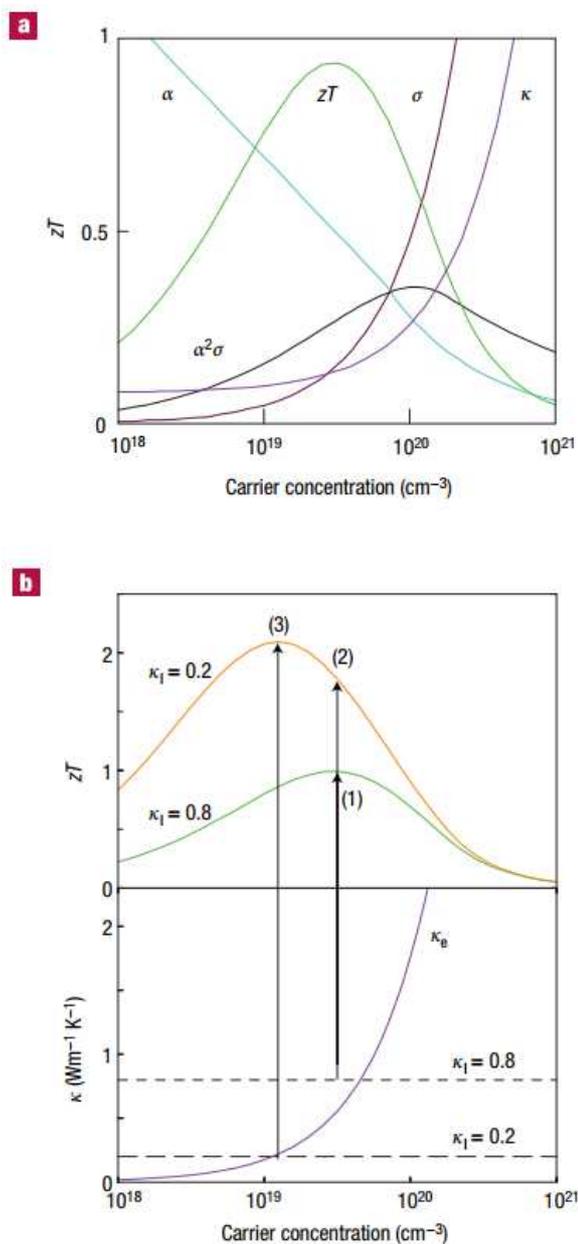


Abbildung 2.2: (a) Thermoelektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration (thermische Leitfähigkeit (κ von 0 bis zu einem Maximum von $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), Seebeck Koeffizienten (hier: α von 0 bis $500 \mu\text{V K}^{-1}$) und elektrische Leitfähigkeit (σ von 0 bis 5000 S cm^{-1})). Die gezeigten Trends wurden für Bi_2Te_3 berechnet nach Referenz [19]. (b) Auswirkung der Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit auf den ZT und elektronischer Anteil der thermischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Nachdruck mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Nature (Referenz [20]), Copyright 2008

Mott-Relation

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e} T \left(\frac{\partial(\log(\sigma(E)))}{\partial E} \right)_{E_F}, \quad (2.8)$$

wobei k_B die Boltzmann Konstante und e die Elementarladung ist. Eine ausführliche Herleitung der Gleichung kann in den Referenzen [18], [21] und [22] gefunden werden. Die elektrische Leitfähigkeit hängt nach dem Drude-Modell linear von Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit μ ab, somit ergibt sich auch ein Zusammenhang zwischen Seebeck Koeffizient und Ladungsträgerkonzentration^[23]

$$S \propto \left(\frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} + \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} \right)_{E_F}. \quad (2.9)$$

Der Seebeck Koeffizient nimmt somit mit steigender Ladungsträgerkonzentration ab, wenn deren Einfluss größer ist als der der Ladungsträgerbeweglichkeit.

Die elektrische und thermische Leitfähigkeit, deren elektronischer Anteil über das Wiedemann-Franz Gesetz linear mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft ist, nehmen zu. Für den elektronischen Anteil der thermischen Leitfähigkeit ist der Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit gegeben durch

$$\kappa_{el} = \sigma \cdot L_0 \cdot T = \sigma T \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2, \quad (2.10)$$

wobei L_0 die Lorenzfunktion ist, die sich nach dem Sommerfeld Modell für Metalle zur Lorenz-Zahl $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{V^2}{K^2}$ ergibt. Die höchsten ZT -Werte können somit nur in einem kleinen Ladungsträgerkonzentrationsbereich zwischen 10^{19} cm^{-3} und 10^{20} cm^{-3} erzielt werden, beispielsweise für stark dotierte Halbleiter. Des Weiteren beeinflussen die effektiven Massen der Ladungsträger sowie deren Beweglichkeit und deren komplexe Zusammenhänge die thermoelektrischen Eigenschaften. Beide Größen sollten möglichst hoch sein. Hier spielen Halbleiter mit kleinen Bandlücken, die zu einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit führen können, mit hohen effektiven Massen durch komplexe Bandstrukturen eine große Rolle. Diese Bedingungen werden von Materialien mit einer komplexen Kristallstruktur, die außerdem zu einem geringen phononischen Anteil der thermischen Leitfähigkeit führt, erfüllt (wie beispielsweise bei schweren Elementen).^[24] Alle thermoelektrischen Eigenschaften sind temperatur- und materialabhängig. In Abbildung 2.3 sind die ZT -Werte verschiedener p- und n-leitender Thermoelektrika temperaturabhängig aufgetragen. Einen maximalen ZT von ca. 1 bei Raumtemperatur können n-leitendes Bi_2Te_3 und p-leitendes Sb_2Te_3 beziehungsweise Verbindungen von diesen Materialien erreichen.

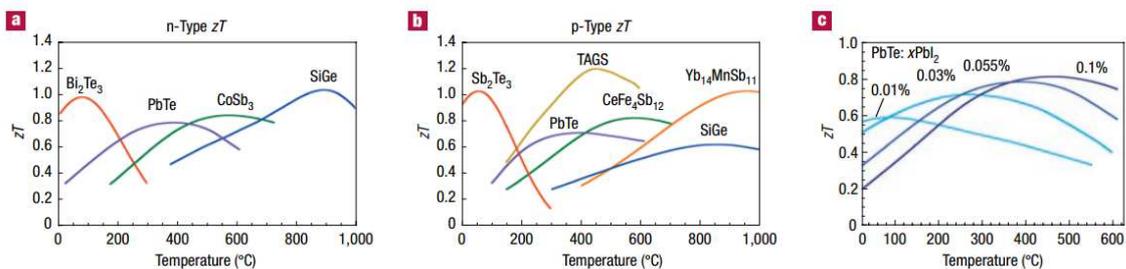


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der ZT -Werte verschiedener n- und p-leitender Materialien (ungefähre Zusammensetzungen bei komplexen Strukturen), Nachdruck mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Nature (Referenz [20]), Copyright 2008

Insbesondere $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ und $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ weisen eine hohe thermoelektrische Leistung auf.^[24] Auch die Dotierung mit weiteren Elementen kann zu einer Verbesserung der thermoelektrischen Effizienz durch eine Änderung der elektronischen und Kristallstruktur führen. Ein weiterer Ansatz ist die Nanostrukturierung, mit der versucht wird, den elektronischen und den phononischen Transport zu entkoppeln. Dieses Thema wird in Kapitel 2.3 diskutiert.

2.2 Das Materialsystem

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ternäre auf Bi_2Te_3 -basierende Materialien (Mischkristalle) verwendet: n-leitendes $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ und p-leitendes $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Hierbei ersetzen jeweils Antimon Bismut Atome oder Selen Tellur Atome im Gitter des Bi_2Te_3 Kristalls. Bi_2Te_3 kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ und hat eine hexagonale Einheitszelle (siehe Abbildung 2.4).^[25] In a-b-Ebene sind Atome eines Typs ringförmig in Schichten angeordnet, während verschiedene Atomschichten in c-Richtung (110) alternieren und Quintupel bilden. In diesen Quintupeln sind die Atome kovalent gebunden, während zwischen verschiedenen Quintupeln Van-der-Waals-Kräfte herrschen, wodurch die Bindung schwächer ist. Dies führt dazu, dass das Material in Abhängigkeit von der Kristallorientierung stark anisotrope Eigenschaften aufweist.^[21] In der a-b-Ebene ist der Transport bevorzugt. Die elektrische Leitfähigkeit ist im Vergleich zur c-Richtung um einen Faktor von bis zu drei bis sechs erhöht.^[27]

Bismuttellurid-basierte Nanostrukturen können mit verschiedenen Wachstumsmethoden hergestellt werden. Beispiele sind die am häufigsten verwendete elektrochemische Abscheidung in nanoporösen Templaten,^[28-56] die auch zur Synthese der

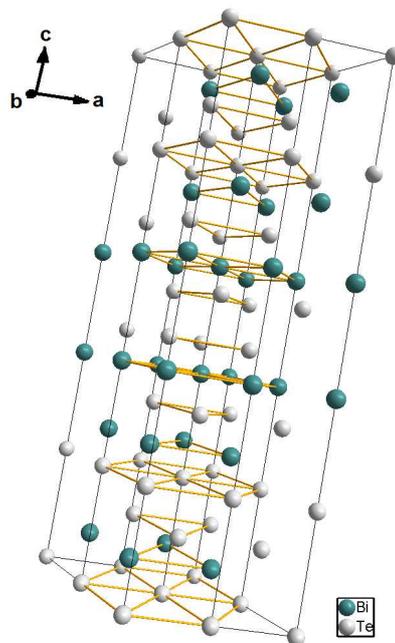


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von Bi_2Te_3 , Kristallparameter entnommen aus Referenz [26]

Materialien im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, Vapor-Liquid-Solid (VLS) Wachstum,^[57-61] Stufenkantenwachstum, bei dem Nanokristalle an Stufenkanten angelagert werden,^[62,63] ON-OFF Wachstum,^[64,65] bei dem die Verspannung von Substraten zur Kristallbildung führt, Hydro-/Solvothermalsynthese^[66-68] und der galvanische Austausch von Atomen in bestehenden Strukturen.^[69,70] Ein Review-Artikel zum Status von elektrochemisch abgeschiedenen Thermoelektrika in 2008 wurde von Xiao *et al.* veröffentlicht,^[71] ein historischer Review bis 2010 von Boulanger.^[72] Die Anisotropie der Materialien hat auch einen Einfluss auf das Kristallwachstum. In elektrochemischen Wachstumsprozessen ist das Wachstum senkrecht zu (110)-Komponenten bevorzugt.^[32,50,73] Dies muss bei Messungen beziehungsweise bei der Konzipierung von Thermoelementen berücksichtigt werden: Der Transport in Wachstumsrichtung ist erhöht, sodass eine höhere thermoelektrische Leistung durch eine höhere elektrische Leitfähigkeit erzielt werden kann.

Elektrochemische Abscheidung

Durch ihre Kosteneffektivität und vergleichsweise einfache Aufbauten ist die elektrochemische Abscheidung eine beliebte Methode zur Herstellung von nanostrukturierter Materialien. Es werden keine teuren Aufbauten, wie beispielsweise Vakuumkammern oder Öfen, benötigt. Ein Nachteil ist, dass durch eine Vielzahl an Parametern die Stöchiometrie, Morphologie und die Kristallinität der hergestellten Materialien schwer einzustellen ist. Auch weisen elektrochemisch abgeschiedene Materialien häufig Kristallbaufehler und Defekte auf. Dagegen ist ein weiterer Vorteil, dass die Geometrie der Materialien durch die Wahl der Template sehr genau kontrolliert werden kann. Im Folgenden sollen nun die Grundlagen des Abscheideprozesses erläutert werden. Zur Synthese wird eine Elektrolysezelle verwendet, wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt ist. In dieser Zelle befinden sich (mindestens) zwei Elektroden (Kathode und Anode) und eine Elektrolytlösung, die gelöste positive Ionen der zu deponierenden Elemente enthält. Diese werden durch Anlegen einer äußeren Spannung an der Kathode reduziert, sodass hier das Material abgeschieden wird. Die benötigte angelegte Spannung ist abhängig vom Zellpotential sowie von den Materialien. Das Zellpotential kann aus der Differenz der Potentiale an der Kathode und an der Anode bestimmt werden.^[74] Diese Potentiale hängen von dem Material der Elektroden

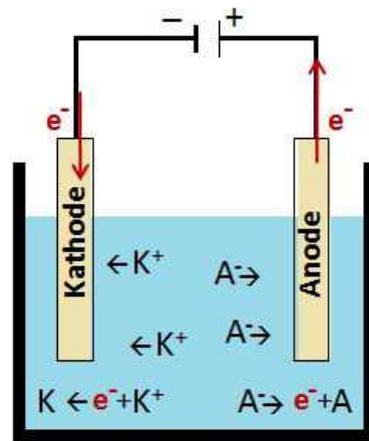


Abbildung 2.5: Elektrolysezelle mit Anode, Kathode und Elektrolytlösung

ab sowie von der Zusammensetzung und Konzentration der Elektrolytlösung. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, werden Standardpotentiale (E_0), die gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessen und auf eine Konzentration von 1 mol/L bezogen werden, definiert. Die konzentrationsabhängigen Potentiale in einer elektrochemischen Zelle, können durch die Nernst-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (2.11)$$

genähert werden,^[75] wobei R die molare Gaskonstante, T die Temperatur, z die Zahl der ausgetauschten Elektronen, F die Faraday-Konstante, c_{ox} die Konzentration des oxidierten Stoffes und c_{red} die Konzentration des reduzierten Stoffes ist. Wird eine Spannung angelegt, bildet sich an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt eine Doppelschicht, ähnlich wie bei dem Aufladeprozess eines Kondensators. An der negativ geladenen Elektrode lagern sich positive Ionen an, die von der Elektrode durch ihre Hydrathülle getrennt sind.^[76] Bei einem genügend hohen Potential ist ein Ladungsdurchtritt und damit eine chemische Reaktion möglich, woraufhin Material abgeschieden wird und sich an der Elektrode eine Verarmungszone bildet und die Konzentration der Ionen im Elektrolyt mit zunehmendem Abstand zur Elektrode zunimmt. In der Lösung bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Der Ionentransport ist eingeschränkt und kann nur durch Diffusion stattfinden, daher ist der Prozess diffusionsbegrenzt. Um die Qualität des Abscheideprozesses und damit

die des Materials zu optimieren gibt es verschiedene Ansätze, wie zum Beispiel durch Rühren des Elektrolyts oder durch gepulste Abscheidungen. Wird ein nanostrukturiertes Templat mittels elektrochemischer Abscheidung mit Material gefüllt, können beispielsweise Nanodrähte hergestellt werden.

2.3 Nanostrukturierung

Durch Nanostrukturierung können die Transporteigenschaften von Materialien beeinflusst und verändert werden. 1993 haben Hicks und Dresselhaus ein Modell vorgestellt, in dem durch Reduzierung der Dimension von thermoelektrischen Materialien (in Form von Bi_2Te_3 Quantentöpfen und Quantendrähten) Größeneffekte auftreten, welche die Effizienz signifikant steigern könnte.^[10,77] Diese Berechnungen motivierten die wachsende Forschung im Bereich der Nanostrukturierung von Thermoelektrika, insbesondere die Forschung an Nanodrähten, die bei entsprechend kleinem Durchmesser und hoher Materialqualität als 1D Modellsystem funktionieren könnten. Hinzu kommt, dass bei einer Reduzierung des Durchmessers das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis vergrößert wird und weitere klassische Größeneffekte, wie erhöhte Oberflächenstreuung von Phononen, eine Rolle spielen. Diese haben Auswirkungen auf die thermoelektrischen Eigenschaften. Beide Phänomene werden im Folgenden diskutiert.

2.3.1 Klassische Effekte

Bei klassischen Größeneffekten ändern sich physikalische Eigenschaften vor allem durch vermehrte Oberflächenstreuung, wobei eine Veränderung der Energiestruktur (durch auftretendes Confinement) nicht betrachtet wird. Vermehrte Streuung tritt auf, wenn eine oder mehr Dimensionen des Materials stark eingeschränkt werden, beispielsweise bei Dünnschichten die Schichtdicke oder bei Nanodrähten der Durchmesser, sodass sie kleiner sind als die mittlere freie Weglänge von (Quasi-) Teilchen l_x (siehe Abbildung 2.6 für Phononen als Beispiel).^[24] (Quasi-)Teilchen können Elek-

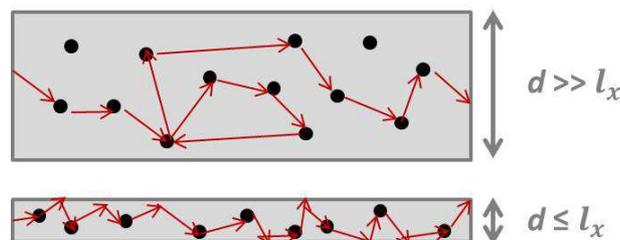


Abbildung 2.6: Phononenunterdrückung in Materialien mit der Dicke d , l_x beschreibt die freie Weglänge der Phononen

tronen und Löcher sein, aber insbesondere auch Phononen. Diese haben eine relativ große Wellenlängenverteilung im Bereich von 10 nm bis 10 μm und können damit eine große mittlere freie Weglänge haben,^[78] während die Elektronen (in Bi_2Te_3 -basierten Materialien) mittlere freie Weglängen im Bereich von 50 nm haben.^[79] Da die freien Weglängen verschiedener Teilchen unterschiedlich groß sind, kann so durch eine entsprechende Reduzierung der Schichtdicke beziehungsweise des Durchmessers elektronischer und phononischer Transport entkoppelt werden. Durch die vermehrten Streuprozesse der Phononen in geringeren Dimensionen verringert sich deren mittlere freie Weglänge und somit die thermische Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit wird für Strukturen, die größer sind als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, aber kaum beeinflusst. Dies wiederum kann in Thermoelektrika zur Verbesserung der Effizienz ausgenutzt werden, um den phononischen Teil der thermischen Leitfähigkeit zu reduzieren bei kaum verringerter elektrischer Leitfähigkeit. Dies konnte beispielsweise für einkristalline Si Nanodrähte bereits gezeigt werden.^[80] Der Einfluss von Oberflächenstreuung auf die elektrische Leitfähigkeit in Strukturen, die kleiner sind als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, wird durch das Fuchs-Sondheimer Modell beschrieben.^[81] Eine weitere Modifizierung der Oberfläche, beispielsweise durch eine erhöhte Oberflächenrauigkeit oder das Aufbringen von anderen Materialien, kann ebenfalls die Anzahl der Streuprozesse erhöhen und hierdurch zur Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit genutzt werden.^[82,83] Ein weiterer Ansatz ist die Herstellung von Übergitterstrukturen. An Grenzflächen von aufeinander aufgetragenen, wenigen nm dicken Schichten treten vermehrt Phononenstreuung auf, während Elektronen nur wenig beeinflusst werden.^[84]

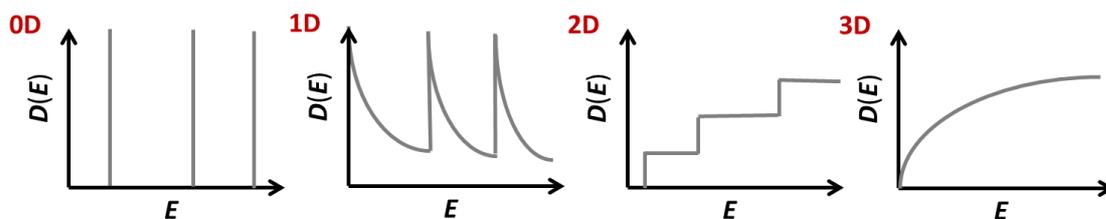


Abbildung 2.7: Energieabhängige Zustandsdichte $D(E)$ von 0D, 1D, 2D, und 3D Systemen

2.3.2 Quantenconfinementeffekte

Quanteneinschnürungseffekte (Quantenconfinementeffekte) sind das Resultat einer Veränderung der Energiestruktur durch eine Beschränkung der Dimension(en). Diese Veränderung wird beobachtbar, wenn die Größe der reduzierten Dimension d kleiner als die DeBroglie-Wellenlänge λ_{th} der Teilchen ist, da sonst thermische Fluktuationen diese überlagern können. Die Einschränkung der Dimension(-en) führt zu einer Änderung der Zustandsdichte, woraus eine andere Energieverteilung resultiert.^[24] Die Zustandsdichte für null-, ein-, zwei- und dreidimensionale (0D, 1D, 2D und 3D) Systeme (Quantenpunkt, Quantendraht, Quantentopf und Bulkmaterial) in Abhängigkeit von der Energie ist in Abbildung 2.7 dargestellt. In Materialien mit stark reduzierten geometrischen Dimensionen ändern sich die Streumechanismen und die Zustandsdichten und wirken so als Elektronenenergiefilter, die beispielsweise höherenergetische Elektronen von niederenergetischen räumlich separieren. Dies kann zu einer signifikanten Erhöhung des Seebeck Koeffizienten und damit des ZT führen, wenn beispielsweise nur eine Ladungsträgerart mit definierten Energien zum Transport beitragen können.^[85,86] Hierbei muss die Fermienergie des Systems kleiner gleich der Energie des zweiten Subbandes (das heißt des zweiten aufgespaltenen elektronischen Bandes) sein, da sonst weitere Subbänder einen Einfluss haben und sich die Zustandsdichte an den 3D Fall annähert. Damit Quanteneffekte auftreten können, muss d kleiner gleich der Fermiwellenlänge λ_F sein.^[87,88] Bei der Suche nach effizienten nanostrukturierten thermoelektrischen Materialien spielen Bi_2Te_3 -basierte Materialien eine wichtige Rolle. 1993 präsentierten Hicks und Dresselhaus Berechnungen der thermoelektrischen Gütefaktoren ZT in reduzierten Dimensionen (siehe Abbildung 2.8). Für die Berechnung wurde die Boltzmann Gleichung in Relaxationszeitnäherung verwendet und ein einzelnes parabolisches Band angenommen. Es wurde die Anisotropie des Materials berücksichtigt und experimentell bestimmte Werte der effektiven Massen und Ladungsträgermobilitäten verwendet.^[10,77,89] Der ZT eines Bulkmaterials ergibt sich nach einem 3D Modell zu ca. 0,5 für alle d . Der ZT in 2D oder 1D steigt mit kleiner werdendem d (in der Abbildung ist dies für verschiedene Dimensionen dargestellt), wobei er bei $d \leq 10 \text{ \AA}$ signifikant über den Bulkwert ansteigt. Dies kann durch eine modifizierte Zustandsdichte der Elektro-

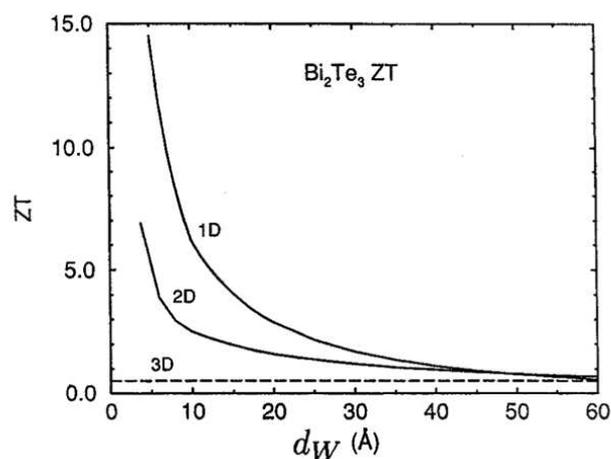


Abbildung 2.8: Berechnete Abhängigkeit des ZT in einem Quantentopf oder Quantendraht von der Breite des Topfes beziehungsweise Dicke des Drahtes für ein Bi_2Te_3 -ähnliches Material bei optimaler Dotierung in Richtung der höchsten Mobilität. Des Weiteren ist der ZT von Bulk Bi_2Te_3 eingezeichnet, der nach dem korrespondierenden 3D Modell bestimmt wurde, Nachdruck mit Erlaubnis aus *Microscale Thermophysical Engineering*, 3:2, 89-100 (1999), Referenz [89]. Copyright 1999, Taylor & Francis

nen in reduzierten Dimensionen erklärt werden. Diese Näherungen, insbesondere die Betrachtung von nur einem Subband, sind allerdings nur für sehr kleine Strukturen erfüllt, wenn die Quantenconfinementenergie viel größer als die thermische Energie ist.^[87,90] In größeren Strukturen müssen weitere Bänder in den Berechnungen berücksichtigt werden. Berechnungen hierzu haben Cornet und Rabin vorgestellt.^[87,90] In Abbildung 2.9 (a) ist ein Vergleich der Powerfaktoren, die mit einem 1-Subband Modell (gestrichelte Linie) beziehungsweise einem Modell, das viele Subbänder berücksichtigt, berechnet wurden (durchgezogene Linie), in Abhängigkeit des Nanodrahtradius dargestellt. In (b, c) sind weitere Details zu den Abhängigkeiten vom Nanodrahtradius und der Anzahl der berücksichtigten Subbänder aufgetragen. Das Modell weicht signifikant vom Modell für ein Subband ab. Für sehr kleine Radien verhält sich das System zwar wie von Hicks und Dresselhaus beschrieben,^[77] aber für größer werdende d sinkt der Wert bis unter den Bulkwert und steigt dann langsam wieder an. Dieses Verhalten ist auch für andere Materialien wie Bi_2Te_3 erwartet. In Systemen mit verschiedenen Ladungsträgerarten ist das Verhalten noch weitaus komplexer und schwieriger zu beschreiben.^[90]

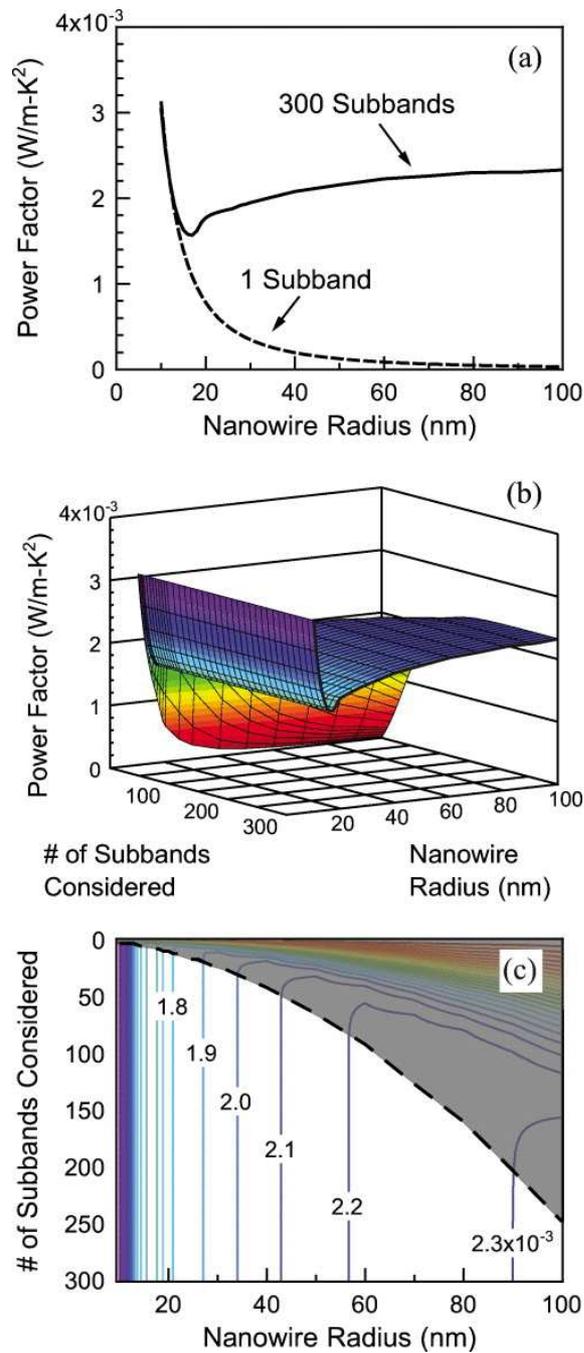


Abbildung 2.9: (a) Vergleich der Powerfaktoren, die mit einem 1-Subband Modell (gestrichelte Linie) beziehungsweise einem Modell, das viele Subbänder berücksichtigt, berechnet wurden (durchgezogene Linie), in Abhängigkeit vom Nanodrahtradius. (b) Powerfaktor als Funktion vom Nanodrahtradius und der Anzahl der für die Berechnung des Transports berücksichtigten Subbänder. (c) Konturplot der Daten aus (b). Die gestrichelte Linie markiert die Anzahl an Subbändern, die für die Berechnung der Powerfaktoren mindestens benötigt werden. Die Berechnungen im schattierten Bereich geben daher keine korrekten Werte wieder. Alle Berechnungen wurden für ein optimales Dopinglevel durchgeführt. Nachdruck mit Erlaubnis aus Appl. Phys. Lett. 98, 182104 (2011), Referenz [90]. Copyright 2011, AIP Publishing LLC

2.4 Topologische Isolatoren

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten auf Bi_2Te_3 basierenden Materialien sind nicht nur als Thermoelektrika bekannt, sondern auch als 3D topologische Isolatoren. Zu diesen Materialien gehören beispielsweise Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 sowie die ternären Verbindungen $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$.^[2,91] Diese Verbindungen sind Halbleiter aus schweren Elementen, die starke Spin-Bahn-Kopplung aufweisen. Diese führt, wenn sie stark genug ist, zu einer schmalen Bandlücke, wie sie in der Thermoelektrik für hohe Powerfaktoren benötigt wird (siehe Kapitel 2.1). Starke Spin-Bahn-Kopplung (wie in den oben erwähnten Materialien) führt außerdem zu einer Bandinversion, wenn die Bänder nahe beieinander liegen, und in Verbindung mit der Zeitumkehrsymmetrie zu topologischen Oberflächenzuständen.^[92,2] Topologische Isolatoren stellen eine neue Form der Quantenmaterie dar, die im Bulk und somit isolierend beziehungsweise halbleitend ist. Auf ihrer Oberfläche weisen sie sehr gut leitende Zustände ohne Bandlücke auf, die durch die Zeitumkehrsymmetrie geschützt sind, wobei der Spin der Ladungsträger senkrecht an ihren Impuls gekoppelt ist („spin-momentum-locking“). Wird der Einfluss der Oberfläche größer, wie beispielsweise in nanostrukturierten Materialien, spielen die Oberflächenzustände eine größer werdende Rolle in den Transporteigenschaften des Materials. In Abbildung 2.10 (b) ist die idealisierte elektronische Struktur eines Topologischen Isolators (Bi_2Se_3) dargestellt. Die Oberflächenzustände haben eine lineare Dispersionsrelation („Dirac Cone“) und verhalten sich wie masselose Dirac Fermionen mit sehr hohen Mobilitäten (bis zu mehreren $10.000 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[13,94]), die einen spinpolarisierten Strom transportieren. Die Existenz von topologischen Isolatoren wurde 2006 vorhergesagt. Bernevig *et al.* untersuchten theoretisch einen HgTe Quantentopf, der topologisch geschützte Randzustände ausbildet und somit ein 2D topologischer Isolator ist.^[95] Dies wurde 2007 von König *et al.* experimentell bestätigt.^[96] 2008 wurde von Teo *et al.* vorhergesagt, dass $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ein 3D topologischer Isolator ist. Dies wurde im selben Jahr von Hsieh *et al.* mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) nachgewiesen.^[97,98] Mit ARPES kann die Bandstruktur von Materialien direkt aufgelöst werden, daher kann mit dieser Technik auch eine lineare Bandstruktur nachgewiesen werden.^[99] In Abbildung 2.10 (a) ist die elektronische Struktur von

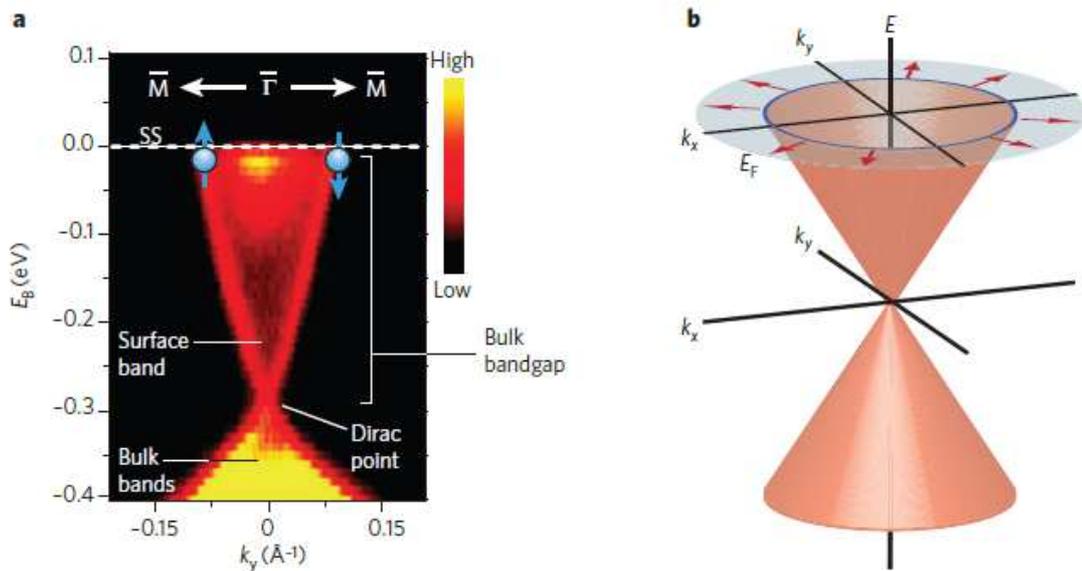


Abbildung 2.10: (a) Elektronische Struktur von Bi_2Se_3 gemessen mit ARPES (b) Theoretisches Ideal der elektronischen Struktur von Bi_2Se_3 , das die Rotation des Spinfreiheitsgrades (rote Pfeile) zeigt, wenn ein Elektron sich entlang der Fermifläche (mit der Fermienergie E_F) bewegt, Nachdruck mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Nature (Referenz [93]), Copyright 2010

Bi_2Se_3 gemessen mit ARPES dargestellt. Die lineare Dispersion der Oberflächenzustände ist klar erkennbar. Mit spinaufgelöster Photoelektronenspektroskopie kann außerdem die Verteilung der Spinorientierung auf der Fermifläche und damit die Kopplung von Spin und Impuls der Elektronen untersucht werden. Hiermit kann die geometrische Phase bestimmt werden, die auftritt, wenn eine Elektronenwellenfunktion auf geschlossenen Wegen (adiabatisch) im Impulsraum eine Phasenverschiebung erfährt (Berry Phase).^[92] Für ein Elektron in einem 3D topologischen Isolator ist diese Berry Phase π . Mittels ARPES lassen sich topologische Isolatoren eindeutig identifizieren, wie beispielsweise auch die oben erwähnten Materialien.^[2,91]

Eine weitere Möglichkeit, topologische Oberflächenzustände zu untersuchen, sind elektrische Transportmessungen. In externen Magnetfeldern weist der elektrische Transport in topologischen Isolatoren zahlreiche besondere Phänomene auf, wobei das Auftreten der Transportphänomene abhängig von der Orientierung des Magnetfelds ist. Einerseits treten Quanteninterferenzeffekte auf, wozu die schwache Lokalisierung, universelle Leitwertfluktuationen und Aharonov-Bohm Oszillationen zählen, und andererseits Shubnikov-de-Haas Oszillationen bedingt durch Landau Quantisierung der Elektronenergien. Diese Phänomene können nicht als direkter Nachweis von

Tabelle 2.1: Überblick über Synthesemethoden und Messungen an topologischen Isolator Nanostrukturen (B: Magnetfeld, A: Oberfläche, ED: Elektrochemische Abscheidung; VS: Vapor-Solid; VLS: Vapor-Liquid-Solid; CVD: Chemische Gasphasenabscheidung, AB: Aharonov-Bohm Effekt, WAL: Schwache Antilokalisierung, SdH: Shubnikov-de-Haas Effekt, LQM: Linearer Quantenmagnetowiderstand, AAS: Altshuler-Aronov-Spivak Effekt)

Autor	Material	Synthese	B \perp A	B \parallel A	Referenz
Peng <i>et al.</i>	Bi ₂ Se ₃	VLS		AB, WAL	[101]
Kong <i>et al.</i>	Bi ₂ Te ₃	VS	WAL, UCF		[58]
Tang <i>et al.</i>	Bi ₂ Se ₃	VLS	SdH, LQM		[102]
Yan <i>et al.</i>	Bi ₂ Se ₃	CVD	SdH		[103]
Tian <i>et al.</i>	Bi ₂ Te ₃	ED	WAL, SdH, AAS	WAL, AB	[55]
Cha <i>et al.</i>	Bi ₂ (Te _x Se _{1-x}) ₃	VLS, VS	WAL	WAL	[11]
Wang <i>et al.</i>	Bi ₂ Te _{2,4} Se _{0,6}	VLS	WAL		[12]
Dufouleur <i>et al.</i>	Bi ₂ Se ₃	VS		WAL, AB	[104]
Hamdou <i>et al.</i>	Sb ₂ Te ₃	VLS		WAL, AB	[105]
Hamdou <i>et al.</i>	Bi ₂ Te ₃	VLS	WAL, AB	WAL, AB	[94]
Ning <i>et al.</i>	Bi ₂ Te ₃	ED	1D WAL	WAL	[56]
Gooth <i>et al.</i>	Bi ₂ Te ₃	VLS	SdH, WAL		[61]
Wang <i>et al.</i>	Bi ₂ Se ₃	CVD	WAL		[106]
Hamdou <i>et al.</i>	(Bi _x Sb _{1-x}) ₂ Te ₃	VLS	WAL, SdH		[6]
Cho <i>et al.</i>	Bi _{1.33} Sb _{0.67} Se ₃			AB	[107]
Andzane <i>et al.</i>	Bi ₂ Te ₃	VS	SdH		[108]
Andzane <i>et al.</i>	Bi ₂ Se ₃	VS	SdH		[108]

topologischen Isolatoren verstanden werden, aber sie sind starke Indikatoren. Schwierigkeiten können sich dadurch ergeben, dass sie von anderen Einflüssen überlagert werden, insbesondere durch Störstellen und den Einfluss des Bulkanteils. Diese Einflüsse können beispielsweise durch eine hohe Materialqualität (durch eine optimierte Synthese), Gatemessungen oder eine Erhöhung des Oberflächeneinflusses durch ein größeres Oberflächen zu Volumen Verhältnis (Nanostrukturierung) verringert werden.^[94,61,100] Elektrische Transportmessungen sind für Nanomaterialien insbesondere auch interessant, da die Auflösung bei ARPES hier nicht ausreichen würde. Somit stellen elektrische Transportmessungen momentan die einzige Methode dar, Nanomaterialien hinsichtlich ihrer topologischen Isolatoreigenschaften zu untersuchen.

In Tabelle 2.1 ist eine Übersicht über den aktuellen Stand der elektrischen Messungen an topologischen Isolator Nanodrähten gegeben. Die meisten dieser Nanodrähte wurden mit Wachstumsmethoden hergestellt, die zu einem rechteckigen Stabquerschnitt führen. Der Einfluss von einem runden Stabquerschnitt, beziehungsweise einer zylindrischen Geometrie, wurde bisher nicht untersucht. Die rechteckigen Na-

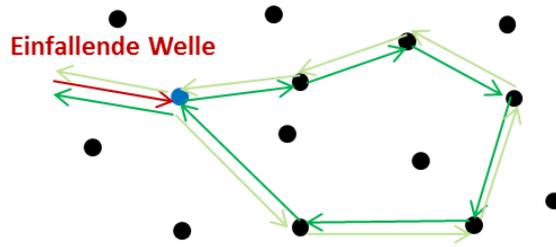


Abbildung 2.11: Entstehung von schwacher (Anti-)Lokalisierung

nodrächte wurden in verschiedenen (Magnetfeld-)Konfigurationen vermessen und auf Indikatoren für topologische Oberflächenzustände untersucht. Im Folgenden sollen nun die Transportphänomene, die in den verschiedenen Magnetfeldkonfigurationen auftreten, genauer diskutiert werden.

2.4.1 Transportphänomene: Schwache Antilokalisierung

Die schwache Antilokalisierung basiert auf der Interferenz von Elektronen, die zwischen zufällig verteilten Störstellen auf geschlossene Bahnen gestreut werden (siehe Abbildung 2.11). Dieser Interferenzeffekt resultiert bei Magnetowiderstandsmessungen in einem Minimum des elektrischen Widerstandes im Nullfeld für schwache Antilokalisierung beziehungsweise in einem Maximum für schwache Lokalisierung. Betrachtet man in Abbildung 2.11 den Elektronenpfad einer einfallenden Elektronenwelle (roter Pfeil), der mit dunkelgrünen Pfeilen markiert ist, so muss mit gleich großer Wahrscheinlichkeit quantenmechanisch auch der hellgrün markierte, zeitumgekehrte Pfad existieren. Daraus resultiert eine konstruktive Interferenz am Ausgangspunkt (grün), wenn die Zeitumkehrsymmetrie erfüllt ist (das heißt, wenn keine Spinrotation auftritt). Die Rückstreuwahrscheinlichkeit ist erhöht und dies führt zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands. Dies ist der Effekt der schwachen Lokalisierung.^[109] Schwache Antilokalisierung tritt in Systemen mit starker Spin-Bahn-Kopplung auf, wenn auf den geschlossenen Bahnen der Spin des Elektrons rotiert. Die Rotationsrichtung ist für die beiden Pfade jeweils entgegengesetzt. Dies führt zu destruktiver Interferenz und einer verringerten Rückstreuwahrscheinlichkeit, resultierend in einem Minimum im elektrischen Widerstand.^[109,110] In externen Magnetfeldern wird die Zeitumkehrsymmetrie der geschlossenen Bahnen gebrochen und daher werden die Lokalisierungseffekte unterdrückt. In den hier verwendeten Mate-

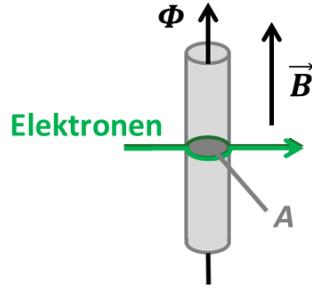


Abbildung 2.12: Aharonov-Bohm Effekt mit einem magnetischen Fluss $\Phi = AB$ im parallelen Magnetfeld B durch die von den Elektronenbahnen eingeschlossene Querschnittsfläche A

rialien wird für die Oberflächenzustände aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung schwache Antilokalisierung erwartet. Die ersten, die ein Modell zur Beschreibung der schwachen Antilokalisierung eines zweidimensionalen planaren Systems im Nullfeld entwickelt haben, waren Hikami, Larkin und Nagaoka. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit σ lässt sich wie folgt beschreiben^[111]

$$\Delta\sigma(B) = \alpha \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\Psi\left(\frac{\hbar}{4eBL_c^2} + \frac{1}{2}\right) - \ln\left(\frac{\hbar}{4eBL_c^2}\right) \right]. \quad (2.12)$$

Hier ist e die Elementarladung, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, Ψ die Digammafunktion, B das Magnetfeld und L_c die Phasenkohärenzlänge. Der dimensionslose Vorfaktor α nimmt Werte von 1 für schwache Spin-Bahn-Kopplung und wenig magnetische Streuung (schwache Lokalisierung) und $-1/2$ bei starker Spin-Bahn-Kopplung, wenn keine magnetische Streuung auftritt (schwache Antilokalisierung), an. Aus der Temperaturabhängigkeit der Phasenkohärenzlängen kann auf die Dimensionalität des Transportverhaltens geschlossen werden. Aus Gleichung 2.12 ermittelte Phasenkohärenzlängen, die proportional zu $T^{-1/2}$ sind, deuten auf zweidimensionalen Transport hin.^[112]

2.4.2 Transportphänomene: Aharonov-Bohm-Effekt

Der Aharonov-Bohm-Effekt beschreibt eine Phasenverschiebung resultierend aus der Interferenz von zwei kohärenten Elektronenstrahlen, die einen magnetischen Fluss einschließen (siehe Abbildung 2.12).^[113] Aharonov und Bohm zeigten, dass auch wenn kein elektromagnetisches Feld auf geladene Teilchen wirkt, deren Phase trotzdem von einem magnetischen Vektorpotential (beziehungsweise von einem skalaren

elektrischen Potential) beeinflusst werden kann.^[114] Dieser Effekt wurde ursprünglich in metallischen Ringen beobachtet,^[115] kann aber auch in topologischen Isolator Nanodrähten auftreten, wenn der Transport annähernd ballistisch ist (das heißt, wenn die Ladungsträger nicht gestreut werden) oder die Fermienergie nahe am Dirac Punkt liegt.^[116] Hier tritt der Effekt beim Anlegen eines parallelen (zur Probenoberfläche beziehungsweise zur Stabachse) externen Magnetfeldes auf, wenn Elektronen miteinander interferieren, die jeweils ohne gestreut zu werden den halben Umfang des Nanodrahtes umkreist haben, und einen magnetischen Fluss einschließen (siehe Abbildung 2.12). Ein variierendes magnetisches Feld ändert den eingeschlossenen Fluss und damit die Phasenkohärenz der Elektronen, die periodisch im magnetischen Feld ist, resultierend in einem oszillierenden elektrischen Widerstand. Die Periode ergibt sich zu $\Delta B = 2h/eA$, wobei A die eingeschlossene Fläche ist.^[113] Ist diese Fläche nun genauso groß wie die Querschnittsfläche des Nanodrahtes, kann darauf geschlossen werden, dass der Effekt durch die Oberflächenelektronen verursacht wird und dass der Transport auf der Oberfläche ballistisch ist. Dies ist ein starker Hinweis auf topologische Oberflächenzustände.

2.4.3 Transportphänomene: Universelle Leitwertfluktuationen

Universelle Leitwertfluktuationen treten durch phasenkohärente Streuung von Elektronenwellen an Störstellen auf. Sie sind unabhängig von der Geometrie der Probe und nur von den verschiedenen möglichen Pfaden zwischen Störstellen verursacht. Wellen mit dem gleichen Startpunkt, die sich an einem Punkt treffen, interferieren dort. Sie schließen eine Fläche ein und erhalten eine Phasendifferenz, die nur von der Störstellenkonfiguration abhängt. Im angelegten senkrechten externen Magnetfeld wird wiederum ein magnetischer Fluss eingeschlossen und der Aharonov-Bohm-Effekt tritt auf. Da dies nur von der Anordnung der Störstellen abhängt, oszilliert der elektrische Widerstand in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld probenspezifisch.^[117] Ein Korrelationsfeld B_c kann aus dem Magnetfeld, bei dem die Autokorrelationsfunktion $F(\Delta B) = \langle \delta G(B) \cdot \delta G(B + \Delta B) \rangle_B$ die Hälfte des Wertes bei $B = 0$ T annimmt, berechnet werden. Es gilt $F(\Delta B_c) = 1/2F(0)$. Aus dem Korrelationsfeld $B_c = \frac{h}{edL_c}$ kann mit dem Durchmesser d die Kohärenzlänge L_c bestimmt werden.^[118] Universelle Leitwertfluktuationen selbst sind keine Indikatoren

von Oberflächenzuständen. Eine Analyse der Abhängigkeit der Temperatur T der extrahierten Kohärenzlängen lässt aber auf die Dimension des Transports schließen. Ist L_c proportional zu $T^{-1/3}$, $T^{-1/2}$ oder $T^{-3/4}$, so findet der Transport in ein, zwei oder drei Dimensionen statt. Eine Temperaturabhängigkeit von $L_c \propto T^{-1/2}$ in einem Nanodraht kann also auch ein Hinweis auf Oberflächenzustände sein.^[112,119]

2.4.4 Transportphänomene: Shubnikov-de-Haas Oszillationen

In externen Magnetfeldern, die senkrecht auf eine Fläche stehen, sind die Energiezustände der Elektronen in dieser Fläche quantisiert (siehe Abbildung 2.13). Senkrecht zum Magnetfeld bilden sich diskrete Energieniveaus (Landau Niveaus) aus, die freien Elektronen des Elektronengases verhalten sich wie harmonische Oszillatoren.^[116] Der Abstand zwischen den Landau Niveaus ist abhängig von der inversen effektiven Masse. Durch die kleinen effektiven Massen der Ladungsträger auf der Oberfläche von topologischen Isolatoren können hier Shubnikov-de-Haas Oszillationen bei relativ kleinen Magnetfeldern auftreten. Mit zunehmendem Magnetfeld wird der Abstand zwischen den Landau Niveaus größer, sodass nach und nach einzelne Niveaus die Fermienergie schneiden. Dies führt zu Oszillationen im Magnetowiderstand, die Shubnikov-de-Haas Oszillationen genannt werden. Sie sind proportional zu $1/B$ und haben eine Periode von^[116]

$$\Delta(1/B) = \frac{2\pi}{\hbar S_F} \quad (2.13)$$

mit der Fermifläche S_F . In einem topologischen Isolator sollten Shubnikov-de-Haas Oszillationen mit zwei unterschiedlichen Perioden beobachtbar sein, eine verursacht durch den Bulkanteil und eine durch die Oberfläche. Die zweite sollte in einer Nano-

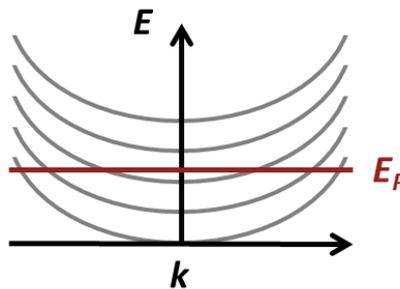


Abbildung 2.13: Landau Quantisierung: Elektronenenergiebänder (grau) in senkrechten Magnetfeldern. Die dunkelrote Linie markiert die Fermienergie E_F .

struktur beobachtbar sein, da hier der Einfluss der Oberfläche groß ist. Des Weiteren können hier Oszillationen aufgrund der geringen effektiven Massen der Oberflächenladungsträger schon bei viel geringeren Magnetfeldern beobachtet werden, als bei Oszillationen die durch die Bulkladungsträger (mit sehr viel höheren effektiven Massen) verursacht werden, da der Abstand der Landau Niveaus auch proportional zum Inversen der effektiven Masse der Ladungsträger ist. Für ein zweidimensionales System schneidet ein Landau Niveau n die Fermienergie bei halbzahligen Werten, es gilt $(n + 1/2) \propto \frac{1}{B}$. Hier gilt für die Fermifläche $S_F = \frac{2\pi e B}{h} (n + \frac{1}{2})$.^[116] Im 2D Fall können aus den Shubnikov-de-Haas Oszillationen weitere physikalische Größen bestimmt werden. Die Fermifläche kann zur Bestimmung der 2D Ladungsträgerkonzentration verwendet werden und aus der temperaturabhängigen Dämpfung der Oszillationsamplitude lässt sich die effektive Zyklotronmasse der Ladungsträger berechnen. Aus der magnetischen (Dingle) Dämpfung kann die Mobilität der Ladungsträger bestimmt werden.^[61] In einem System mit zwei oder mehr Ladungsträgerarten mit verschiedenen effektiven Massen und/oder Mobilitäten, werden überlagerte Oszillationen mit unterschiedlichen Dämpfungen gemessen.

2.4.5 Weitere Transportphänomene

In topologischen Isolatoren können weitere Transportphänomene auftreten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet wurden und hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Dazu gehören Altshuler-Aronov-Spivak Oszillationen, der lineare Quantenmagnetowiderstand (basiert auf der Landau Quantisierung von Elektronen Energien) und die Messung von spinpolarisierten Strömen.

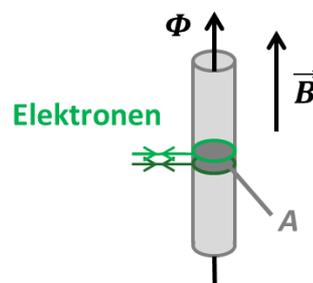


Abbildung 2.14: Altshuler-Aronov-Spivak Effekt mit einem magnetischen Fluss $\Phi = AB$ im parallelen Magnetfeld B durch die von den Elektronenbahnen eingeschlossene Querschnittsfläche A

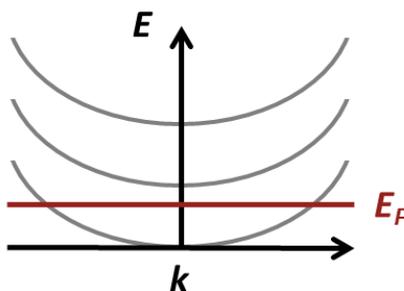


Abbildung 2.15: Landau Quantisierung im Quantenlimit: Elektronenenergiebänder (grau) in hohen senkrechten Magnetfeldern. Die dunkelrote Linie markiert die Fermienergie E_F .

Altshuler-Aronov-Spivak Oszillationen entstehen durch Quanteninterferenzeffekte ähnlich wie die schwache (Anti-)Lokalisierung nur in parallelen externen magnetischen Feldern. Elektronen, die in einer Richtung auf geschlossenen Pfaden um einen magnetischen Flussschlauch an Störstellen gestreut werden (hellgrün), interferieren mit Elektronen, die sich in entgegengesetzte Richtung auf diesem Pfad bewegen (zeitumgekehrt, dunkelgrün, siehe Abbildung 2.14).^[113] Der eingeschlossene Fluss ist wie beim Aharonov-Bohm-Effekt abhängig vom angelegten Magnetfeld. Hier ist die Periode halb so groß $\Delta B = h/eA$.^[113] In topologischen Isolator Nanodrähten kann dies für Elektronen beobachtet werden, deren Bahnen auf der Oberfläche lokalisiert sind.^[105,94]

Der lineare Quantenmagnetowiderstand kann bei hohen senkrechten Magnetfeldern und tiefen Temperaturen in topologischen Isolatoren beobachtet werden. Dieses Phänomen basiert auf dem Shubnikov-de-Haas Effekt und der Existenz von diskreten Landau Niveaus.^[120] Wenn die Elektronen das erste Landau Niveau erreicht haben und das zweite weit genug entfernt ist, kondensieren alle Elektronen im ersten Landau Niveau (siehe Abbildung 2.15). Das heißt, dass der elektrische Transport nur über das erste Landau Niveau stattfindet. Es werden keine Oszillationen mehr beobachtet und der elektrische Widerstand steigt mit steigendem Magnetfeld linear an.^[120]

Ein weiterer Effekt, der in einem zweidimensionalen System in senkrechten Magnetfeldern auftritt, ist der Quanten-Hall Effekt. Hierbei wird senkrecht zum Strom (und zum Magnetfeld) eine Spannung gemessen, die in Stufen ansteigt. Der dazugehörige Hall-Widerstand zeigt Plateaus, die bei ganzzahligen Bruchteilen von h/e^2 liegen. Die Ursache hierfür ist die Landau Quantisierung der Elektronenenergien (siehe Ka-

pitel 2.4.4).^[121]

Zur Untersuchung von spinpolarisierten Strömen werden neben Stromkontakten ferromagnetische Tunnelkontakte auf einen topologischen Isolator aufgebracht. Durch die Stromkontakte wird ein Strom eingepreßt, der eine Spinpolarisierung im topologischen Isolator erzeugt, welche über eine Spannung an den Tunnelkontakten gemessen werden kann. Wird ein hysteretisches Spin-Ventil-Signal gemessen, kann dies neben spinpolarisierten ARPES Messungen als Nachweis für die Kopplung des Spins an den Impuls der Ladungsträger verwendet werden.^[122–124]

2.4.6 Zylindrisches System

Die diskutierten Effekte und Modelle beschreiben meist ein planares bzw. rechteckiges System. In einem System mit einer gekrümmten metallischen Oberfläche, wie in zylindrischen Nanostäben, sind insbesondere in einer Magnetfeldkonfiguration senkrecht zur Oberfläche (und Stabachse) Abweichungen zu erwarten, während sich Transporteffekte, die in einer parallelen Magnetfeldkonfiguration auftreten, nur durch periodische Randbedingungen im Nullfeld von denen für rechteckige Nanodrähte unterscheiden.^[13] Steht das Magnetfeld senkrecht auf der gekrümmten Drahtoberfläche, sind signifikante Unterschiede zum planaren System zu erwarten. Diese sind abhängig von der Stärke des Magnetfeldes, der Krümmung und der Position auf dem Draht und führen zu einem modulierten Potential, das auf die Oberflächenelektronen wirkt und in verschiedenen möglichen verschiedenen Elektronenbahnen (und Energien) resultieren kann. In Abbildung 2.16 sind mögliche Elektronenbahnen auf einer zylindrisch gekrümmten Oberfläche dargestellt. Es werden vier verschiedene Arten von Elektronenbahnen unterschieden, die abhängig von Magnetfeldstärke und Drahtkrümmung auftreten können: Zyklotronbahnen (cyclotron orbits), langsame Randzustände (slow edge), umgekehrte Randzustände (reverse edge) und Randzustände (edge states).^[125,4] In der Theorie wird dieses Phänomen ausführlich für Kohlenstoffnanoröhren^[125–127] und metallische Zylinder^[128] diskutiert. Für zylindrische topologische Isolatoren wird ein ähnliches Verhalten erwartet. Erste Berechnungen hierzu werden von Shi *et al.* und Siu *et al.* vorgestellt.^[4,3] Shi *et al.* beschreiben erstmals die möglichen Energiezustände der Elektronen in Bi_2Se_3 Zylindern in transversalen Magnetfeldern. Auch hier können die vier oben erwähnten Fälle nachgewiesen

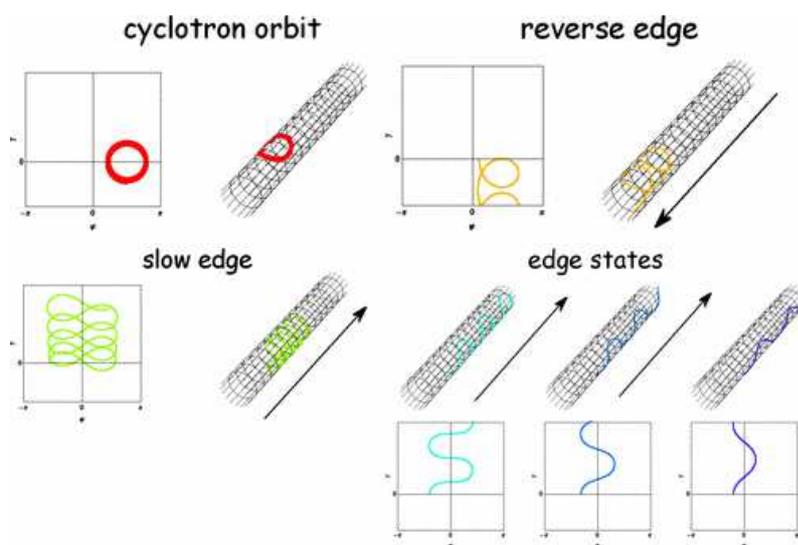


Abbildung 2.16: Elektronenbahnen auf einer zylindrisch gekrümmten Oberfläche im Magnetfeld, Nachgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von [S. Bellucci and P. Onorato, *Physical Review B*, 82, 205305, 2010] Copyright (2010) von der American Physical Society, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205305> (Referenz [125])

werden.^[4] Siu *et al.* betrachten zylindrische topologische Isolatoren, die senkrecht zur Zylinderachse magnetisiert sind, und zeigen eine Veränderung der Bandstruktur für kleine Elektronenwellenvektoren. Simulationen der Ladungsträger- und Spindichte bei hohen Magnetisierungen ergeben eine Konzentration der Ladungsträger und Spins an den Seiten des Zylinders, sodass hier Randkanäle entstehen.^[3] Der erste experimentelle Nachweis des Auftretens von eindimensionalen Randkanälen im 1D Limit in hohen Magnetfeldern wird im Rahmen dieser Arbeit erbracht.

2.5 Wechselwirkung zwischen Oberflächen- und Bulkzuständen

Der thermoelektrische Transport hängt eng mit den topologischen Isolator Transporteigenschaften zusammen. Während dies in Bulk-Materialien aufgrund des sehr kleinen Oberflächenanteils nicht beobachtbar ist, wirkt es sich mit kleiner werdenden Strukturen immer stärker aus. Je größer der Oberflächenanteil ist, desto stärker ist auch der Einfluss auf den thermoelektrischen Transport. Da Nanostäbe ein sehr großes Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis haben, ist hier auch der Einfluss der Oberflächenzustände groß. Dies verkompliziert die Steigerung der thermoelektrischen Effizienz durch Herunterskalieren, die ursprünglich die Motivation für Nanostrukturierung war. Theoretisch wird dieser Zusammenhang bisher in einigen Studien untersucht,^[13,1,129,130] experimentelle Arbeiten gibt es nur wenige.^[6,5,131] Gooth *et al.* präsentierten ein Modell, das Oberflächen- und Bulkkanal als unabhängig betrachtet. Für die Berechnungen wurde die semi-klassische Boltzmann Gleichung in Relaxationszeitnäherung in Kombination mit einem Zweikanalmodell verwendet. Mit diesem Modell zeigt sich, dass thermoelektrischen Eigenschaften stark von der Geometrie beziehungsweise der Größe der Strukturen abhängt, da der Einfluss des Oberflächenkanals auf den gesamten Transport mit steigendem Oberflächen-zu-Volumen Anteil (also für kleinere Strukturen) steigt.^[13] In Abbildung 2.17 sind die thermoelektrische Transportkoeffizienten von topologischen Isolator Nanodrähten aus Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 und Bi_2Se_3 in Abhängigkeit von der Position der Fermienergie relativ zum Bulk Valenzband für verschiedene Durchmesser aufgetragen. Hierbei wurde berücksichtigt, dass der Dirac Cone in zylindrischen Drähten eine kleine Lücke aufweist, die aus den periodischen Randbedingungen resultiert.^[13] Die thermoelektrischen Eigenschaften hängen stark von dem Durchmesser und der Position der Fermienergie ab. Die thermoelektrische Effizienz ist (bei optimierter Bulk Ladungsträgerkonzentration) für Durchmesser, die kleiner als $10\ \mu\text{m}$ sind, fast immer stark reduziert. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Bulkkanal und der Oberflächenkanal bei verschiedenen Fermienergien optimale ZT Werte erreichen. Eine Verbesserung des ZT in Sb_2Te_3 und Bi_2Se_3 im Vergleich zum Bulk Material durch Nanostrukturierung ist nur für streng definierte Fermienergien und sehr kleine

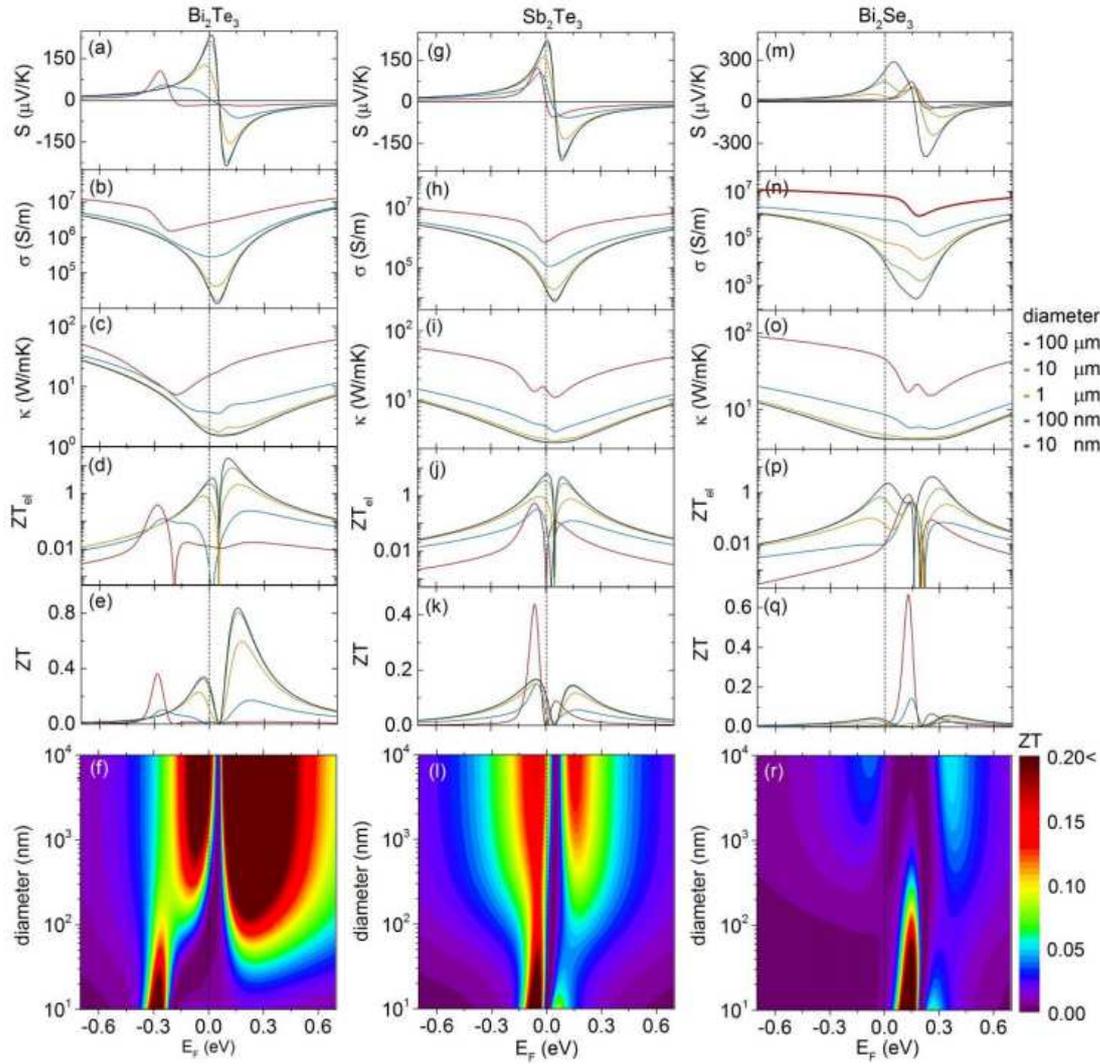


Abbildung 2.17: Durchmesserabhängige thermoelektrische Transportkoeffizienten von topologischen Isolator Nanodrähten aus Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 und Bi_2Se_3 . (a), (g), (m) Seebeck Koeffizient S ; (b), (h), (n) elektrische Leitfähigkeit σ ; (c), (i), (o) thermische Leitfähigkeit κ ; (d), (j), (p) elektronische thermoelektrische Gütezahl ZT_{el} und (e), (k), (q) thermoelektrische Gütezahl mit Phononbeitrag ZT bei 300 K in Abhängigkeit von der Position der Fermienergie relativ zum Bulk Valenzband ($E_F = 0$ eV). (f), (l), (r) ZT ist als Funktion des Durchmessers und des Fermi Niveaus E_F in einer 2D Grafik geplottet. Wenn der Nanodrahtdurchmesser reduziert wird, verursacht das konkurrierende Verhalten von Oberflächenzuständen und Bulk-Kanal eine signifikante Veränderung der Energieabhängigkeit jedes einzelnen Transportkoeffizienten, da Nanodraht Bulk und Oberfläche verschiedene Fermi Niveau Abhängigkeiten haben und mit kleiner werdendem Drahtdurchmesser der thermoelektrische Transport vermehrt durch die Oberflächenzustände dominiert wird. Dies ist eine einfache Konsequenz aus dem steigenden Oberflächen zu Volumen Anteil. Entnommen aus Referenz [132]

Durchmesser möglich, während in Bi_2Te_3 Nanostrukturen der Oberflächenanteil den ZT für alle Fermienergien verringert.^[13] In einem Durchmesserbereich, der kleiner als 10 nm ist, müssen weitere Effekte berücksichtigt werden, die den ZT beeinflussen

beziehungsweise erhöhen können. Zum einen hybridisieren hier die Oberflächenzustände,^[133,134] zum anderen fangen Quantenconfinementeffekte vom Bulk an, eine Rolle zu spielen.^[77,10,90,135]

3 Materialoptimierung und Methoden

In diesem Kapitel werden die Optimierung der verwendeten, elektrochemisch abgetrennten Materialien über die Synthese von Dünnschichten sowie die verwendeten Synthese- und Charakterisierungsmethoden für Nanostäbe vorgestellt. Zur Konstruktion von elektrischen Bauelementen wie Thermoelementen werden p- und n-leitende Materialien benötigt, daher werden p-leitendes $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und n-leitendes $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ optimiert. Im Folgenden sollen nun zunächst die Synthese und physikalische Untersuchung der Dünnschichten vorgestellt werden.

3.1 Optimierung des Materialsystems

Die Materialoptimierung und Charakterisierung von ternären Bi_2Te_3 -basierten Dünnschichten stellen den Ausgangspunkt zur Synthese von ternären Nanodrähten mit einer hohen Materialqualität dar. Grundlagen hierfür sind vorangegangene Arbeiten zur Syntheseoptimierung von binärem Sb_2Te_3 .^[136] Die Methode wird über die Synthese von Dünnschichten optimiert, da die elektrochemische Abscheidung (beziehungsweise die Kontrolle der Abscheidungsparameter) in Membranen weitaus komplizierter ist als auf flachen Substraten. Hinzu kommt, dass es aufgrund ihrer Größe sehr viel aufwändiger ist, Nanodrähte zu charakterisieren und so die Materialqualität zu optimieren.

3.1.1 Optimierung der Synthese

Eine der weit verbreitetsten Methoden zur Synthese von Dünnschichten und Nanodrähten ist die elektrochemische Abscheidung. Dünnschichten werden auf flachen, leitenden

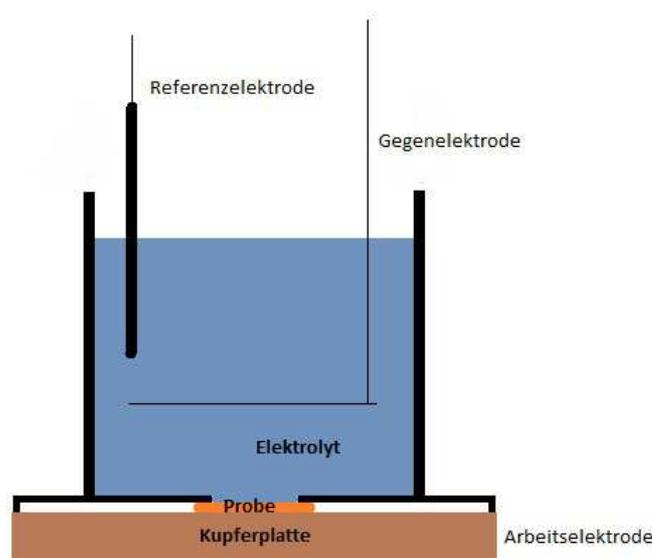


Abbildung 3.1: Aufbau der Abscheidenzelle mit einer Drei-Elektrodenkonfiguration

Substraten abgeschieden. Zur Herstellung der Dünnschichten in dieser Arbeit werden Siliziumsubstrate verwendet, auf die eine 20 nm Chromhaftsicht und eine 20 nm Goldschicht als Elektrode gesputtert wurden. In Abbildung 3.1 ist der Aufbau für die elektrochemische Abscheidung der thermoelektrischen Materialien dargestellt. Es wird eine Drei-Elektroden-Anordnung mit einem Platin-Netz als Gegenelektrode und einer stromlos betriebenen, inerten Ag/AgCl-Elektrode (KCl (sat'd)) als Referenzelektrode verwendet. Die Spannung wird mit einem *BioLogic VSP* Potentiostat gegen die Referenzelektrode angelegt, sodass reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können, während der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen wird. Um eine möglichst hohe Materialqualität zu erreichen, wurde das Elektrolyt mit einem Magnetrührer mit wenigen Umdrehungen pro Minute durchmischt und eine gepulste Abscheidemethode mit Pulsen im Millisekundenbereich gewählt, mit der bereits für Sb_2Te_3 Dünnschichten eine Qualitätssteigerung, insbesondere eine Verbesserung der Morphologie und Kristallstruktur, nachgewiesen werden konnte.^[136] Es wird hierbei für 10 ms das Abscheidopotential angelegt (on-Zeit), gefolgt von 50 ms mit dem Standardpotential der Lösung (off-Zeit), bei dem kein Strom fließt. Dieses Verhältnis von on- zu off-Zeit hat bereits in früheren Arbeiten die besten Resultate erzielt:^[136,50,32] Gepulst abgeschiedene Proben sind kompakter und weisen

Tabelle 3.1: Syntheseparameter für die Dünnschichtabscheidung (Elektrolyt, Methode und Abscheidepotentialbereich (on-Zeit))

Material	Elektrolyt	Methode	Potentialbereich
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$	0,007 mol L ⁻¹ TeO ₂ 0,002 mol L ⁻¹ Bi(NO ₃) ₃ 1 mol L ⁻¹ Salpetersäure 0,006 mol L ⁻¹ Sb ₂ O ₃ 0,9 mol L ⁻¹ Weinsäure	gepulst (10 ms:50 ms)	-0,40 V bis -0,16 V
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ 5 % < Selen > 15 %	0,01 mol L ⁻¹ TeO ₂ 0,01 mol L ⁻¹ Bi(NO ₃) ₃ 1 mol L ⁻¹ Salpetersäure 0,0011 mol L ⁻¹ SeO ₂	gepulst (10 ms:50 ms)	-0,21 V bis -0,09 V
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Selen < 5 %	0,005 mol L ⁻¹ TeO ₂ 0,009 mol L ⁻¹ Bi(NO ₃) ₃ 1 mol L ⁻¹ Salpetersäure 0,00013 mol L ⁻¹ SeO ₂	gepulst (10 ms:50 ms)	-0,28 V bis -0,10 V

eine homogenere Dicke sowie eine glattere Oberfläche auf.

Für die elektrochemische Abscheidung von p-leitenden $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Dünnschichten und n-leitenden $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten mit einem Selenanteil zwischen 5 % und 15 % wurde für jede Verbindung zunächst ein Elektrolyt entwickelt. Über die Zusammensetzung des Elektrolyts wird die Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials grob eingestellt. Hierfür wurden jeweils Elektrolyte mit verschiedenen Konzentrationen von 0,005 mol L⁻¹ bis 0,012 mol L⁻¹ TeO₂, 0,00075 mol L⁻¹ bis 0,0075 mol L⁻¹ Bi(NO₃)₃ + 5H₂O und 0,0034 mol L⁻¹ bis 0,0075 mol L⁻¹ Sb₂O₃ für $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ beziehungsweise für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ 0,0096 mol L⁻¹ bis 0,0103 mol L⁻¹ TeO₂, einer festen Konzentration von 0,01 mol L⁻¹ Bi(NO₃)₃ + 5H₂O und 0,001 mol L⁻¹ bis 0,0015 mol L⁻¹ SeO₂ hergestellt und die Komposition der abgeschiedenen Dünnschichten am Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Die Syntheseparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst dargestellt. Eine Herausforderung für die Synthese der $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -basierten Materialien ist die Löslichkeit des Antimonoxids, da dieses in Wasser nicht löslich ist. Durch die Zugabe eines Komplexbildners (Weinsäure) zum Elektrolyt kann eine homogene Elektrolytlösung hergestellt werden. Eine Feinabstimmung der Zusammensetzung der Dünnschichten erfolgt dann über das in den 10 ms on-Zeit angelegte Abscheidepotential.

$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten mit einem Selenanteil von unter 5 % werden als weite-

res Materialsystem hergestellt, da die Eigenschaften von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -basierten Materialien vom Selenanteil abhängen. Die Zusammensetzung der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten aus dem oben diskutierten Elektrolyt ist über das Abscheidopotential kaum steuerbar, daher muss für die Synthese von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten mit geringem Selenanteil zunächst das Elektrolyt optimiert werden. Hierfür wurden verschiedene Elektrolyte mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt, wobei der TeO_2 -Anteil im Elektrolyt von $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ bis $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ variiert wurde, der $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ -Anteil von $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$ bis $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ und der SeO_2 -Anteil von $0,00013 \text{ mol L}^{-1}$ bis $0,0011 \text{ mol L}^{-1}$. Für die Elektrolyte wurden jeweils Probenreihen mit drei bis zehn Dünnschichten in einem Potentialbereich von $-0,10 \text{ V}$ bis $-0,28 \text{ V}$ mittels gepulster Abscheidung hergestellt und deren Zusammensetzung untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden letztendlich drei verschiedene, optimierte Elektrolyte verwendet. Zur Herstellung von p-leitendem $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ wurde ein Elektrolyt mit $0,007 \text{ mol L}^{-1}$ TeO_2 und $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ in 1 mol L^{-1} Salpetersäure und parallel eine Lösung mit $0,006 \text{ mol L}^{-1}$ Sb_2O_3 in $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ Weinsäure erstellt und vermischt. Die exakte Konzentration wurde mit destilliertem Wasser angepasst. Dieses Elektrolyt wurde für die Synthese von stöchiometrischen Dünnschichten mit einer Zusammensetzung von $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_3$ optimiert.^[137] In Abbildung 3.2 ist ein Cyclovoltammogramm des Elektrolyts dargestellt. Es wird der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (die gegen die Referenzelektrode gemessen wird) aufgetragen. Dies ist eine Methode, um ein Elektrolyt elektrochemisch zu untersuchen. Negative Ströme zeigen hierbei eine Reduktion an (bei den hier beschriebenen Elektrolyten wird Material abgeschieden) und positive Ströme eine Oxidation (hier wird Material abgetragen). An Minima/Maxima im Stromverlauf können daher Abscheidopotentiale (beziehungsweise Oxidierungspotentiale) abgelesen werden. Gibt es mehrere Minima/Maxima, weist dies auf mehrere Reaktionsstufen hin (und damit Abscheidopotentiale für verschiedene chemische Verbindungen). Das Potential, an dem die Stromkurve sich selbst schneidet (blauer Pfeil), definiert das Standardpotential der Elektrolytlösung (off-Potential). Es muss beachtet werden, dass bei hohen negativen Potentialen die Lösung reduziert (Wasserstoffentwicklung) und bei hohen positiven Potentialen die

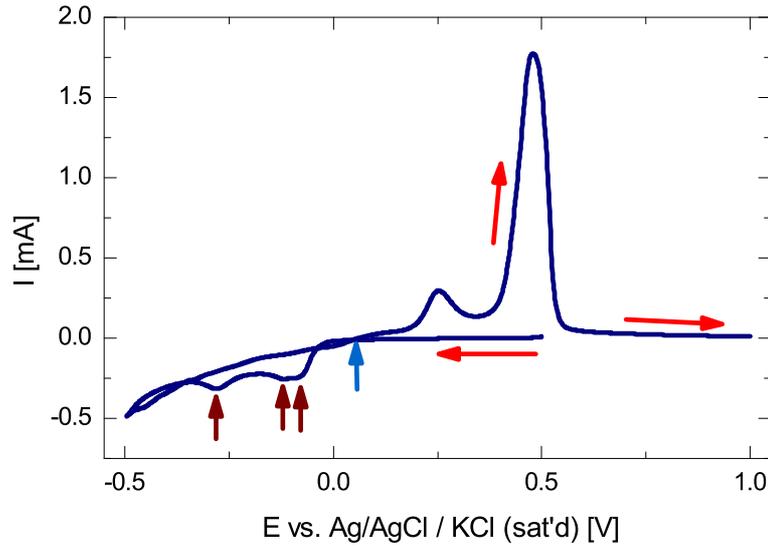
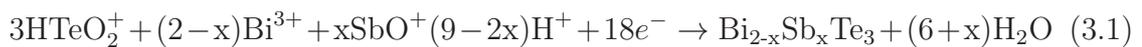


Abbildung 3.2: Cyclovoltammogramm einer $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Lösung. Der Startpunkt liegt bei 0,5 V, die Sweeprichtung ist durch rote Pfeile markiert. Dunkelrote Pfeile weisen auf Reduktionsminima hin.

Lösung oxidiert wird (Sauerstoffentwicklung). Beide Effekte führen zu einer irreversiblen Veränderung des Elektrolyts. In Abbildung 3.2 sind drei Minima erkennbar (markiert mit Pfeilen). $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ wird um das Minimum bei einem Potential von ca. -0,28 V stöchiometrisch abgeschieden.^[138] Hierbei findet die folgende chemische Reaktion statt:



Auch bei geringeren negativen Potentialen kann Material mit anderen Zusammensetzungen aus dem Elektrolyt abgeschieden werden (erkennbar an den Minima im Cyclovoltammogramm, die ebenfalls mit Pfeilen markiert sind).^[139] Für die Optimierung der Dünnschichtabscheidung in der Dreielektrodenzelle wurden Abscheidopotentiale von -0,4 V bis -0,16 V für jeweils einige Stunden untersucht.

Das Elektrolyt für die Abscheidung von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit einem Selenanteil zwischen 5 und 15 % enthält $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ TeO}_2$ und $0,0011 \text{ mol L}^{-1} \text{ SeO}_2$ in 1 mol L^{-1} Salpetersäure. Auch dieses Elektrolyt wurde für stöchiometrische Dünnschichten optimiert^[137] Ein Cyclovoltammogramm des Elektrolyts ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Hier gibt es zwei mögliche Abscheidemechanismen:

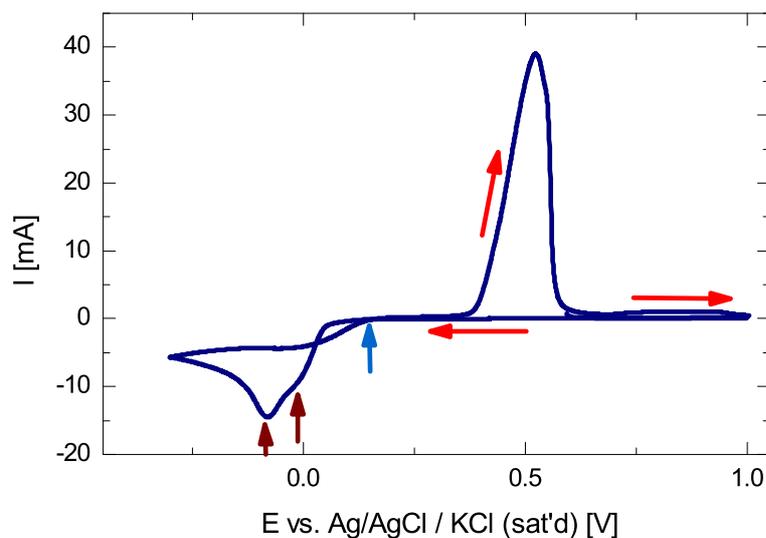
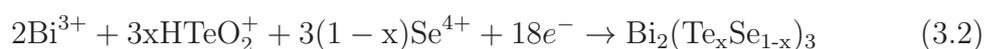


Abbildung 3.3: Cyclovoltammogramm einer $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Lösung. Der Startpunkt liegt bei 0,6 V, die Sweeprichtung ist durch rote Pfeile markiert. Dunkelrote Pfeile weisen auf Reduktionsminima hin.

Eine Unterpotentialabscheidung ab einem angelegten Potential von ca. -0,05 V und eine Überpotentialabscheidung bei negativeren Potentialen als ca. -0,22 V.^[140] Die Dünnschichten wurden mit Abscheidepotentialen in einem Potentialbereich von -0,21 V bis -0,09 V für jeweils einige Stunden hergestellt. Hier finden die folgenden chemischen Reaktionen statt:



Das optimierte Elektrolyt für die Abscheidung von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit einem Selenanteil kleiner als 5 % enthält $0,009 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, $0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ TeO}_2$ und $0,00013 \text{ mol L}^{-1} \text{ SeO}_2$ in 1 mol L^{-1} Salpetersäure. Hier war die größte Herausforderung, den Bismutanteil der synthetisierten Dünnschichten, der im Idealfall bei 40 % liegt, zu optimieren. Alle Syntheseparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Qualität der Dünnschichtproben wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Die Zusammensetzung der $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit einem Selenanteil zwischen 5 % und 15 % Proben wurde am REM mit EDX bestimmt und von Klaus G. Reinsberg mit optischer Emissionsspektrometrie mittels eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) gegengeprüft. So kann der Fehler der Messung

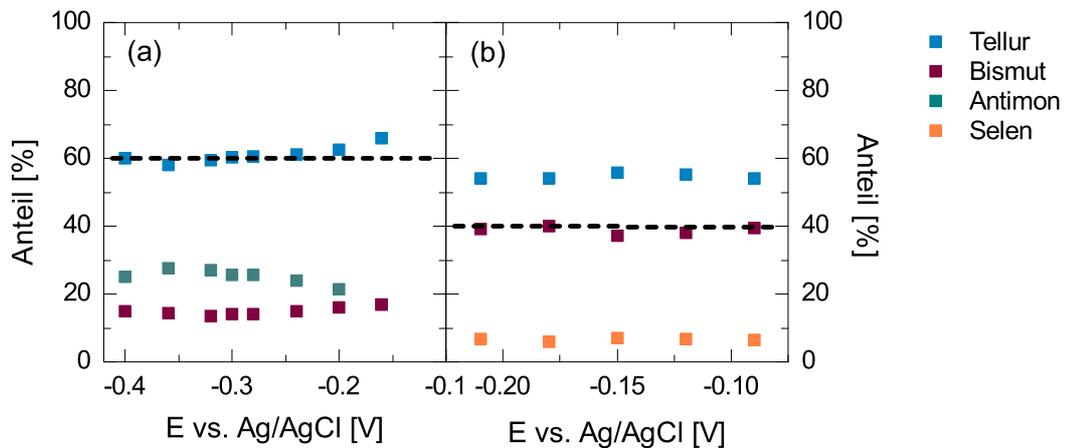


Abbildung 3.4: Zusammensetzung der abgeschiedenen Dünnschichten in Abhängigkeit von dem angelegten Abscheidepotential während der on-Zeit von (a) $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und (b) $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

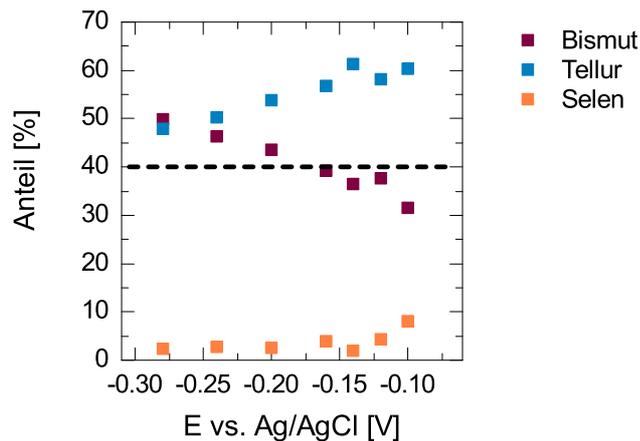


Abbildung 3.5: Zusammensetzungen von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten als Funktion des Abscheidepotentials für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit geringem Selenanteil

auf 0,1% bis maximal 2% (absolut) minimiert werden. In Abbildung 3.4 ist die Zusammensetzung der aus den optimierten Elektrolyten abgeschiedenen Dünnschichten in Abhängigkeit von dem angelegten Abscheidepotential von (a) $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und (b) $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ dargestellt. Die Zusammensetzung ändert sich für beide Verbindungen nur wenig mit dem Abscheidepotential, daher ist es wichtig, mit einem optimierten Elektrolyt zu arbeiten. Für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ist in dem gesamten Potentialbereich fast keine Änderung erkennbar. Die optimale Zusammensetzung für die $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Dünnschichten kann in einem Potentialbereich von -0,33 V bis -0,4 V

erzielt werden. Die Abscheideraten betragen ca. $5 \mu\text{m h}^{-1}$ für $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $2,8 \mu\text{m h}^{-1}$ für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$. Die geringere Abscheiderate bei $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ kann durch die geringeren Abscheidopotentiale und die geringere Ionenkonzentration im Elektrolyt, die den Stromfluss begrenzt, erklärt werden.^[137]

In Abbildung 3.5 sind die Zusammensetzungen von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten (10 ms : 50 ms) als Funktion vom Abscheidopotential dargestellt, die am REM mit EDX untersucht wurden. Für dieses Elektrolyt zeigt die Zusammensetzung eine stärkere Abhängigkeit vom angelegten Abscheidopotential. Der Telluranteil sinkt über den Bereich von ca. 58 % bei -0,1 V auf ca. 48 % bei -0,28 V, der Bismutanteil steigt von ca. 33 % auf 52 %. Der Selenanteil ist über große Bereiche konstant bei ca. 3 % und steigt lediglich bei geringen negativen Potentialen etwas an. Somit lässt sich für dieses Elektrolyt die Zusammensetzung der synthetisierten Dünnschichten über einen vergleichsweise großen Bereich einstellen.

3.1.2 Struktur und Morphologie der Dünnschichten

Die Morphologie der Proben wurde am REM untersucht. Die abgeschiedenen Dünnschichten weisen die für elektrochemisch abgeschiedenes Bi_2Te_3 typische, nadelähnliche Struktur und homogene Schichtdicken von bis zu $200 \mu\text{m}$ auf (siehe Abbildung 3.6 für

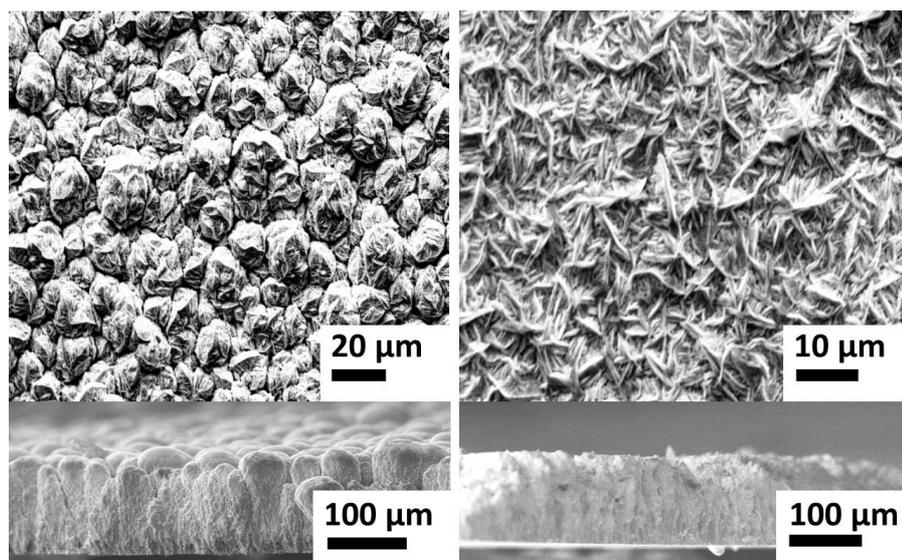


Abbildung 3.6: REM-Bilder von den Oberflächen und Bruchkanten von gepulst abgeschiedenem $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ (rechts) und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ (links)

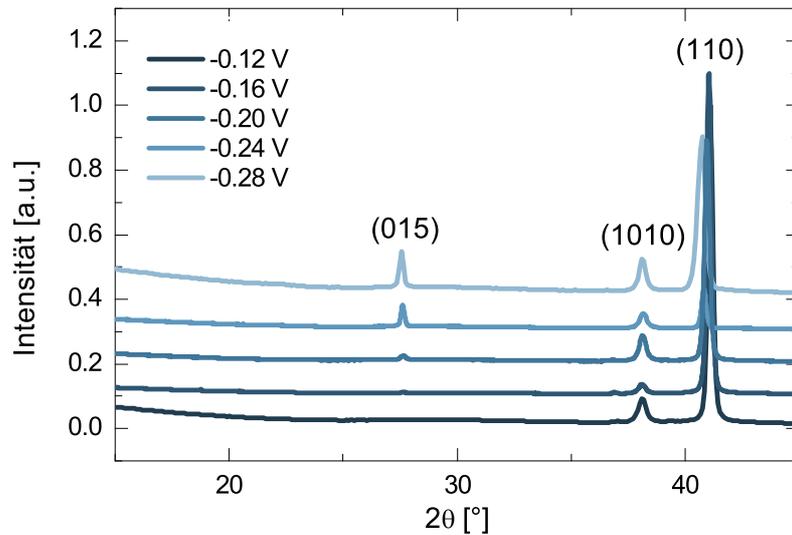


Abbildung 3.7: XRD Spektren für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten (mit geringem Selenanteil) in einem 2θ -Bereich von 15° bis 45° für verschiedene Abscheidepotentiale zwischen $-0,12\text{ V}$ und $-0,28\text{ V}$

REM-Bilder der Oberflächen und Bruchkanten). Die Oberflächen der Filme sind homogen und weisen im Vergleich zu Proben, die mit einem konstanten Abscheidepotential hergestellt wurden, eine geringe Oberflächenrauigkeit auf.

Röntgendiffraktometrie (XRD) Untersuchungen wurden an den $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ (mit höherem Selenanteil) Dünnschichten am Stoe Stadi P Diffraktometer (in Stoe, Darmstadt, Deutschland, von C. Schumacher) durchgeführt, um die Kristallstruktur zu untersuchen. Sie zeigen für beide Materialsysteme gut ausgeprägte Peaks, für $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Dünnschichten in (015) und (110) Richtung, die charakteristisch für dieses Material sind, und für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ in (015), (012) und (110) Richtung (siehe Referenz [137]). Dies weist auf eine kristalline Struktur der Materialien hin.

Die Kristallstruktur der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten (mit geringem Selenanteil) wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) mit dem X'Pert Pro Diffraktometer von *PANalytical* mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (mit einer Wellenlänge von $1,5406\text{ \AA}$) bei Raumtemperatur in einem 2θ -Bereich von 15° bis 45° untersucht. In Abbildung 3.7 sind Diffraktogramme für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten mit geringem Selenanteil, die mit verschiedenen Abscheidepotentialen hergestellt wurden, dargestellt. Bei geringeren negativen Abscheidepotentialen tritt ein ausgeprägter Peak bei ca. 41° auf und ein

etwas schwächerer bei ca. 38° , welche der (110) beziehungsweise (1010) Richtung entsprechen. Bei höher werdenden negativen Potentialen bildet sich ein weiterer Peak bei ca. 28° heraus, der der (015) Richtung entspricht. Alle drei Richtungen sind typisch für diese Materialien,^[137] wobei der später auftretende Peak in Kombination mit der Änderung der Zusammensetzung zu einem bismutreichen Material ein Hinweis auf eine möglicherweise zusätzlich auftretende Phase ist. Die Peaks sind gut ausgeprägt und deuten auf eine gut definierte Kristallstruktur hin. Dies kann auf die optimierte gepulste Abscheidemethode zurückgeführt werden.

3.1.3 Thermoelektrische Charakterisierung der Proben

Eine wichtige thermoelektrische Transporteigenschaft, die Auskunft über die Materialqualität gibt und die Leistung der Materialien stark beeinflusst, ist der Seebeck Koeffizient. Daher wurde insbesondere dieser Wert bei der Optimierung der Materialien betrachtet. Die Seebeck Koeffizienten der Dünnschichtproben wurden mit einer Potential Seebeck Mikrosonde (PSM) von *Panco* vermessen, durch die in der Fläche (parallel) und senkrecht zur Oberfläche der Dünnschichten ein Temperaturgradient von ca. 3 K zwischen Substrat und Seebecksonde angelegt werden und die Thermospannung gemessen werden kann. Die Messung wird mehrfach wiederholt und so ein mittlerer Seebeck Koeffizient der Probe mit einem Fehler von unter 6 % bestimmt.

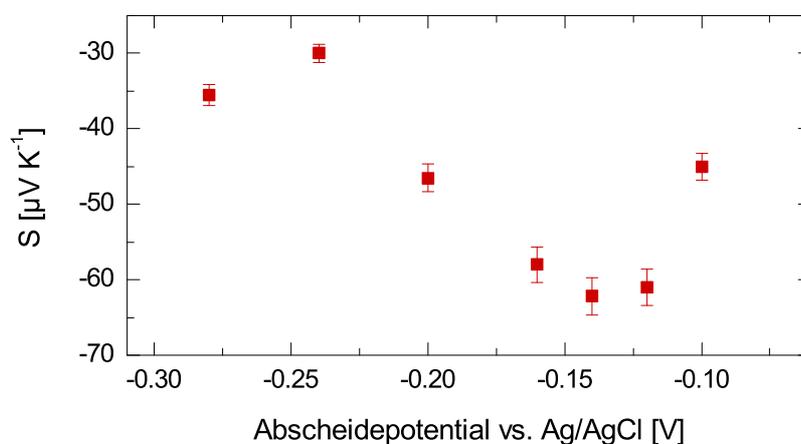


Abbildung 3.8: Seebeck Koeffizienten von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten als Funktion des Abscheidematerials für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit geringem Selenanteil

Tabelle 3.2: Ladungsträgerkonzentrationen n in mit einem Potential E abgeschiedenen $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten (vor dem Tempern, nach dem Tempern in Heliumatmosphäre (He) und nach dem Tempern in Telluratmosphäre (Te))

	E [V]	n [10^{20} cm^{-3}]	n_{He} [10^{20} cm^{-3}]	n_{Te} [10^{20} cm^{-3}]
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$				
	-0,36	1,5	1,5	0,7
He	-0,30	1,6	1,35	0,64
Te	-0,20	2,1	2,0	1,0
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$				
	-0,21	2,6	2,1	1,9
He	-0,15	3,0	2,2	1,8
Te	-0,36	3,3	2,3	1,9

Messungen in der Filmebene und senkrecht dazu unterscheiden sich nur geringfügig (im Bereich des Standardfehlers von 6 % und geringer). Auch der Einfluss des Substrats ist vernachlässigbar klein. Bei der Betrachtung der Seebeck Koeffizienten in Abbildung 3.8 fällt auf, dass diese ebenfalls eine starke Abhängigkeit vom Abscheidopotential aufweisen. Für einen optimalen Bismutanteil von ca. 40 % bei -0,12 V bis -0,16 V werden maximale Seebeck Koeffizienten von ca. $-60 \mu\text{V K}^{-1}$ erzielt. Bei einem geringeren Bismutanteil bei geringeren Abscheidopotentialen beziehungsweise einem höheren Bismutanteil bei höheren Potentialen sind die Seebeck Werte deutlich geringer. Dies zeigt wiederum, wie stark die Werte von der Zusammensetzung des Materials, insbesondere von dem 2:3 Verhältnis von Bismut zu Tellur/Selen, abhängen.

Einige mit verschiedenen Potentialen abgeschiedene Materialien wurden in Heliumatmosphäre bei bis zu 600 K getempert, um Kristalldefekte auszuheilen und die Materialqualität zu optimieren. Für die weitere Materialcharakterisierung wurden nun neben der Zusammensetzung, Morphologie und Kristallstruktur der Dünnschichten auch die elektrischen Transporteigenschaften untersucht. Hierfür wurde die elektrische Leitfähigkeit der Proben von C. Schumacher von der Universität Hamburg mit der Van-der-Pauw-Methode vermessen und Ladungsträgerkonzentrationen sowie Mobilitäten über zusätzliche Messungen in Hall-Konfiguration untersucht. Genauere Angaben zu den Charakterisierungsmethoden, insbesondere auch zur Messung weiterer Transportparameter für Dünnschichten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden, können in den Referenzen [137] und [141] gefunden werden. Vor

Tabelle 3.3: Mobilitäten μ in mit einem Potential E abgeschiedenen $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten (vor dem Tempern, nach dem Tempern in Heliumatmosphäre (He) und nach dem Tempern in Telluratmosphäre (Te))

	E [V]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	μ_{He} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	μ_{Te} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$				
	-0,36	23,3	25,2	34,9
He	-0,30	21,4	26,2	28,1
Te	-0,20	17,3	22,0	30,0
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$				
	-0,21	16,4	19,8	21,3
He	-0,15	15,2	18,7	20,5
Te	-0,36	14,2	19,7	21,9

und nach dem Tempern wurden die Ladungsträgerkonzentration (n, p), Mobilität (μ) und elektrische Leitfähigkeit der Proben untersucht. In den Tabellen 3.2 und 3.3 sind Übersichten über die Werte für $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ dargestellt. In beiden Materialien wird die Ladungsträgerkonzentration nach dem Heliumtempern geringer und die Mobilität der Ladungsträger größer. Dies lässt auf ein Ausheilen von Kristalldefekten schließen. Im Vergleich haben unbehandelte $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten eine höhere Ladungsträgerkonzentration als $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Dünnschichten, wobei die Ladungsträgerkonzentration in $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sich aber deutlich stärker verringert. Während des Temperprozesses werden bevorzugt stöchiometrische Phasen gebildet oder Materialien verdampft. Insbesondere Selen und Tellur können leicht verdampfen, da sie einen hohen Dampfdruck haben. Dies führt zusätzlich zu einer signifikanten Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration. Durch das Ausheilen der Kristalldefekte in Kombination mit einem bei höheren Temperaturen auftretenden Kristallwachstum wird die Anzahl der Korngrenzen und Störstellen im Kristall verringert.^[137] Dies führt zu weniger Streuprozessen und damit zu einer höheren Mobilität im Bulk, wie es für beide Materialien beobachtet werden kann. Die Veränderungen in der Ladungsträgerkonzentration und Mobilität spiegeln in der Leitfähigkeit der Proben deutlich wieder (siehe Abbildung 3.9). Die elektrische Leitfähigkeit der in Helium getemperten p-leitenden $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Dünnschichten ist um 10 % erhöht. Dieses Ergebnis liefert mit früheren Arbeiten zu binärem Sb_2Te_3 übereinstimmende Ergebnisse.^[136] Für n-leitende $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten ist die elektrische Leitfähigkeit nach dem Heliumtempern etwa um 10 % verringert. Dies kann mit Änderungen

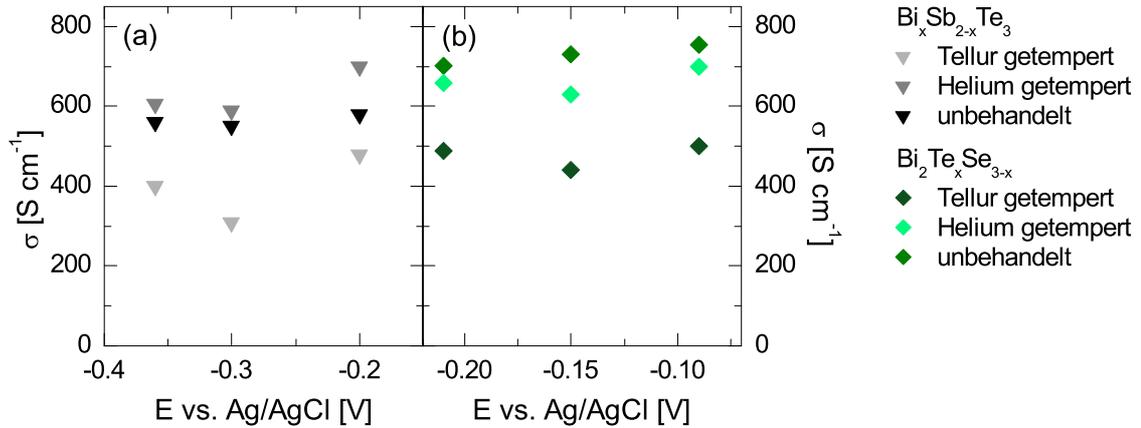


Abbildung 3.9: Elektrische Leitfähigkeit von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten für unbehandelte, weniger als eine Stunde in Heliumatmosphäre getemperte und 60 Stunden in Telluratmosphäre getemperte Dünnschichten als Funktion des Abscheidepotentials für (a) $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und (b) $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

in der Ladungsträgerkonzentration beziehungsweise Mobilität erklärt werden, da die elektrische Leitfähigkeit linear von beidem abhängt (es gilt $\sigma = n\mu e$), wobei n und μ durch das Tempern ein gegensätzliches Verhalten zeigen.

In Abbildung 3.10 sind die Seebeck Koeffizienten als Funktion von der Zusammensetzung für $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ dargestellt. Für unbehandelte $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Dünnschichten wurden Seebeck Koeffizienten von bis zu $+150 \mu\text{V K}^{-1}$ und damit Powerfaktoren von bis zu $1100 \mu\text{W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ erreicht, für die $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten Seebeck Koeffizienten von bis zu $-100 \mu\text{V K}^{-1}$ und Powerfaktoren von bis zu $700 \mu\text{W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen sind die Seebeck Koeffizienten für die $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten mit etwas geringerem Selenanteil kleiner (vergleiche Abbildung 3.8). Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch den geringen Selenanteil die thermoelektrischen Eigenschaften eher vergleichbar zu denen von Bi_2Te_3 sind, das elektrochemisch abgeschieden einen geringeren Seebeck Koeffizienten hat.^[142,143] Nach dem Tempern ist ein signifikanter Anstieg der Seebeck Koeffizienten erkennbar. In Abbildung 3.10 (a) und (b) ist außerdem erkennbar, dass sich bei Helium getemperten Proben die Zusammensetzung leicht ändert: In $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ verringert sich der Telluranteil für alle Proben etwas, in $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ steigt der Bismutanteil für alle Proben. Dies kann durch das Ausdampfen von Tellur und Selen

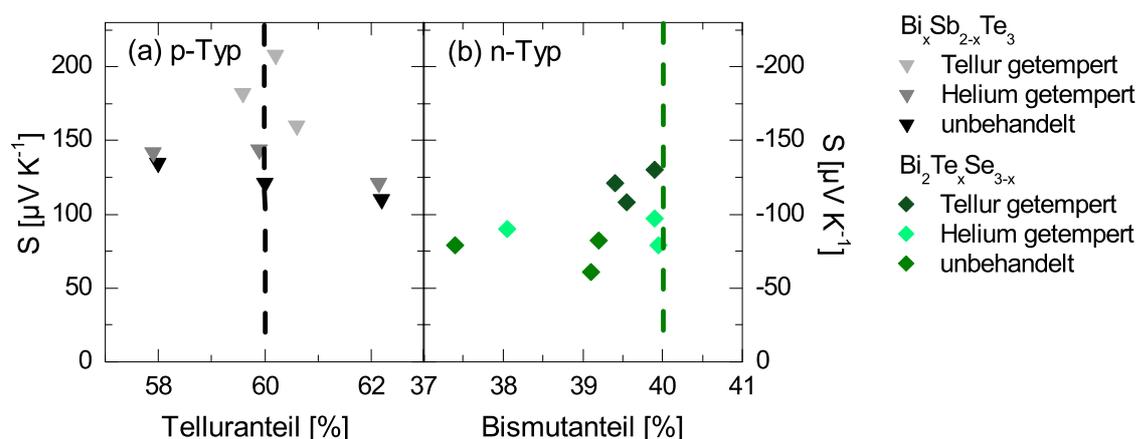


Abbildung 3.10: Seebeck Koeffizienten von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten für unbehandelte, weniger als eine Stunde in Heliumatmosphäre getemperte und 60 Stunden in Telluratmosphäre getemperte Proben als Funktion der Zusammensetzung für (a) $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und (b) $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$. Der optimale Tellur- beziehungsweise Bismutanteil ist mit einer schwarzen beziehungsweise grünen gestrichelten Linie markiert

während des Temperns erklärt werden. Da die Proben nur für kurze Zeit in Helium getempert wurden, bleibt die Zusammensetzung annähernd stöchiometrisch. Ein längerer Temperprozess würde zu weiterem Ausdampfen der Materialien und damit zu einer Verringerung der Seebeck Koeffizienten führen. Für kurze Temperprozesse in Heliumatmosphäre kann somit eine Verbesserung der thermoelektrischen Leistung durch eine Optimierung der Struktur der Proben erzielt werden, aber nicht zwangsläufig eine Verbesserung der Zusammensetzung.

3.1.4 Tempern in Telluratmosphäre

Um nicht nur die Kristallinität, sondern auch die Zusammensetzung und damit die thermoelektrischen Eigenschaften weiter zu optimieren,^[144] werden die Dünnschichten in Telluratmosphäre getempert.^[137,136,145] In Bi_2Te_3 -ähnlichen Materialien mit Tellurüberschuss geht dieser unter Gleichgewichtsbedingungen in die Gasphase über und es wird ein stöchiometrisches Material geformt. In Materialien mit Bismutüberschuss reagiert dieser mit dem Tellur aus der Gasphase und formt wiederum eine stöchiometrische Verbindung. Hierdurch kann fast die perfekte Stöchiometrie erzielt werden. Die ablaufenden Prozesse sind für Bi_2Te_3 in Referenz [146] genauer erklärt. Dies kann auf die ternären Verbindungen (insbesondere $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$) übertragen



Abbildung 3.11: Aufbau für das Tempern in Telluratmosphäre

werden, da in diesen Materialien insbesondere das Verhältnis von Bismut und/oder Antimon zu Tellur und/oder Selen den thermoelektrischen Transport beeinflusst. Dieses Verhältnis ist im optimalen Fall 2:3. Um die Komposition der Dünnschichten und die thermoelektrischen Eigenschaften weiter zu verbessern, wurden einige Proben in Telluratmosphäre getempert. In Abbildung 3.11 ist schematisch der Aufbau zum Tempern von Nanostab- und Dünnschichtproben dargestellt. In einer Glasröhre, die sich wiederum in einer größeren Quarzglasröhre befindet, befinden sich Tellurpulver und die Probe. Dieses System wird bis zu einem Druck von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuiert und in einem Ofen für 60 h auf 525 K geheizt, sodass Gleichgewichtsbedingungen herrschen.

Für das Tempern in Telluratmosphäre wurden Teilstücke der Proben verwendet, die auch in Helium und ungetempert untersucht wurden. Für die Ladungsträgerkonzentration und Mobilitäten in beiden Materialien werden die gleichen Prozesse wie nach dem Heliumtempert beobachtet (siehe Tabelle 3.2): Die Ladungsträgerkonzentration sinkt und die Mobilität steigt. Dies führt hier für beide Materialien zu einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit nach dem Tellurtempert (siehe auch Abbildung 3.9).

Die Seebeck Koeffizienten der in Telluratmosphäre getemperten Materialien sind zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 3.10 dargestellt. Für $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ steigt der Seebeck Koeffizient auf bis zu $+180 \mu\text{V K}^{-1}$ und $-130 \mu\text{V K}^{-1}$ nach dem Tempern in Telluratmosphäre an.

Des Weiteren ist in Abbildung 3.10 erkennbar, dass die Zusammensetzung der $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Dünnschichten signifikant verbessert wird, wobei sich der Telluranteil von Proben, die im unbehandelten Zustand ein Tellurdefizit aufweisen, sich an 60 % annähert. Hier reagiert das überschüssige Bismut mit dem Tellur aus der Gasphase.

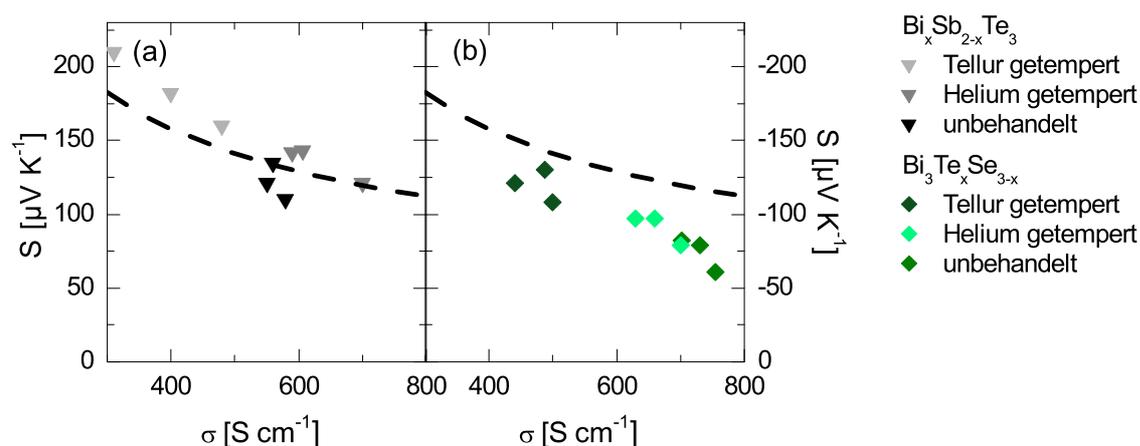


Abbildung 3.12: Seebeck Koeffizienten von gepulst abgeschiedenen Dünnschichten für unbehandelte, weniger als eine Stunde in Heliumatmosphäre getemperte und 60 Stunden in Telluratmosphäre getemperte Proben als Funktion der elektrischen Leitfähigkeit für (a) $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und (b) $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$. Die gestrichelte Linie markiert jeweils einen festen Powerfaktor von $1 \text{ mW K}^{-2}\text{m}^{-1}$.

Die Konzentration von Proben, die unbehandelt einen leichten Tellurüberschuss aufweisen, gleicht sich dadurch aus, dass Tellur in die Gasphase übergeht. Auch in Proben, die einen größeren Tellurüberschuss aufweisen, gleicht sich die Komposition an, erreicht aber nicht die optimale Phase. Dies könnte durch einen längeren Temperprozess erzielt werden. Die Zusammensetzung der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten weist ebenfalls eine Verbesserung auf. Da die unbehandelten Filme tellur- beziehungsweise selenreich sind, führt das Tempern zu einem Verdampfen des Tellurs und/oder Selens aus der Probe, sodass sich der prozentuale Bismutanteil erhöht. Die erzielte Zusammensetzung weicht hier auch nach dem Tempern etwas von der optimalen Phase ab. Eine weitere Verbesserung der Zusammensetzung könnte durch das Tempern in einer Kombination aus Selen- und Telluratmosphäre erreicht werden.

Die Zusammenhänge zwischen den Seebeck Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit sind in Abbildung 3.12 genauer dargestellt. Durch das Tempern wird eine signifikante Verringerung der elektrischen Leitfähigkeiten beobachtet, die auf die verringerte Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist. Dies ist nach dem Tempern in Telluratmosphäre ausgeprägter als nach dem Tempern in Heliumatmosphäre. Das längere Tempern in Telluratmosphäre führt zu einem weiteren Ausheilen

Tabelle 3.4: Thermoelektrische Parameter (Seebeck Koeffizient S , elektrische Leitfähigkeit σ und Powerfaktor PF) von gepulst abgeschiedenen $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten bei Raumtemperatur

Material	Zusammensetzung	S [$\mu\text{V K}^{-1}$]	σ [S cm^{-1}]	PF [$\mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$]
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$				
unbehandelt	$\text{Bi}_{14,4}\text{Sb}_{27,6}\text{Te}_{58}$	135	560	1021
getempert (Helium)	$\text{Bi}_{14,6}\text{Sb}_{27,5}\text{Te}_{57,9}$	143	606	1239
getempert (Tellur)	$\text{Bi}_{15,3}\text{Sb}_{25,1}\text{Te}_{59,6}$	182	400	1325
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$				
unbehandelt	$\text{Bi}_{39,2}\text{Te}_{54,1}\text{Se}_{6,7}$	-82	702	472
getempert (Helium)	$\text{Bi}_{39,9}\text{Te}_{53,9}\text{Se}_{6,2}$	-97	659	620
getempert (Tellur)	$\text{Bi}_{39,9}\text{Te}_{55,3}\text{Se}_{4,8}$	-130	488	825

der Kristalldefekte und zu einer Optimierung der Stöchiometrie der Dünnschichten unter Gleichgewichtsbedingungen. Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit wird trotz der verbesserten Mobilität der Ladungsträger in optimierten Materialien durch die sinkende Ladungsträgerkonzentration dominiert. Diese sinkt für beide Materialien nach dem Tempern um ca. 45 %. Die Seebeck Koeffizienten beider Materialien steigen bei sinkender Leitfähigkeit, wobei für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ durch eine Änderung des Selenanteils während des Temperns die Komposition auf eine andere Art verändert wird als in $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$. Dies kann zu leichten Änderungen im Transportverhalten führen. Die höheren Seebeck Koeffizienten führen trotz verringertem Leitfähigkeit zu insgesamt erhöhten Powerfaktoren für die getemperten Dünnschichten. Für Tellur-getemperte $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Dünnschichten werden Powerfaktoren von $1323 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$ erreicht, das heißt, es kann eine Steigerung um 17 % erzielt werden. Für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sind die Werte um 80 % gesteigert und liegen bei $825 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$. Für einen besseren Überblick sind die thermoelektrischen Größen in Tabelle 3.4 aufgelistet. Der Powerfaktor des Tellur-getemperten, p-leitenden $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ist im Vergleich zu binärem Sb_2Te_3 60 % erhöht.^[136] Die elektrischen Leitfähigkeiten liegen bei ca. 70 % von den in Bulkmaterialien erzielten Werten, die Seebeck Koeffizienten bei 80 % der Bulkmaterialwerte.^[147]

Durch die Optimierung verschiedener Syntheseparameter wie Elektrolyt, Abscheidematerial und Methode sowie anschließendes Tempern in verschiedenen Atmosphären können also ternäre thermoelektrische Materialien mit einer hohen Materialqua-

lität und thermoelektrischen Leistung hergestellt werden. Im Vergleich zur Herstellung von binären Materialien, wie sie in Referenz [136] diskutiert wird, ist für eine gute Komposition der ternären Materialien ein optimiertes Elektrolyt der wichtigste Syntheseparameter, da das Abscheidepotential nur einen geringen Einfluss hat. Mit den hier verwendeten Elektrolyten und der gepulsten Abscheidemethode können Materialien mit einer hohen Kristallinität und gut kontrollierbaren Zusammensetzungen nahe dem optimalen Verhältnis von Bismut und/oder Antimon zu Tellur und/oder Selen von 2:3 erzielt werden. Für optimierte thermoelektrische Dünnschichten konnten nach dem Tempern in Telluratmosphäre durch eine weitere Optimierung der Zusammensetzung und Kristallinität hohe Powerfaktoren erzielt werden. Diese Werte gehören zu den besten, die bisher für elektrochemisch abgeschiedene ternäre Dünnschichten in der Literatur erzielt wurden. Die optimierte Synthesemethode für die Dünnschichten soll nun auf die Herstellung von Nanodrähten mit einer hohen Materialqualität übertragen werden.

3.2 Synthese von Nanodrähten

Da eine zuverlässige Untersuchung der Zusammensetzung von Nanostäben nur mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mittels EDX möglich und somit sehr aufwändig ist, ist es gängige Praxis, Syntheseprozesse mittels Dünnschichten zu untersuchen und auf Nanodrähte zu übertragen. Für die Herstellung von Nanodrähten wurde Material aus den im letzten Abschnitt beschriebenen, optimierten Elektrolyten in vorstrukturierte Aluminiumoxidmembranen abgeschieden. Die Template für die Synthese von Nanodrähten werden durch die elektrochemische Oxidation (Anodisierung) von reinem Aluminium mittels Schwefel-, Oxal- oder Phosphorsäure hergestellt, sodass eine selbstgeordnete Aluminiumoxid-Porenstruktur entsteht. Wird eine Anodisierungsmethode mit zwei Anodisierungsschritten gewählt, wie sie in Abbildung 3.13 dargestellt ist, so können gleichmäßige, parallel angeordnete Poren erzeugt werden. Hier wird zunächst ein elektropoliertes Aluminiumsubstrat mit der gewünschten Säure anodisiert, dann das Aluminiumoxid entfernt und die dadurch entstandene Vorstrukturierung des Templates in einem zweiten Anodisierungsschritt ausgenutzt, um wohldefinierte Porenstrukturen zu erhalten. Durch die Wahl der Säure und weiterer Parameter wie zum Beispiel der Anodisierungsspannung können die Durchmesser sowie die Abstände der Poren variiert werden. Details hierzu können in den Referenzen [148] und [149] gefunden werden. Zur Synthese der Nanodrähte in dieser Arbeit wurde zum einen selbst synthetisierte Aluminiumoxidmembranen mit Porendurchmessern von ca. 200 nm für die Herstellung von p- und n-leitenden thermoelektrischen Nanodrähten verwendet, zum anderen kommerziell erhältliche Aluminiumoxidmembranen (*Smartmembranes*) mit Durchmessern von ca. 50 nm, 80 nm und 200 nm für eine durchmesserabhängige Studie. Nach den Anodisierungsschritten wird die Rückseite der Membranen mit CuCl_2/HCl -Lösung zur



Abbildung 3.13: Templatherstellung mit zwei Anodisierungsschritten

Entfernung der Aluminiumreste und reaktiven Ionenätzen zum Öffnen der Oxidschicht behandelt. Als Elektrode wird eine Goldschicht gesputtert, gefolgt von einer elektrochemischen Goldabscheidung zur Herstellung eines guten elektrischen Kontaktes. Diese goldbeschichteten Membranen werden nun statt der leitenden flachen Substrate in der elektrochemischen Abscheidenzelle montiert und die Abscheidung aus den optimierten Elektrolyten durchgeführt. Hierbei wird ebenfalls eine gepulste Abscheidemethode mit Pulsen von 10 ms (on-Zeit) und 50 ms (off-Zeit) verwendet. Da durch das nanostrukturierte Templat während der Abscheidung in den Poren andere Diffusionsbedingungen für das Elektrolyt herrschen, gibt es im Abscheidprozess kleine Unterschiede im Vergleich zu der Dünnschichtabscheidung. Insbesondere in Materialien, die Antimon und Weinsäure enthalten, die im Elektrolyt große Komplexe bilden kann, hat dies einen Einfluss. Für die Synthese von Nanodrähten musste das Abscheidpotential angepasst und die Abscheidendauer verlängert werden, um dies auszugleichen.

Für die Synthese der $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanodrähte wurden ein Templat mit 200 nm Porendurchmesser und ein Abscheidpotential von -0.34 V für sechs Stunden verwendet. Dieses Potential ist noch in einem Bereich, in dem die gewünschte Komposition erzielt werden kann (siehe Abbildung 3.2).

Die $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäbe mit einem hohen Selenanteil wurden bei einem Po-

Tabelle 3.5: Syntheseparameter (Elektrolyt, Methode, Abscheidpotential (on-Zeit) und Porendurchmesser des Templates; Se: Selen). Der Unterschied zur Dünnschichtsynthese liegt im Abscheidpotential.

Material	Elektrolyt	Methode	Potential	Durchmesser
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$	0,007 mol L ⁻¹ TeO ₂ 0,002 mol L ⁻¹ Bi(NO ₃) ₃ 1 mol L ⁻¹ Salpetersäure 0,006 mol L ⁻¹ Sb ₂ O ₃ 0,9 mol L ⁻¹ Weinsäure	gepulst (10 ms:50 ms)	-0,34 V	200 nm
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ 5% < Se > 15%	0,01 mol L ⁻¹ TeO ₂ 0,01 mol L ⁻¹ Bi(NO ₃) ₃ 1 mol L ⁻¹ Salpetersäure	gepulst (10 ms:50 ms)	-0,18	200 nm
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Se < 5%	0,0011 mol L ⁻¹ SeO ₂ 0,005 mol L ⁻¹ TeO ₂ 0,009 mol L ⁻¹ Bi(NO ₃) ₃ 1 mol L ⁻¹ Salpetersäure 0,00013 mol L ⁻¹ SeO ₂	gepulst (10 ms:50 ms)	-0,16 V	50 nm 80 nm 200 nm

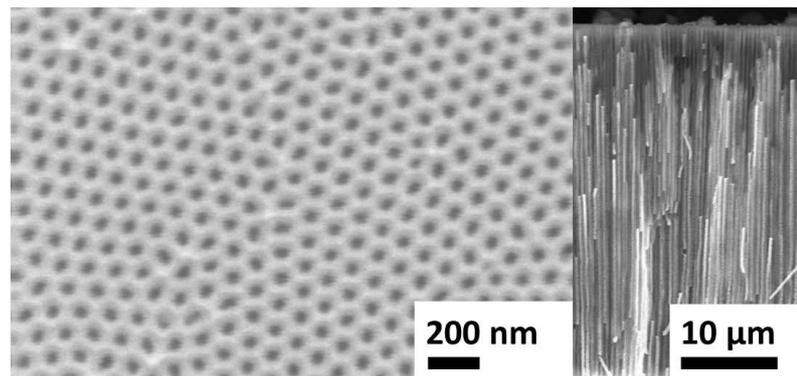


Abbildung 3.14: REM Bilder einer leeren Membran (Draufsicht, links) und einer gefüllten Membran (Seitenansicht, rechts)

tential von -0.18 V für sechs Stunden in ein Templat mit 200 nm Porendurchmesser abgeschieden und die $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäbe mit geringem Selenanteil wurden bei einem Potential von -0.16 V für sechs Stunden in verschiedenen Template mit 50 nm , 80 nm und 200 nm Porendurchmesser abgeschieden. Eine Übersicht über die Syntheseparameter ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

In Abbildung 3.14 sind REM Bilder von der Draufsicht auf eine leere Membran (links), die zylindrische Poren aufweist, und von einer gefüllten Membran mit $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten (rechts) abgebildet. Die Nanodrähte haben Längen von bis zu $40\text{ }\mu\text{m}$ und füllen die zylindrischen Poren homogen.

3.3 Messaufbau für einzelne Nanostäbe

Es gibt verschiedene Methoden zur Messung der elektrischen Eigenschaften von Nanodrähten. Freitragende Drähte können vermessen werden, indem sie auf einen Messchip mit vordefinierten Kontakten aufgebracht werden. Hierfür wird zunächst der Messchip komplett prozessiert und dann einzelne Nanostäbe beispielsweise mit einem Mikromanipulator aufgebracht. Elektrischer Kontakt wird dann am REM mit einer Elektronen- oder Ionenfeinstrahlanlage durch das Verbinden des Nanostabs mit den Kontakten hergestellt.^[28] Eine weitere Methode ist die Messung vieler Drähte im Templat, das zwischen zwei Kupferblöcken eingespannt wird.^[29]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode verwendet, bei der die Nanodrähte zunächst auf ein Substrat aufgebracht und dann erst einzeln ankontaktiert werden. Hierfür können beispielsweise vorstrukturierte Substrate (zur Messung von thermischen Leitfähigkeiten), hochdotierte Siliziumsubstrate mit Isolierungsschicht oder Glassubstrate verwendet werden. Um einzelne Nanostäbe zu untersuchen, müssen diese zunächst aus dem Templat herausgelöst werden. Hierfür wird nach der elektrochemischen Abscheidung der Nanodrähte die Goldschicht mit einer Kaliumiodid/Iod-Lösung entfernt und danach die Membran in gesättigter NaOH-Lösung aufgelöst, die dann filtriert und durch destilliertes Wasser ersetzt wird, sodass man eine Nanodraht-Suspension erhält. In Abbildung 3.15 ist der Kontaktierungsprozess, der in dieser Arbeit verwendet wurde, dargestellt. Zur Ankontaktierung wird die Nanodraht-Suspension zunächst auf ein Glassubstrat aufgetropft. Mit einem Spincoater werden dann jeweils gleichmäßige eine dünne Schicht (einige Hundert nm) eines Lift-off Lacks (Micro Chem LOR-3B bei 2000 Upm für 45 s) und eines Photolacks (ma-P 1205 bei 3500 Upm für 30 s) aufgebracht und hinterher 250 s bei 180 °C beziehungsweise 30 s bei 100 °C ausgehärtet. Mit einem Laserschreiber (Modell *μPG 101* von *Heidelberg Instruments*) wird an einem ausgewählten Nanostab die Kontaktstruktur in den Lack geschrieben. Im nächsten Schritt wird der Lack entwickelt, wobei zunächst der belichtete Bereich des Photolacks entfernt wird und dann der Lift-off Lack so lange aufgelöst wird, bis ein Unterschnitt entsteht. Dieser Unterschnitt ermöglicht später eine leichtere Entfernung des überschüssigen Kontaktmaterials und führt zu schärferen Kanten der Kontakte. Um ohmsche Kontakte

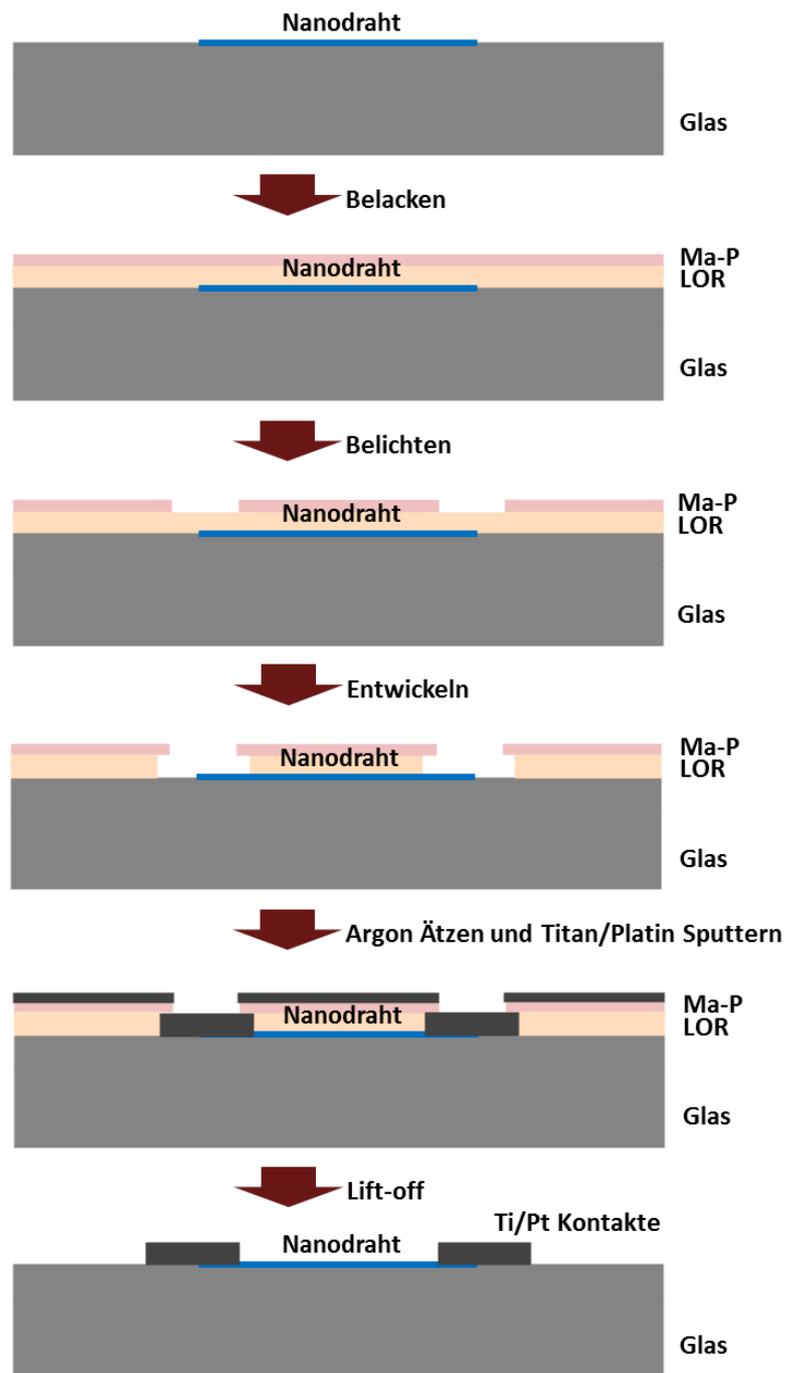


Abbildung 3.15: Elektrische Kontaktierung von einzelnen Nanostäben

(mit geringen Widerständen) zum Draht herzustellen, wird mittels Argon Sputter-Ätzen (6-8 min bei 20 W) die native Oxidhülle des Drahtes entfernt, ohne Bruch des Vakuums gefolgt vom Sputtern eines Haftvermittlers (Titan, wenige nm bei 80 W) und des Kontaktmaterials (Platin, ca. 50 nm, bei 80 W). Anschließend wird in einem Lift-off Prozess das überschüssige Kontaktmaterial entfernt, indem der Lift-off-Lack

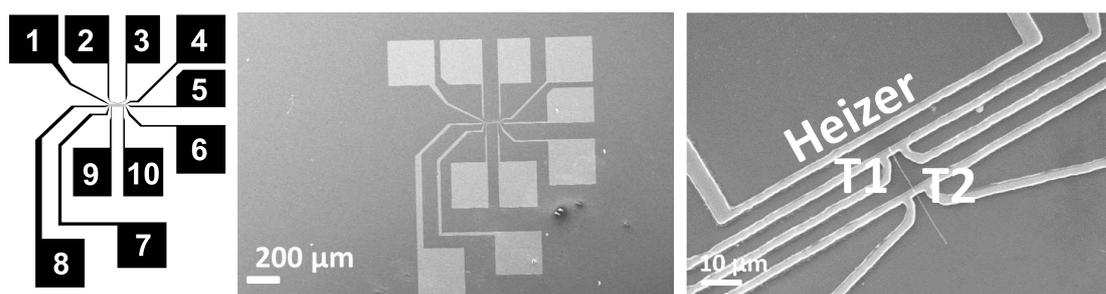


Abbildung 3.16: REM-Bilder von elektrisch kontaktierten Nanostäben: Rechts ist eine Skizze der Struktur, in der Mitte ein Übersichtsbild, auf dem die gesamte Kontaktstruktur zu sehen ist, links eine Vergrößerung im Bereich des Nanostabs mit einer Beschreibung der Kontakte

aufgelöst wird (20 + 10 min bei 80 °C mit Microposit Remover 1165). Diese Methode wird auch in den Referenzen [57] und [150–153] beschrieben. In Abbildung 3.16 sind REM-Bilder von Nanodrähten mit Kontaktstrukturen und eine Skizze der Struktur dargestellt. Die Struktur besteht aus zwei quasi 4-Punkt Kontakten (Thermometern T1 mit den Kontakten 5,6,7,8 und T2 mit den Kontakten 1,2,3,4) am Nanodraht und einem Heizer (mit den Kontakten 9 und 10), der keinen Kontakt zum Draht hat. Die strukturierte Probe kann nun mit Silberleitpaste und Bonddrähten auf dem Probenhalter befestigt und elektrisch kontaktiert werden. Die Messungen werden in einem Kryostaten mit einem Aufbau zur Messung von physikalischen Eigenschaften (PPMS Versalab/Dynacool von *Quantum Design*) in einem Temperaturbereich zwischen 2K und 425 K (die über die Verwendung des Heizers der Kontaktstruktur erreicht werden) durchgeführt. Magnetfelder von bis zu ± 9 T können in zwei verschiedenen Richtungen angelegt werden, sodass die Nanostäbe senkrecht oder parallel zum Magnetfeld ausgerichtet werden können. Zur Überprüfung der Kontakte wurden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen (siehe Abbildung 3.17). Der lineare Zusammenhang zwischen Spannung U und Strom I zeigt den ohmschen Charakter der Kontakte. Für die Messung der Thermospannung wird am Heizer eine Spannung angelegt und die Spannung zwischen zwei Thermometerkontakten (1 und 8) an jeweils einem Ende des Drahtes gemessen. Zur Bestimmung der Temperatur werden zunächst die Temperaturabhängigkeiten der Widerstände der Thermometer ausgewertet und als Referenz verwendet (siehe Abbildung 3.18 (a)). Zur Messung der Thermometerwiderstände wird über die Kontakte 1 und 4 (beziehungsweise 5 und 8) ein Wechselstrom eingepreßt und an den Kontakten 2

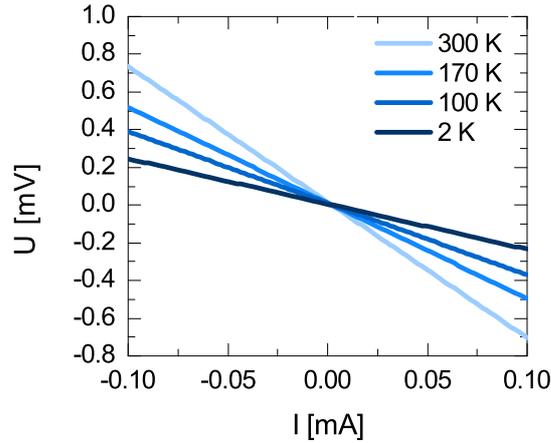


Abbildung 3.17: Beispiel einer Strom-Spannungs-Kennlinie eines kontaktierten Nanostabs

und 3 (6 und 7) eine Spannung abgegriffen. Hierfür werden für die Thermometer verschiedene Frequenzen verwendet, um Interferenzen zu vermeiden. Über die Widerstandsänderung der Kontakte an den Drahtenden kann an den Thermometern die jeweilige Temperatur und daraus der Temperaturgradient bestimmt werden. Es werden mehrere Heizspannungen im Bereich von wenigen V am Heizer angelegt, die zu Temperaturdifferenzen im Bereich von einigen Kelvin führen (siehe Abbildung 3.18 (b)), und die Thermospannung über den Draht sowie die Temperaturen an den Drahtenden wiederholt gemessen. Hieraus kann dann der Seebeck Koeffizient (relativ zum Platin Kontakt) bestimmt werden, wobei ein konstanter Offset von ca. $1 \mu\text{V}$ berücksichtigt werden muss. Die Fehler der bestimmten Seebeck Koeffizienten liegen bei ca. 3% und hängen vor allem von dem Fehler der Kalibrierung der Thermometer (ΔT_1 und ΔT_2) ab, die Fehler der Messung der Thermospannung U_{Thermo} sind vernachlässigbar. Es gilt

$$\Delta S = -\frac{U_{\text{Thermo}}}{(T_1 - T_2)^2} \cdot (\Delta T_1 + \Delta T_2) \quad (3.3)$$

Für Widerstandsmessungen wird über den Draht ein Strom angelegt und an entgegengesetzten Kontakten die Spannung gemessen (quasi 4-Punkt Messung). Die elektrische Leitfähigkeit σ des Nanostabs wird mit dem Widerstand R , dem Radius r (bestimmt aus dem Durchmesser des Nanostabs) und der Länge L (ca. $8 \mu\text{m}$), die

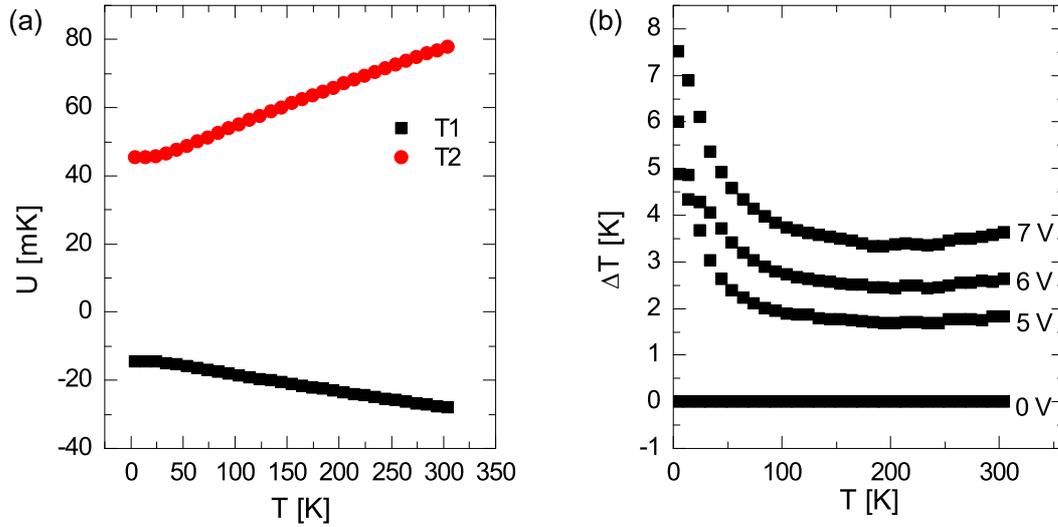


Abbildung 3.18: (a) Temperaturabhängigkeit des Thermometerwiderstands zur Bestimmung der Temperaturen am Draht. (b) Temperaturdifferenzen zwischen den Thermometern bei verschiedenen Heizspannungen

dem Kontaktabstand entspricht, bestimmt:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot \pi r^2}. \quad (3.4)$$

Die absoluten Fehler der elektrischen Leitfähigkeiten werden vom Fehler der Radien Δr und der Längen ΔL der Nanodrähte dominiert. Es gilt

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta L}{R\pi r^2} + \frac{2L\Delta r}{R\pi r^3}. \quad (3.5)$$

Diese Fehler liegen für n-leitende $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäbe in einem Bereich von 5 % bis 30 % und sind damit relativ hoch, da die Radien am REM mit einer großen Unsicherheit bestimmt werden. Für p-leitende $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanostäbe sind die Fehler noch höher. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind dennoch vergleichbar, da alle geometrischen Parameter unter den gleichen Bedingungen bestimmt wurden und jeweils vor und nach dem Tempern in Heliumatmosphäre der gleiche Draht vermessen wurde. Für den Powerfaktor PF gilt

$$PF = S^2 \cdot \sigma. \quad (3.6)$$

Hier liegen die Fehler bei 10 % bis 20 %, da die Seebeck Koeffizienten einen dominierenden Einfluss haben. Es gilt

$$\Delta PF = 2S\sigma\Delta S + S^2\Delta\sigma. \quad (3.7)$$

Für das Tempern der Nanostäbe in Heliumatmosphäre können diese vor der Messung direkt im Aufbau in Heliumatmosphäre auf 400 K (beziehungsweise durch Anlegen eines Heizstroms auf bis zu 425 K) hochgeheizt werden. Die Temperatur wird für ca. 30 Minuten gehalten und die Widerstandsänderung beobachtet. Diese kann durch das Ausheilen von Kristalldefekten erklärt werden, eine Änderung der Komposition ist unwahrscheinlich.^[150] Wenn keine Änderung mehr im Widerstand erkennbar ist, werden die Messungen wiederholt.

Des Weiteren wurden in unserer Arbeitsgruppe von C. Schumacher und J. Gooth an einigen Nanostäben Gatemessungen in einer Feldeffekttransistor-Anordnung durchgeführt, um Ladungsträgerkonzentrationen und Mobilitäten zu bestimmen. Diese wurden in einer Zweipunktmessung untersucht, wofür ein hoch dotiertes Silizium Substrat mit einer 200 nm Siliziumoxid Schicht verwendet wurde. Die Kontakte wurden auch hier mit Laserlithographie aufgebracht. Details zu den Gatemessungen können in Referenz [141] gefunden werden, die Messprozedur wird außerdem in Referenz [154] genauer beschrieben.

4 Struktur und Transporteffekte

Im Folgenden sollen die Eigenschaften der aus den optimierten Elektrolyten hergestellten, zylindrischen Nanostäbe vorgestellt werden. Im ersten Teil wird die Struktur und Zusammensetzung der verschiedenen Nanodrähte untersucht, im zweiten die thermoelektrischen Messungen und letzten Teil die Magnetowiderstandsmessungen.

4.1 Strukturelle Vorcharakterisierung der Nanodrähte

Die Geometrie und Morphologie der Nanodrähte wurde am REM untersucht. Für die Analyse der Struktur und Zusammensetzung der hergestellten Nanodrähte wurde ein TEM und TEM-EDX verwendet. Die TEM Untersuchungen der Zusammensetzung und Kristallinität der $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ (NWT1) und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ (NWT2, Selenanteil zwischen 5% und 15%) Proben wurden von Dr. Eckhard Pippel am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle/Saale durchgeführt. In Abbildung 4.1 sind ein TEM Bild (a) und ein hochaufgelöstes (HR) TEM Bild (c) mit den dazugehörigen Beugungsbildern (b, d) für einen $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Nanostab dargestellt. Die Oberfläche des Nanostabs ist sehr inhomogen und weist eine hohe Rauigkeit aufgrund von aufgewachsenen Kristalliten auf. Dies führt dazu, dass der Durchmesser des Nanostabs stark variiert. Die Proben wurden in einem Templat mit ca. 200 nm Porendurchmesser hergestellt und der maximal mögliche Durchmesser ist durch das Templat vorgegeben (200 nm). Das Beugungsbild (b) zeigt ausschließlich Punktreflexe, die auf eine hohe Kristallinität des Materials schließen lassen. Die Kristallite an der Oberfläche haben die gleiche Struktur wie der Stab, sind also epitaktisch aufgewachsen und die Drähte sind quasi einkristallin. Die ungleichmäßige Form des Nanodrahtes kann durch eine schlechtere Benetzung der Poren mit dem Elektrolyt während des Syntheseprozesses oder auch durch kompliziertere Diffusi-

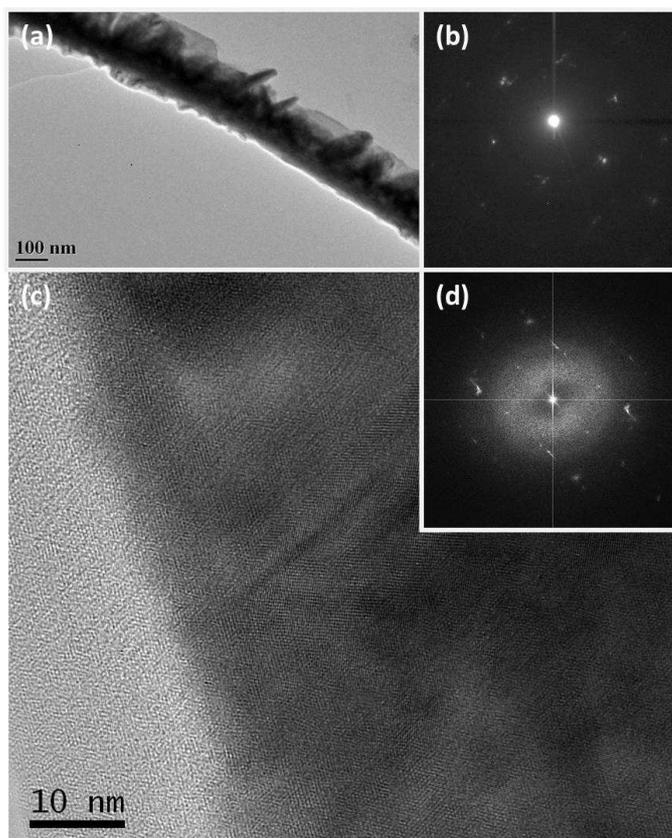


Abbildung 4.1: (a) TEM-Übersichtsbild, (b) dazugehöriges Beugungsbild, (c) HRTEM Bild und (d) dazugehöriges Beugungsbild eines $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Nanodrahtes mit einem effektiven Durchmesser von 80 nm und einer Länge von ca. 40 μm

onsbedingungen, die durch den Komplexbildner (Weinsäure) verursacht werden und zu einem inhomogenen Wachstum führen, erklärt werden. In einem HRTEM Bild (c) sind einzelne Kristallbaufehler erkennbar, wie zum Beispiel Planardefekte und Zwillingsdefekte, die zu Doppelreflexen im Beugungsbild (d) führen. Der kreisförmige Reflex in diesem Beugungsbild kann durch präparationsbedingte Kohlenstoffreste und das native Oxid auf der Oberfläche des Nanodrahtes erklärt werden, das amorph ist und sich beim Kontakt des Materials mit Luft oder Wasser ausbildet.

In Abbildung 4.2 sind ein TEM Bild (a) und ein HRTEM Bild (c) mit den dazugehörigen Beugungsbildern ((b), (d)) von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanostäben dargestellt. Die Oberfläche der Nanostäbe ist sehr glatt und weist nur wenige Punktdefekte oder kleine Poren auf. Die Nanostäbe sind weitgehend homogen gewachsen und einkristallin (vergleiche Abbildung 4.2 (b)). Im Gegensatz zu den $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ -Nanodrähten werden hier die Diffusion im Elektrolyt sowie dessen Benetzungseigenschaften nicht

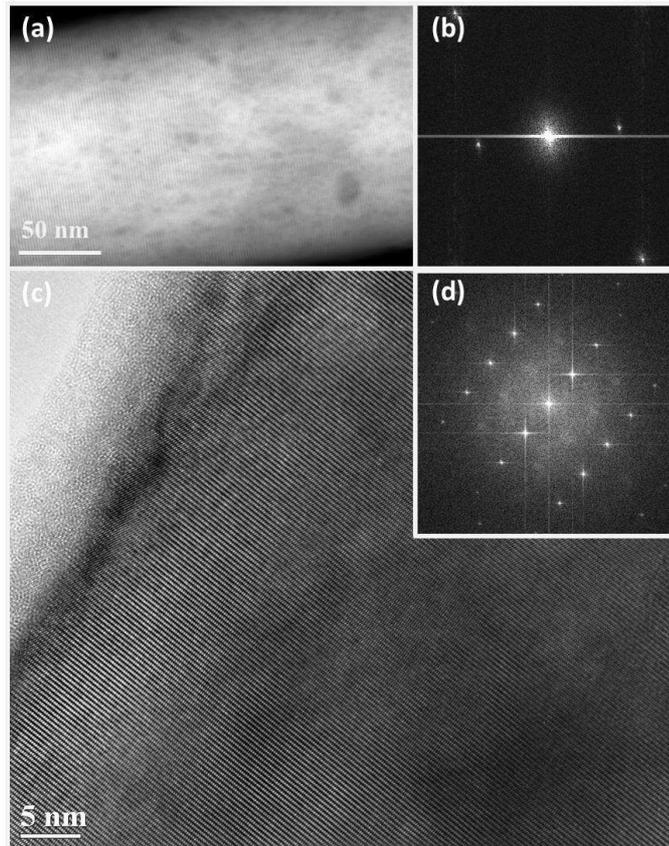


Abbildung 4.2: (a) TEM-Übersichtsbild, (b) dazugehöriges Beugungsbild, (c) HRTEM Bild und (d) dazugehöriges Beugungsbild eines $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanodrahtes mit einem Durchmesser von 200 nm und einer Länge von ca. $40 \mu\text{m}$

Tabelle 4.1: Zusammensetzung des $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanostabs NWT1

Element	Anteil [%]	Anteil [%] (opt.)
Bismut	15	15
Tellur	56	60
Antimon	29	25

durch einen Komplexbildner eingeschränkt. In Abbildung 4.2 (c) und (d) ist ein HRTEM Bild mit Beugungsbild dargestellt, in dem erkennbar ist, dass die Kristallstruktur (auch in den kleinen Poren) sehr homogen ist. Starke Punktreflexe weisen ebenfalls daraufhin. Auch hier ist ein natives Oxid auf der Oberfläche erkennbar.

Die Zusammensetzungen wurden mittels mehrerer Punktmessungen über den Stab ermittelt und sind in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 mit der „optimalen“ Zusammensetzung dargestellt. Der Fehler der so ermittelten Werte liegt bei bis zu 5%. Die Zusammensetzungen weichen in geringem Maße von der „optimalen“ Zusammensetzung

Tabelle 4.2: Zusammensetzung des $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostabs NWT2

Element	Anteil [%]	Anteil [%] (opt.)
Bismut	38	40
Tellur	55	50-55
Selen	7	5-10

zung ab, das heißt von der Zusammensetzung, für die die besten thermoelektrischen Eigenschaften erwartet werden.^[144] Für $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ kann dies durch Tempern in Telluratmosphäre optimiert werden, für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ wäre eine Kombination von Tellur- und Selenatmosphäre beim Tempern denkbar, da verhindert werden muss, dass Selen ausdampft (aufgrund des geringen Dampfdrucks des Selens).

TEM Untersuchungen an $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäben mit einem Selenanteil unter 5 % mit Durchmessern von 45 nm (NW1), 70 nm (NW2) und 195 nm (NW3) wurden von Praveen Kumar, Michael Pfeffer und Nicola Peranio aus der Forschungsgruppe von Prof. Oliver Eibl an der Universität Tübingen durchgeführt. Die Kristallstruktur der Proben wurde mit TEM-Bildern und Beugungsbildern untersucht. In Abbildung 4.3 sind TEM Bilder und Beugungsbilder der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanostäbe dargestellt. Aus den Beugungsbildern ist erkennbar, dass alle Nanostäbe in (110) Richtung, das heißt senkrecht zur c-Achse und in Vorzugsrichtung für elektrischen Transport, gewachsen sind (vergleiche Kapitel 2.2). Außerdem zeigen die Beugungsbilder für alle Nanodrähte Punktreflexe, die auf eine hohe Kristallinität hindeuten. Die Nanodrähte mit dem größten Durchmesser (NW3) in Abbildung 4.3 (e) und (f) weisen Punktdefekte und Versetzungen auf, jedoch über ihre gesamte Länge keine Korngrenzen, sie sind einkristallin. An ihrer Oberfläche befindet sich präparationsbedingt ein natives Oxid. NW2 (Abbildung 4.3 (c) und (d) für 70 nm Durchmesser) und NW1 ((a) und (b) für 45 nm Durchmesser) sind über große Bereiche kristallin und weisen nur wenige Korngrenzen und ebenfalls Defekte auf. Insgesamt wird die Kristallinität für kleinere Durchmesser etwas schlechter und der Oxidanteil an der Oberfläche steigt. Dies kann durch den Herstellungsprozess erklärt werden: Je kleiner der Porendurchmesser (und damit der angestrebte Stabdurchmesser), desto schwieriger die Diffusionsbedingungen, da die Durchmischung des Elektrolyts nicht mehr gleichmäßig erfolgt. Dies kann vermehrt zu Kristallbaufehlern und Versetzungen sowie amorphen Oxideinschlüssen und einer rauerer Oberfläche führen.

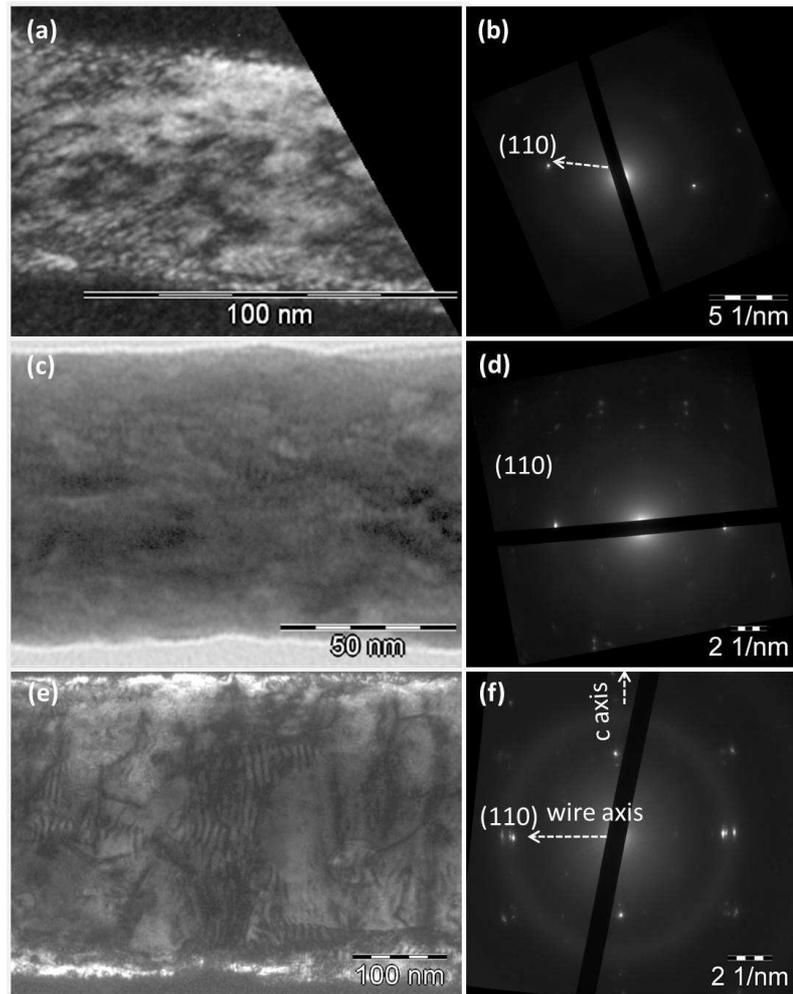


Abbildung 4.3: TEM und Beugungsbilder der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanostäbe mit geringen Selenanteil und Durchmessern von (a), (b) 45 nm (NW1), (c), (d) 70 nm (NW2) und (e), (f) 195 nm (NW3), die Längenskalen weichen kalibrierungsbedingt von den tatsächlichen Werten ab.

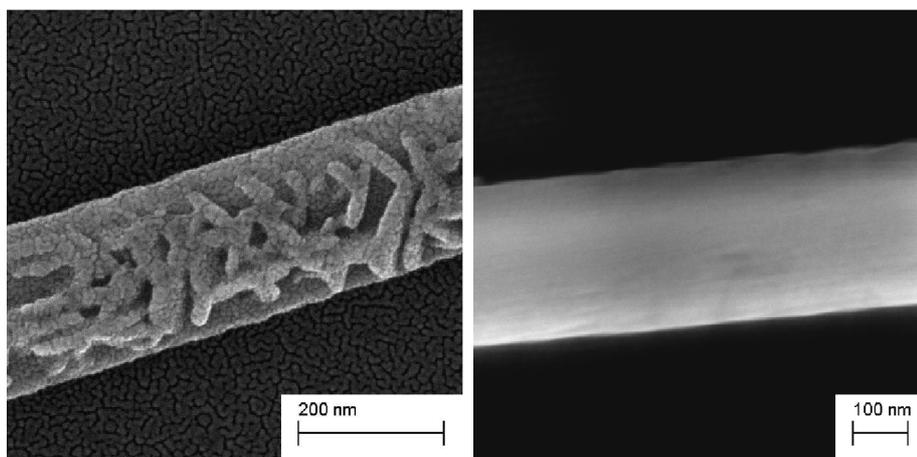
Für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeiten werden die Längen (die wiederum durch die Kontaktstruktur bestimmt sind) und Durchmesser der vermessenen Nanodrähte mit dem REM ausgemessen. Die zylindrische Geometrie der Nanostäbe ist durch das Templat bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 4.3 dargestellt, wobei die Dicke des nativen Oxids auf der Oberfläche (5-10 nm) bereits abgezogen wurde. Für die p-leitenden Drähte wurde nicht der tatsächliche (beziehungsweise durch das Templat vorgegebene, maximale), sondern ein mittlerer Durchmesser angegeben, da der Durchmesser stark über den gesamten Draht variiert (siehe auch TEM Bilder in Abbildung 4.1). Es müssen effektive Durchmesser betrachtet werden, die deutlich kleiner sind als die Porendurchmesser des Templats. Dies führt zu hohen

Tabelle 4.3: Übersicht über die Längen und Durchmesser der p- und n-leitenden Nanostäbe

Material	Probennummer	Durchmesser [nm]	Länge μm
$\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$	NWT1	80 ± 40	8 ± 0.1
$\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$	NWT2	200 ± 20	8 ± 0.1
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$	NW1	45 ± 10	8 ± 0.1
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$	NW2	70 ± 10	8 ± 0.1
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$	NW3	195 ± 10	8 ± 0.1

Fehlern in den weiteren Berechnungen, insbesondere bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit. Während die p-leitenden Stäbe strukturiert sind, weisen die n-leitenden Nanostäbe eine glatte Oberfläche und eine homogene zylindrische Form auf (vergleiche Abbildungen 4.2 und Abbildung 4.1 für TEM-Bilder und Abbildung 4.4 für REM-Bilder). Nach dem Tempern in Telluratmosphäre ändern sich die Form und die Abmessungen der Nanostäbe nur sehr wenig. In Abbildung 4.5 sind zum Vergleich mit Abbildung 4.4 REM Bilder von getemperten $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ (links) und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ (rechts) Nanodrähten dargestellt. Die $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanostäbe weisen weiterhin eine inhomogene Oberfläche mit aufgewachsenen Kristalliten auf, die allerdings nicht mehr so scharfkantig scheinen, während die $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ eine homogene Oberfläche haben.

Insgesamt wurden verschiedene Bi_2Te_3 -basierte Nanodrähte mit verschiedenen Durchmessern strukturell charakterisiert. Alle Proben sind kristallin und weisen große einkristalline Bereiche auf. Dies kann der optimierten elektrochemischen Ab-

**Abbildung 4.4:** REM-Bilder von $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ (NWT1, links) und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ (NWT2, rechts) Nanodrähten

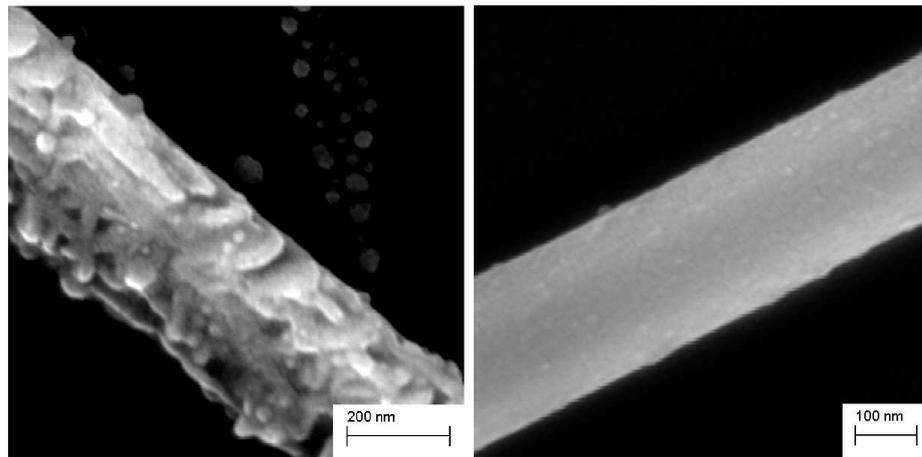


Abbildung 4.5: REM-Bilder von $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ (NWT1, links) und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ (NWT2, rechts) Nanodrähten, die in Telluratmosphäre getempert wurden

scheidemethode zugeschrieben werden und ist eine wichtige Voraussetzung für die folgende thermoelektrische und magnetoresistive Charakterisierung von zylindrischen Nanostäben.

4.2 Thermoelektrische Charakterisierung

Im Fokus dieses Teils steht die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften einzelner elektrochemisch abgeschiedener $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäbe. Hierfür wurden elektrische Leitfähigkeiten, Seebeck Koeffizienten und Powerfaktoren der verschiedenen Materialien mit den in Kapitel 3.3 beschriebenen Methoden bestimmt. Im ersten Teil werden die thermoelektrischen Eigenschaften von p-leitendem $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ und n-leitendem $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ diskutiert. Hierbei werden insbesondere Unterschiede zum Transport in Dünnschichten herausgearbeitet. Im zweiten Teil wird eine durchmesserabhängige Studie des thermoelektrischen Transports in $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäben präsentiert und der Einfluss von kleiner werdenden Strukturen und einem größer werdenden Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis untersucht. Hierdurch können erste Hinweise auf den möglichen Oberflächentransportmechanismen erhalten werden.

4.2.1 $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrähte

In Abbildung 4.6 ist die elektrische Leitfähigkeit von einkristallinen $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodrähten in Abhängigkeit von der Temperatur vor (schwarze umgedrehte Dreiecke) und nach (graue umgedrehte Dreiecke) dem Aufheizen in Heliumatmosphäre dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt für einen unbehandelten Nanostab mit steigender Temperatur auf einen Wert von 960 Scm^{-1} bei Raumtemperatur und ist nach dem Hochheizen signifikant verringert auf 640 Scm^{-1} . Dies kann durch das Ausheilen von Kristalldefekten erklärt werden, das zu einer verringerten Ladungsträgerkonzentration und damit elektrischen Leitfähigkeit führt. Diese Werte sind im Vergleich zu Dünnschichten erhöht, in denen der gleiche Effekt beobachtet wurde. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur verringert sich hier von 560 Scm^{-1} auf 400 Scm^{-1} .^[137] Nanokristalline Bulkmaterialien erreichen hingegen deutlich höhere elektrische Leitfähigkeiten von 1250 Scm^{-1} aufgrund der hohen Mobilitäten der Ladungsträger.^[155]

Temperaturabhängige Seebeck Koeffizienten und Powerfaktoren des $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodrahts sind in Abbildung 4.7 (a) und (b) dargestellt. Der Seebeck Koeffizient des $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodrahts hat ein positives Vorzeichen über den gesamten

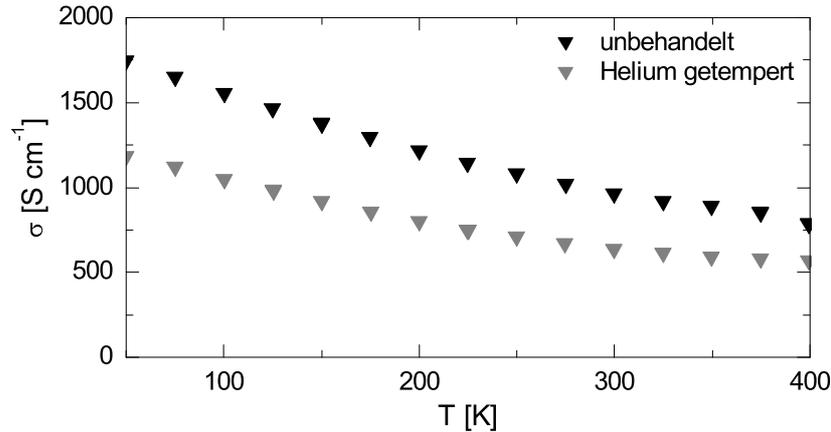


Abbildung 4.6: Elektrische Leitfähigkeit von einem einzelnen $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodraht in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wurde zunächst bei 50 K–300 K gemessen (schwarze umgedrehte Dreiecke) und dann im Kryostaten in Heliumatmosphäre für 30 Minuten auf 425 K aufgeheizt und wieder gemessen (graue umgedrehte Dreiecke). Da die Oberfläche von diesen Nanodrähten durch das Plättchen-artige Wachstum moduliert ist, wird bei der Berechnung der Leitfähigkeit ein effektiver Durchmesser von 80 nm angenommen.

Temperaturbereich. Dies weist auf ein p-leitendes Material hin und wird durch die Messung von Nanodrähten in Transistorkonfiguration bestätigt (vergleiche Abbildung A.1 im Anhang). Der Seebeck Koeffizient wird mit sinkender Temperatur kleiner und lässt sich bei $T = 0$ zu 0 extrapolieren. Bei Raumtemperatur wird für einen unbehandelten Nanodraht (schwarze umgedrehte Dreiecke) ein maximaler Seebeck Koeffizient von $+127 \mu\text{V K}^{-1}$ erreicht, der durch das Hochheizen in Heliumatmosphäre auf $+135 \mu\text{V K}^{-1}$ (graue umgedrehte Dreiecke) verbessert werden kann. Die Seebeck Koeffizienten liegen im Bereich von optimierten elektrochemisch abgeschiedenen Dünnschichten ($+135 \mu\text{V K}^{-1}$),^[137] sind aber im Vergleich zu nanokristallinen Bulk Materialien geringer ($+210 \mu\text{V K}^{-1}$).^[155,147] Die Erhöhung des Seebeck Wertes nach dem Hochheizen deutet darauf hin, dass sich das Material durch den Heizprozess irreversibel verändert. Nach dem Prozess sind die Messwerte reproduzierbar. Das Verhalten des Powerfaktors ist vom Verhalten des Seebeck Koeffizienten dominiert. Bei Raumtemperatur wird in den Nanodrähten ein Powerfaktor von $1170 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$ erreicht, der in der gleichen Größenordnung wie der Powerfaktor von Dünnschichten ($1021 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$) liegt,^[137] gegenüber den Werten für nanokristalline Bulkmaterialien ($4700 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$) aber verringert ist.^[155] Nach

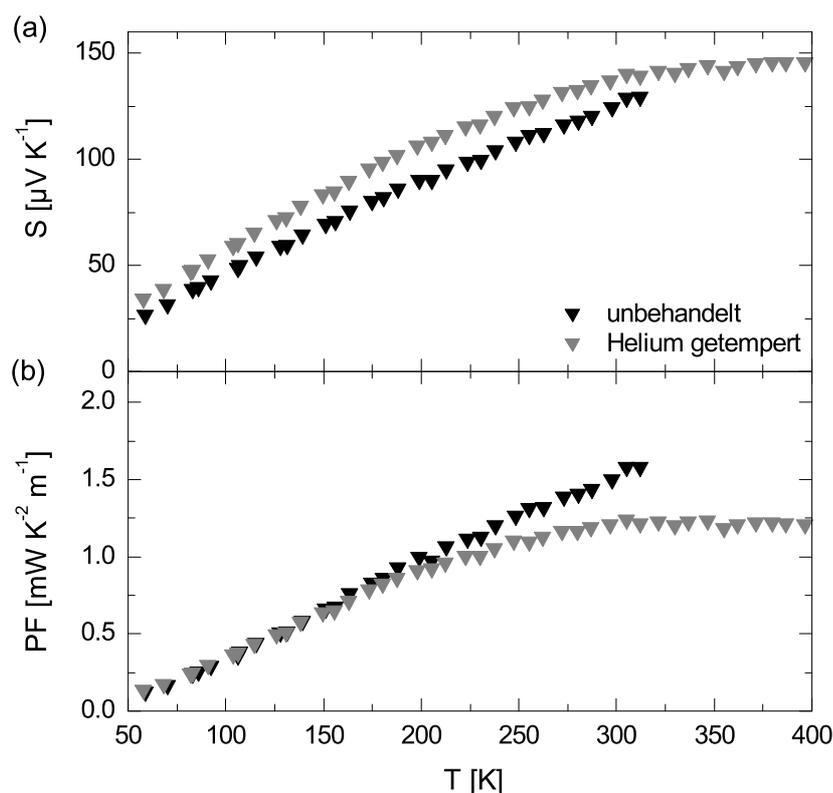


Abbildung 4.7: (a) Seebeck Koeffizient und (b) thermoelektrischer Powerfaktor von einem einzelnen $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodraht in Abhängigkeit von der Temperatur vor (schwarze umgedrehte Dreiecke) und nach (graue umgedrehte Dreiecke) dem Aufheizen in Heliumatmosphäre.

dem Heizen in Heliumatmosphäre ist der Powerfaktor aufgrund der stark verringerten elektrischen Leitfähigkeit reduziert. Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die bestimmten Werte im Vergleich zu Dünnschichten und Bulkmaterialien.

Tabelle 4.4: Thermoelektrische Eigenschaften von $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Bulkmaterialien, elektrochemisch abgeschiedenen Dünnschichten und Nanodrähten mit einem effektiven Durchmesser von 80 nm (Die hohen Fehler der elektrischen Leitfähigkeiten sind bedingt durch die Fehler der Durchmesser)

	S [$\mu\text{V K}^{-1}$]	σ [S cm^{-1}]	$S^2\sigma$ [$\mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$]	Referenz
nanokristallines Bulk	+210	1250	4700	[155]
unbehandelte Dünnschichten	+135	560	1021	[137]
Tellur getemperte Dünnschichten	+182	400	1325	[137]
unbehandelte Nanodrähte	+127±4	960±860	1550±80	[150]
Helium getemperte Nanodrähte	+135±5	640±570	1170±80	[150]
Tellur getemperte Nanodrähte	+156±5	790±710	1920±110	[150]
Tellur und Helium getemperte Nanodrähte	+156±3	720±640	1750±70	[150]

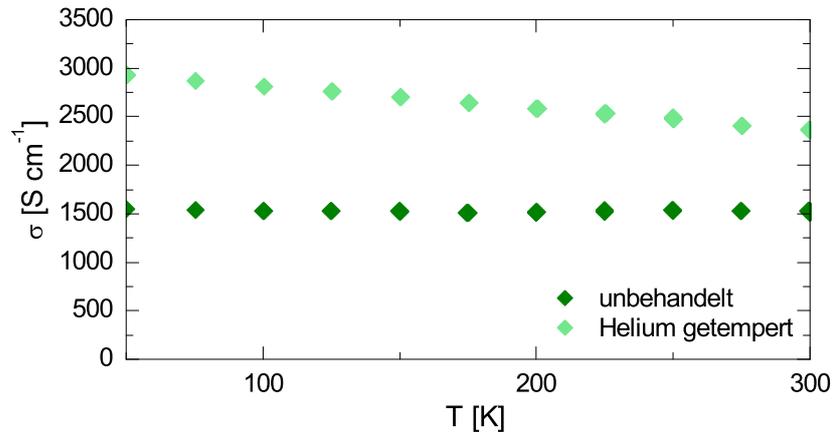


Abbildung 4.8: Elektrische Leitfähigkeit von einem einzelnen $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodraht in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Nanodraht wurde zunächst bei 50 K–300 K gemessen (grüne Rauten) und dann im Kryostaten in Heliumatmosphäre auf 425 K aufgeheizt und wieder gemessen (hellgrüne Rauten).

Die elektrische Leitfähigkeit der unbehandelten $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanostäbe (grüne Rauten) zeigt nahezu keine Temperaturabhängigkeit bis Raumtemperatur und erreicht einen Wert von 1300 S cm^{-1} (siehe Abbildung 4.8). Nach dem Heizen in Heliumatmosphäre (hellgrüne Rauten) ist die elektrische Leitfähigkeit signifikant erhöht und steigt mit sinkender Temperatur, zeigt also ein metallisches Temperaturverhalten. Bei Raumtemperatur wird ein Wert von 2300 S cm^{-1} erreicht. Auch hier kann diese Änderung mit einem Ausheilen von Kristalldefekten erklärt werden. Dies führt zum einen zu einer geringeren Ladungsträgerkonzentration, zum anderen aber auch zu einer höheren Mobilität der Ladungsträger, wobei im Fall von $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ der zweite Effekt überwiegt. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind viel höher als die von vergleichbaren Dünnschichten oder Bulkmaterialien, die im Bereich von 700 bis 800 S cm^{-1} liegen,^[137,156] und vergleichbar mit den Leitfähigkeiten, die in einkristallinen Bi_2Te_3 Nanodrähten gemessen wurden (2100 – 2300 S cm^{-1}).^[29,79,157] Die hohe elektrische Leitfähigkeit der Nanostäbe kann durch zwei verschiedene Phänomene erklärt werden: Zum einen kann sie ein Hinweis auf metallische Oberflächenzustände sein, zum anderen hat die Anisotropie des Materials einen starken Einfluss. Bi_2Te_3 -basierte Materialien weisen abhängig von der Verbindung stark anisotrope elektrische Leitfähigkeiten auf (vergleiche Kapitel 2.2). Entlang der c-Achse ist die elektrische

Leitfähigkeit drei- bis sechsmal kleiner verglichen mit Richtungen senkrecht zur c -Achse.^[27] In der Wachstumsrichtung der Nanodrähte, die senkrecht zur c -Achse ist, wird im Vergleich zu isotropen, polykristallinen Bulkmaterialien eine zwei- bis viermal so hohe Leitfähigkeit erwartet. Dies resultiert aus der zufälligen Verteilung der Kristallorientierungen im polykristallinen Bulksystem. Die unterschiedlichen Leitfähigkeiten von den Nanostäben und vom Bulkmaterial können also durch die Unterschiede in ihrer Kristallinität erklärt werden. Elektrochemisch abgeschiedene $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Dünnschichten wachsen polykristallin, haben aber eine Vorzugsrichtung (die (110) Richtung).^[137] Diese Vorzugsrichtung ist senkrecht zur c -Achse, die in (111) Richtung liegt. Auch Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäbe wachsen bevorzugt in (110) Richtung.^[32,50,139] Die Wachstumsrichtung ist hier ebenfalls senkrecht zur c -Richtung und in einer bevorzugten Richtung für elektrischen Transport. Dies kann zu der hier beobachteten signifikant erhöhten elektrischen Leitfähigkeit in Wachstumsrichtung, die der Messrichtung entspricht, führen. In Sb_2Te_3 -basierten Materialien wird eine geringere elektrische Leitfähigkeit erwartet, da diese bevorzugt in (015) Richtung wachsen und nur anteilig senkrecht zur c -Achse in (110) Richtung orientiert sind.^[137,158]

In Abbildung 4.9 (a) ist der Seebeck Koeffizient des $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrahts dargestellt. Die Werte sind über den gesamten Temperaturbereich negativ und weisen wie auch die Gatemessungen auf ein n -leitendes Material hin (vergleiche Abbildung A.1 im Anhang). Der Seebeck Koeffizient steigt mit steigender Temperatur bis zu einem Maximalwert von $-105 \mu\text{V K}^{-1}$ für unbehandelte Nanostäbe (grüne Rauten) bei Raumtemperatur und zeigen nach dem Aufheizen (hellgrüne Rauten) in seinem Verhalten nur minimale Veränderungen. Diese Werte sind geringer als die für nanostrukturierte Bulkmaterialien ($-220 \mu\text{V K}^{-1}$).^[156] Im Vergleich zu Dünnschichten ($-83 \mu\text{V K}^{-1}$)^[137] und einkristallinen Bi_2Te_3 Nanodrähten (-30 bis $-70 \mu\text{V K}^{-1}$) sind sie erhöht.^[28,29,79,157] Der Powerfaktor ist in Abbildung 4.9 (b) dargestellt. Auch hier wird das temperaturabhängige Verhalten des Powerfaktors durch das Verhalten des Seebeck Koeffizienten dominiert, er steigt mit steigender Temperatur. Durch die Erhöhung der Leitfähigkeit und des Seebeck Koeffizienten nach dem Aufheizen verdoppelt sich Powerfaktor des $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrahts bei Raumtemperatur annähernd auf $2500 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$. Dieser Wert ist in der gleichen Größenordnung wie

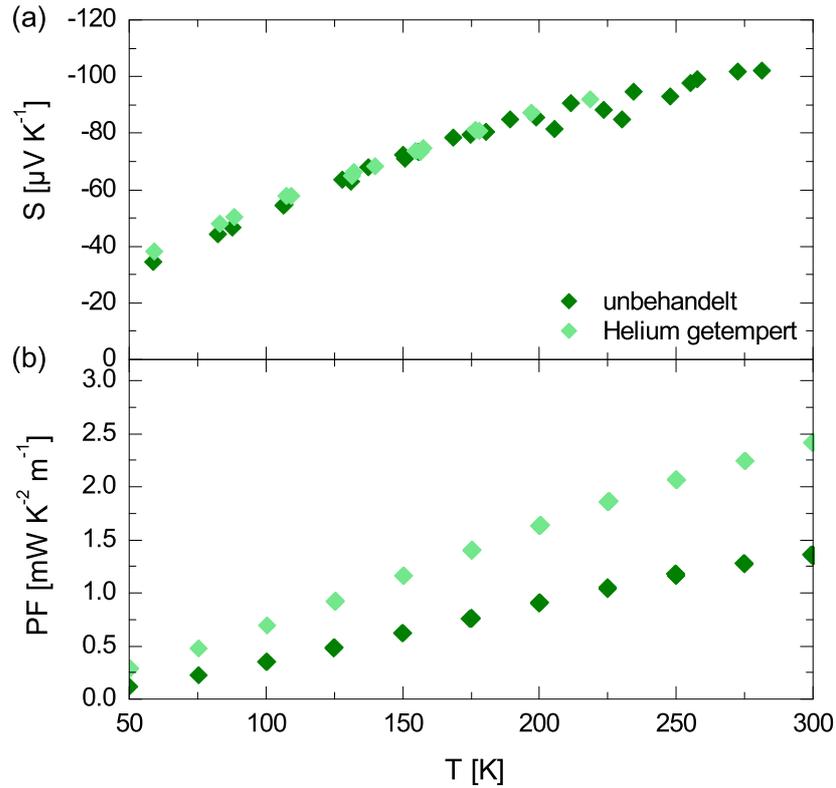


Abbildung 4.9: (a) Seebeck Koeffizient und (b) thermoelektrischer Powerfaktor von einem einzelnen $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodraht in Abhängigkeit von der Temperatur vor (grüne Rauten) und nach (hellgrüne Rauten) dem Heizen in Heliumatmosphäre.

nanostrukturierendes Bulkmaterial ($2600 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$)^[156] und verglichen mit Dünnschichten ($472 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$) beziehungsweise Bi_2Te_3 Nanodrähten ($600 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$)^[79] um ein Vielfaches erhöht. Ein Überblick über die hier erwähnten Werte ist in Tabelle 4.5 gegeben.

Aus den Gatemessungen wurden für unbehandelte Nanodrähte bei Raumtemperatur Ladungsträgermobilitäten von $34 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und $24 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ sowie 3D Ladungsträgerkonzentrationen von $2,1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ und $2,7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ für die $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ beziehungsweise $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanostäbe bestimmt. Diese Werte liegen im gleichen Bereich wie bei Dünnschichten, wobei in denen die Mobilität durch Streuprozesse an Korngrenzen etwas verringert ist.^[137]

In Abbildung 4.10 sind (a) die elektrischen Leitfähigkeiten, (b) die Seebeck Koeffizienten und (c) die daraus resultierenden Powerfaktoren von in Telluratmosphäre getemperten $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodrähten vor (hellgraue umgedrehte Dreiecke) und

Tabelle 4.5: Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Bulkmaterialien, Dünnschichten und Nanodrähten mit 200 nm Durchmesser

	S [$\mu\text{V K}^{-1}$]	σ [S cm^{-1}]	$S^2\sigma$ [$\mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$]	Referenz
nanokristallines Bulk	-220	770	2600	[156]
unbehandelte Dünnschichten	-83	702	472	[137]
Tellur getemperte Dünnschichten	-130	488	825	[137]
unbehandelte Nanodrähte	-105 ± 4	1300 ± 420	1500 ± 90	[150]
Helium getemperte Nanodrähte	-105 ± 4	2300 ± 430	2500 ± 160	[150]
Tellur getemperte Nanodrähte	-115 ± 3	1990 ± 370	2660 ± 110	[150]
Tellur und Helium getemperte Nanodrähte	-115 ± 2	2200 ± 440	2820 ± 70	[150]

nach (dunkelgraue umgedrehte Dreiecke) dem Aufheizen in Heliumatmosphäre dargestellt. Durch das Tempern in Telluratmosphäre hat sich die Zusammensetzung der Nanostäbe verändert und soll so zu einer optimierten thermoelektrischen Leistung führen (siehe Kapitel 3.1.4). Da keine Analyse der Zusammensetzung nach dem Tempern möglich war und für eine bessere Übersichtlichkeit werden diese hier weiterhin mit ihrer ursprünglichen Zusammensetzung beschrieben. Ein Überblick über die für getemperte Nanodrähte bestimmten Parameter kann ebenfalls in Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 gefunden werden. Für den in Telluratmosphäre getemperten $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodraht weisen der Seebeck Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit das gleiche Verhalten auf wie vor dem Tempern, wobei der Seebeck Koeffizient höhere Werte von $+156 \mu\text{V K}^{-1}$ erreicht. Der Seebeck Koeffizient ändert sich nach erneutem Hochheizen in Heliumatmosphäre nicht mehr. Die elektrische Leitfähigkeit ist im Vergleich zu ungetemperten Nanostäben etwas verringert (790 S cm^{-1} bei Raumtemperatur) und verringert sich durch zusätzlichen Heizen auf 720 S cm^{-1} . Die Powerfaktoren ergeben sich hieraus zu $1920 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$ beziehungsweise $1750 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$. Dies entspricht einer Verbesserung um 40 % im Vergleich zu ungetemperten Nanodrähten. Da die thermoelektrischen Eigenschaften stark von der Zusammensetzung der Materialien abhängen,^[144] kann dies auf eine optimierte Zusammensetzung sowie das Ausheilen von Kristalldefekten durch das Tempern zurückgeführt werden. In Materialien mit einem Tellurdefizit (wie bei den $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodrähten hier) wird ein Ausgleich durch das Tellur aus der Atmosphäre erwartet. Eine Verbesserung der thermoelektrischen Leistung um 30 %

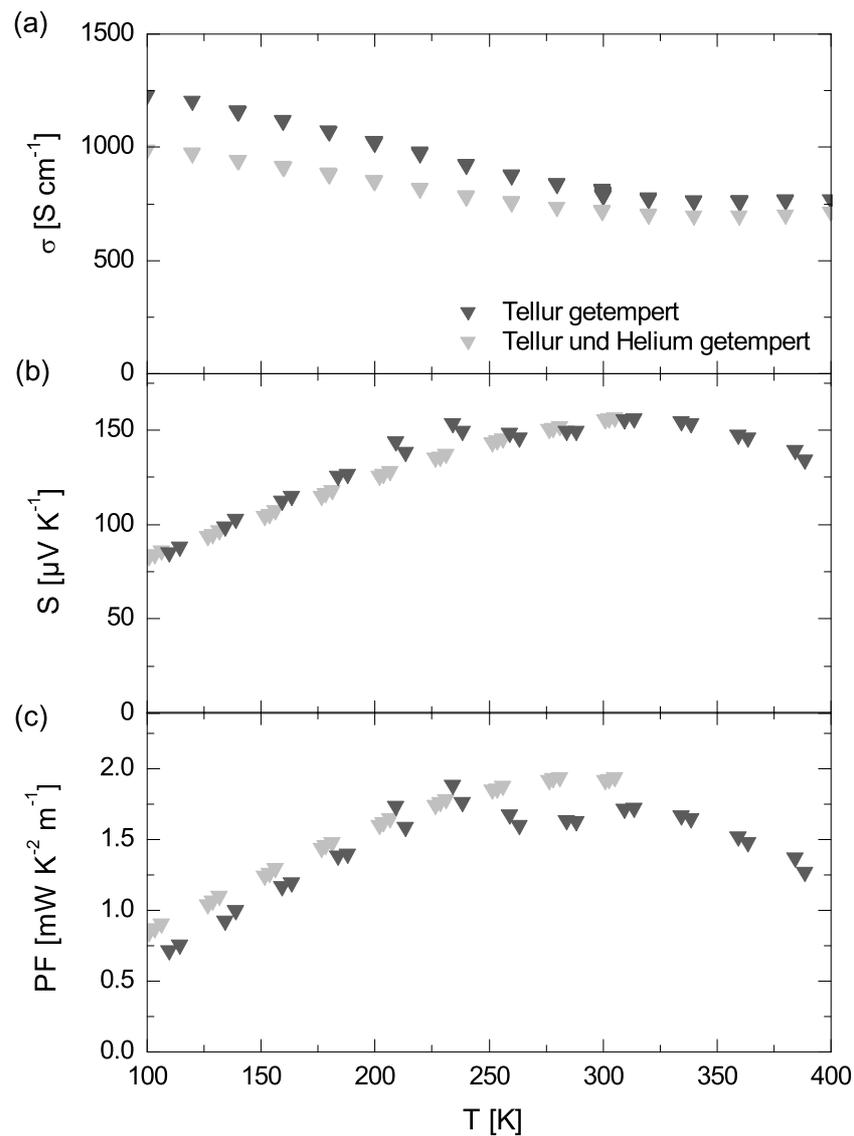


Abbildung 4.10: (a) elektrische Leitfähigkeit, (b) Seebeck Koeffizient und (c) thermoelektrischer Powerfaktor von einem einzelnen in Tellur getemperten $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanodraht in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Nanodrähte wurden zunächst bei 50 K-300 K gemessen (hellgraue umgedrehte Dreiecke) und dann im Kryostaten auf 425 K aufgeheizt und wieder gemessen (dunkelgraue umgedrehte Dreiecke).

durch diese Effekte wurde bereits für elektrochemisch abgeschiedene Dünnschichten nachgewiesen.^[137,146] Im Vergleich zu den getemperten Dünnschichten ist der thermoelektrische Powerfaktor der Nanodrähte durch deren hohe elektrische Leitfähigkeit um 30 % erhöht.

Die elektrische Leitfähigkeit (a), der Seebeck Koeffizient (b) und der thermoelektrischer Powerfaktor (c) von einem einzelnen 200 nm dicken in Telluratmosphäre

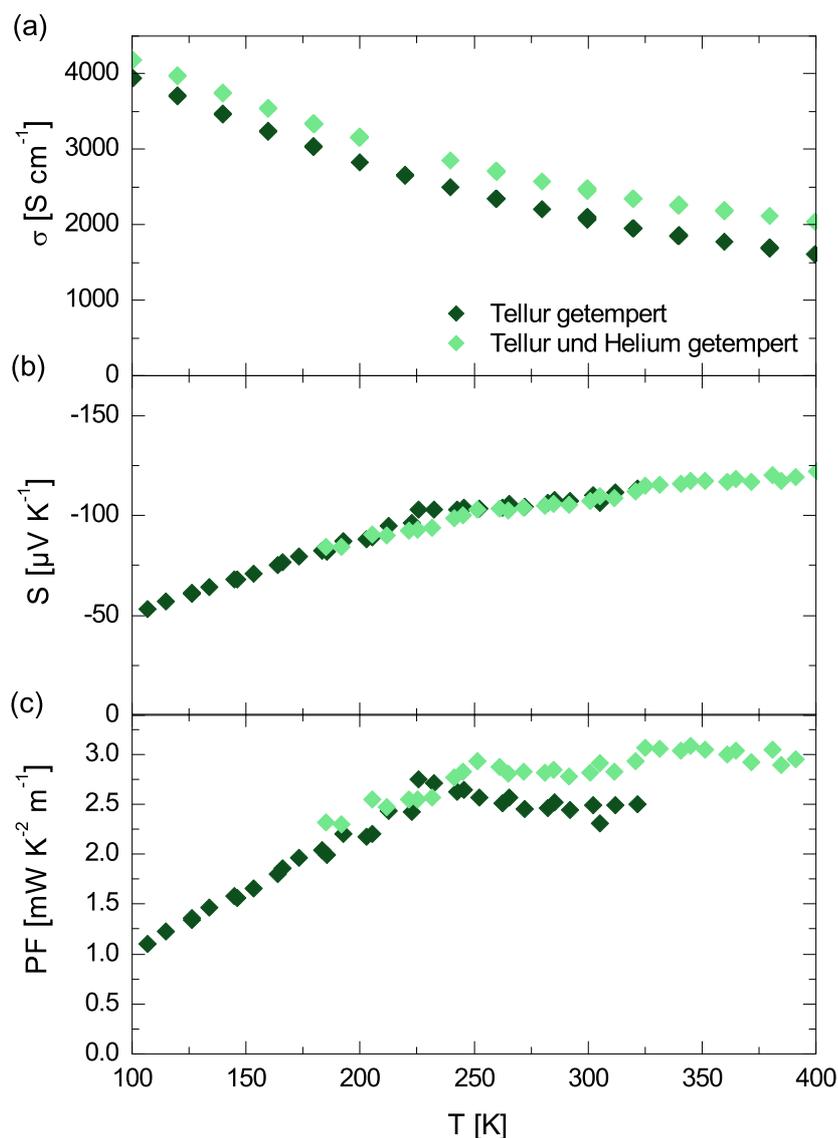


Abbildung 4.11: (a) Seebeck Koeffizient, (b) elektrische Leitfähigkeit und (c) thermoelektrischer Powerfaktor von einem einzelnen in Telluratmosphäre getemperten $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodraht. Die Nanodrähte wurden zunächst bei 50 K-300 K gemessen (dunkelgrüne Rauten) und dann im Kryostat auf 425 K aufgeheizt und wieder gemessen (hellgrüne Rauten).

getemperten $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodraht ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Seebeck Koeffizienten von in Telluratmosphäre getemperten $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrähten sind im Vergleich zu unbehandelten Drähten nur leicht erhöht ($-115 \mu\text{V K}^{-1}$ bei Raumtemperatur). Sie verhalten sich in Abhängigkeit von der Temperatur wie ungetemperte Nanodrähte und weisen auch durch erneutes Heizen in Helium keine Veränderung auf. Die elektrischen Leitfähigkeiten sinken mit steigender Temperatur

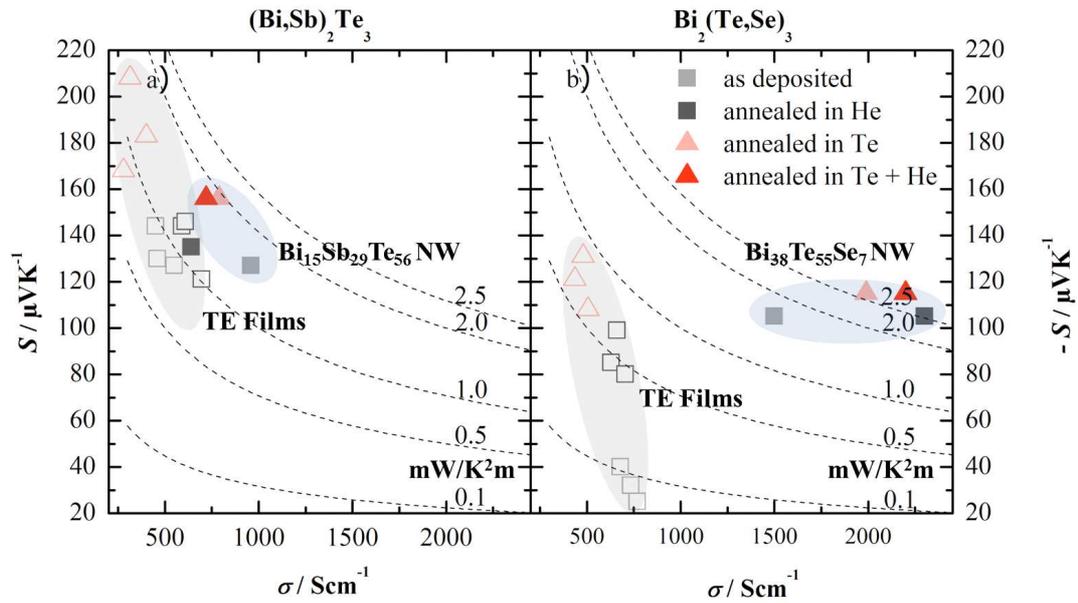


Abbildung 4.12: Seebeck Koeffizienten von Dünnschichten (offene Symbole) und Nanodrähten (gefüllte Symbole) für (a) $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ und (b) $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit. Graue Quadrate markieren unbehandelte Materialien, schwarze in Heliumatmosphäre getemperte, hellrote in Telluratmosphäre getemperte und rote in Tellur- und Heliumatmosphäre getemperte. Die gestrichelten Linien zeigen gleiche Powerfaktoren. Die Dünnschichtdaten wurden bereits von Schumacher *et al.* publiziert.^[137] Die Grafik wurde von S. Bäßler *et al.* in Nanotechnology (2015), Referenz [150], publiziert.

und erreichen Werte von 1990 Scm^{-1} vor (dunkelgrüne Rauten) beziehungsweise 2200 Scm^{-1} nach (hellgrüne Rauten) dem Heizen. Diese Werte sind vergleichbar zu den Helium behandelten Nanodrähten. Nach dem erneuten Aufheizen in Heliumatmosphäre werden Powerfaktoren von $2820 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$ bei Raumtemperatur erreicht, die im Vergleich zu nicht in Telluratmosphäre getemperten Nanodrähten und in Telluratmosphäre getemperten Dünnschichten erhöht sind. In $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrähten können während des Temperns in Telluratmosphäre zwei Effekte auftreten: Zum einen kann aufgrund seines geringen Dampfdrucks Selen ausdampfen, zum anderen wird der Bismut zu Tellur Anteil ausgeglichen, sodass sich die Verbindung insgesamt an stöchiometrisches Bi_2Te_3 angleicht.^[137]

Zum besseren Vergleich der elektrochemisch abgeschiedenen Dünnschichten (offene Symbole) mit den Nanodrähten (gefüllte Symbole) sind in Abbildung 4.12 die Seebeck Koeffizienten der unbehandelten und Helium und/oder Tellur behandelten Proben gegen die elektrischen Leitfähigkeiten aufgetragen. Des Weiteren sind Linien mit konstanten Powerfaktoren eingezeichnet. Die Powerfaktoren für p-leitende Nanostäbe

sind etwas höher als die der Dünnschichten, auch wenn insbesondere in Telluratmosphäre getemperte Dünnschichten sehr hohe Seebeck Koeffizienten aufweisen, nur Helium getemperte Proben sind vergleichbar. Die Powerfaktoren der n-leitenden Nanodrähte sind signifikant erhöht verglichen mit den Werten für Dünnschichten. Dies kann durch die stark erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten der Nanodrähte erklärt werden. Hier wird deutlich, dass auch die Richtung, in der die Messung durchgeführt wird, einen starken Einfluss hat. Wie bereits diskutiert wurde, ist die Wachstumsrichtung der Nanodrähte senkrecht zur c-Achse und damit eine Richtung, in der die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu anderen Richtungen erhöht ist. Die Nanodrähte werden in dieser bevorzugten Transportrichtung vermessen, während die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in den Dünnschichten in Filmebene durchgeführt wurden, also senkrecht zur bevorzugten Transportrichtung.^[137] Des Weiteren weisen die Dünnschichten zahlreiche Korngrenzen auf, die zu vermehrter Streuung führen kann, wohingegen die Nanodrähte einkristallin sind. Insgesamt führt dies zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit von Nanodrähten. Dieser Umstand sollte bei der Konzipierung und Optimierung von thermoelektrischen Bauelementen basierend auf elektrochemisch abgeschiedenen Bi_2Te_3 -basierten Materialien berücksichtigt werden.

Allgemein ist zu erwarten, dass in Bi_2Te_3 -basierten einkristallinen Nanostäben verschiedene Effekte auftreten, die in Bulkmaterialien meist nicht beobachtbar sind. Die Anisotropie hat hier einen großen Einfluss, allerdings spielen auch andere Phänomene eine Rolle. Zwar werden auf dieser Größenskala keine Quantisierungseffekte erwartet, aber durch die größere Oberfläche (in Bezug auf das Volumen) werden vermehrt Streuprozesse auftreten (vergleiche Kapitel 2.3). Des Weiteren haben gut leitende Oberflächenzustände einen starken Einfluss auf den Transport (vergleiche Kapitel 2.4). Im Folgenden werden nun durchmesserabhängige Messungen an $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten diskutiert, um zu untersuchen, welche Auswirkungen diese Effekte haben.

4.2.2 Durchmesserabhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten

In Abbildung 4.13 sind (a) elektrische Leitfähigkeit, (b) Seebeck Koeffizienten und (c) Powerfaktoren von unbehandelten $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten mit Durchmessern von 45 nm (rote Quadrate), 80 nm (blaue Kreise) und 195 nm (gelbe Dreiecke) temperaturabhängig dargestellt. Die Seebeck Koeffizienten sind negativ über den gesamten Temperaturbereich und deuten auf ein n-leitendes Material hin. Dies stimmt mit den im letzten Abschnitt präsentierten Ergebnissen überein. Die absoluten Werte steigen mit steigender Temperatur an. Der Nanodraht mit dem größten Durchmesser (195 nm) weist fast über den gesamten Temperaturbereich die betragsmäßig höchsten Seebeck-Koeffizienten mit Werten bis zu von bis zu $-58 \mu\text{V K}^{-1}$ bei Raumtemperatur auf, die gegenüber nanokristallinem Bulkmaterial kleiner, aber vergleichbar zu elektrochemisch abgeschiedenen Dünnschichten^[156,137] sowie zu den Dünnschichten, die aus dem gleichen Elektrolyt hergestellt wurden, ist. Der Nanodraht mit dem kleinsten Durchmesser (45 nm) weist sehr ähnliche Werte auf, während der mit dem mittleren Durchmesser nur Seebeck Koeffizienten von $-28 \mu\text{V K}^{-1}$ erreicht. Ein möglicher Grund hierfür wären Unterschiede in der Stöchiometrie der Nanostäbe, da schon eine geringe Abweichung von der optimalen Zusammensetzung sich sehr negativ auf die thermoelektrische Leistung auswirken.^[144] Eine Veränderung der Zusammensetzung führt direkt auch zu einer Veränderung der Lage der Fermienergie, wobei diese einen sehr starken Einfluss auf den Seebeck Koeffizienten hat. Des Weiteren wurde bereits in Berechnungen gezeigt, dass die Abhängigkeit des Seebeck Koeffizienten vom Durchmesser sehr komplex ist und keine eindeutigen Trends aufweist.^[13] Die elektrischen Leitfähigkeiten der Nanostäbe weisen alle das gleiche Temperaturverhalten auf: Mit sinkender Temperatur steigt die elektrische Leitfähigkeit. Dieses Verhalten wird für metallähnliche Materialien erwartet. Bei Temperaturen unter 5 K sättigt das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit. Diese Sättigung kann durch das Ausfrieren von Phononen erklärt werden, wodurch keine Streuprozesse zwischen Elektronen und Phononen mehr stattfinden. Für Nanodrähte mit einem Durchmesser von 195 nm wird eine elektrische Leitfähigkeit von 1920 S cm^{-1} bei Raumtemperatur bestimmt, für 70 nm 2250 S cm^{-1} und für

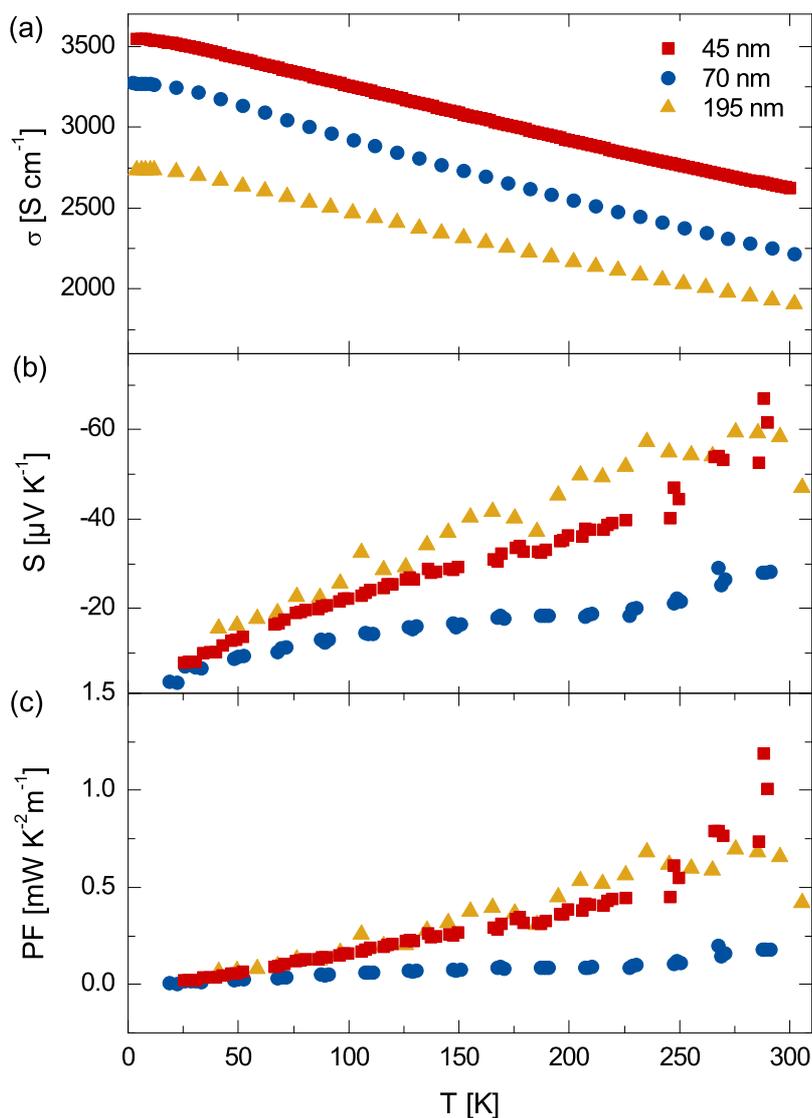


Abbildung 4.13: (a) Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit, (b) Seebeck Koeffizienten und (c) Powerfaktoren von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten mit Durchmessern von 45 nm (rote Quadrate), 80 nm (blaue Kreise) und 195 nm (gelbe Dreiecke).

45 nm 2650 S cm^{-1} . Diese Werte sind sehr hoch im Vergleich zu elektrochemisch abgeschiedenen Dünnschichten und bestätigen die in Kapitel 4.2.1 präsentierten Daten. Auch hier wird wieder in Wachstumsrichtung gemessen, die sich senkrecht zur c -Achse befindet und eine bevorzugte Transportrichtung ist. Des Weiteren ist ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit vom Durchmesser erkennbar: Je kleiner der Durchmesser des Drahtes, desto größer die elektrische Leitfähigkeit. Mit kleiner werdendem Durchmesser, wird der Oberflächen-zu-Volumen Anteil der Nanostäbe und

somit der Einfluss der Oberfläche auf den gesamten elektrischen Transport größer. Die beobachtete Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit geringer werdenden Durchmessern steht im Widerspruch zu der Annahme, dass mit kleiner werdendem Durchmesser die Leitfähigkeit des Materials durch vermehrte Streuprozesse an Grenzflächen kleiner wird (siehe Kapitel 2.3.1). Es muss daher eine andere Ursache hierfür geben. In Materialien mit topologischen Oberflächenzuständen setzt sich die elektrische Leitfähigkeit aus einem Bulk-Anteil und einem Anteil der sehr gut leitenden Oberfläche zusammen. Dadurch führt hier ein größeres Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis zu einer höheren Gesamtleitfähigkeit. Vor diesem Hintergrund und zusammen mit dem metallischen Temperaturverhalten weisen die Messungen auf die Existenz von metallähnlichen Oberflächenzuständen, die einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben, hin.

Aus den Seebeck Koeffizienten und Leitfähigkeiten ergeben sich Powerfaktoren von $0,7 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$, $0,2 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$ und $0,8 \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$ für die Nanodrähte mit 195 nm, 70 nm und 45 nm Durchmesser. Diese sind durch die niedrigen Seebeck Koeffizienten im Vergleich zu nanokristallinem Bulkmaterial kleiner.^[156] In der Literatur sind ähnliche Beobachtungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck Koeffizienten von Nanodrähten zu finden. In Tabelle 4.6 ist ein Überblick über thermoelektrische Eigenschaften von Bi_2Te_3 -basierten Nanostrukturen bei Raumtemperatur aus Publikationen der letzten zehn Jahre gegeben. Betrachtet man die Ergebnisse für die Bi_2Te_3 -basierten Materialien, so fällt auf, dass diese deutlich schlechtere thermoelektrische Eigenschaften aufweisen als Bulkmaterialien. Die maximalen erreichten ZT Werte unter diesen Publikationen wurde von Chen *et al.* und Hsin *et al.* publiziert und betragen 0,36 beziehungsweise 0,32.^[29,31] Dies ist nur ein Drittel von dem für Bulkmaterialien erreichten Wert.

In Abbildung 4.14 sind zum Vergleich temperaturabhängige Daten (Seebeck Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Powerfaktor) von Bi_2Te_3 -basierten Nanodrähten und Bulk-Werten dargestellt. Der Seebeck Koeffizient des Bulkmaterials ist über den gesamten Temperaturbereich deutlich höher als die Seebeck Koeffizienten der verschiedenen Nanostäbe. Die elektrische Leitfähigkeit des Bulkmaterials ist nur bei tiefen Temperaturen höher als die der Nanostäbe. Bei höheren Temperaturen sind die Leitfähigkeiten in den Nanostäben signifikant höher. Insgesamt führt dieses

Tabelle 4.6: Thermoelektrische Eigenschaften von Bi_2Te_3 -basierten Nanostrukturen (bei Raumtemperatur) (ED: Elektrochemische Abscheidung; VS: Vapor-Solid; VLS: Vapor-Liquid-Solid, *: durchschnittlich)

Material	Synthese	d [nm]	S [$\mu\text{V K}^{-1}$]	σ [S m^{-1}]	κ [$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$]	ZT	Referenz
$\text{Bi}_{0,54}\text{Te}_{0,46}$	ED	81	-30	70000	1	0,02	[28]
$\text{Bi}_{0,53}\text{Te}_{0,47}$	ED	20	-120	500			[159]
$\text{Bi}_{0,74}\text{Te}_{0,26}$	ED	55	-54	214000	3	0,06	[79]
Bi_2Te_3	ED	200			1,45		[52]
$\text{Bi}_2\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_3$	ED	50	-630				[160]
Bi_2Te_3	ED	120	-70	233000		0,36	[29]
Bi_2Te_3	ED	17	-70	260	0,05	0,01	[30]
Bi_2Te_3	ED	50	-120				[53]
Bi_2Te_3	ED	200			1,37		[54]
Bi_2Te_3	VLS	96x60	-157	20500			[57]
$\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$	ED	80	+156	72000			[150]
$\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$	ED	200	-115	220000			[150]
BiTe	VS		46	170000	4,5	0,02	[59]
Bi_2Te_3	VS		46	87000	1,2	0,05	[59]
$\text{Bi}_{0,45}\text{Te}_{0,55}$	ED	50	55	103000			[161]
Bi_2Te_3	VLS		div.	32000*	1,4*	0,18	[60]
Bi_2Te_3	ED	55	-150	70000	1,3	0,32	[31]
Bi_2Te_3	ED	187	-45	230000	2	0,07	[157]
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$	VLS	64x36	150	40000			[6]
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$	ED	45	-62	265000			
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$	ED	70	-28	225000			
$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$	ED	195	-58	192000			

Verhalten zu deutlich höheren Powerfaktoren der Bulkmaterialien. Die höchsten Powerfaktoren der Nanostäbe werden für ternäre Nanostäbe erzielt und liegen bei ca. der Hälfte des Bulkwertes. Auffallend ist, dass in keiner der Messungen (weder in den in Tab 4.6 noch in den in Abbildung 4.14 gezeigten Daten) zu Bulkmaterialien vergleichbare Seebeck Koeffizienten erreicht werden. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind aber in den meisten Fällen, insbesondere bei elektrochemisch abgeschiedenen Nanodrähten, deutlich höher als für Bulkmaterialien erzielte Werte. Da die elektrische Leitfähigkeit eines metallischen oder hochdotierten Materials (wie die Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden) eng mit dessen Seebeck Koeffizienten verknüpft ist (vergleiche Kapitel 2.1), wird hier ein Zusammenhang erwartet. Die erhöhten Leitfähigkeiten (die zu den verringerten Seebeck Koeffizienten führen) können in Nanostäben durch die reduzierte Größe des Materials bedingt sein. Aufgrund eines steigenden Einflusses der Oberfläche kann dieses

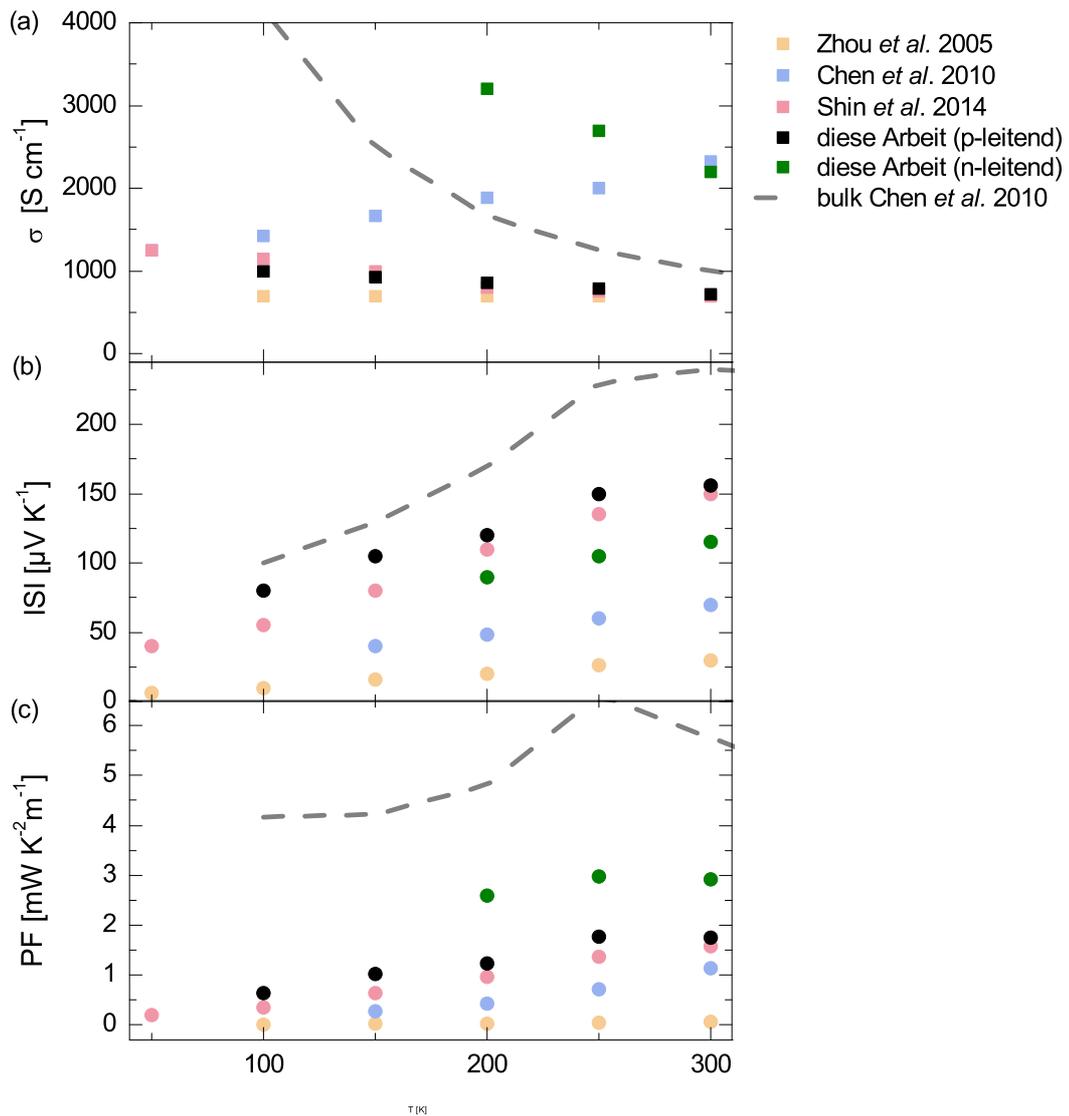


Abbildung 4.14: Temperaturabhängige Seebeck Koeffizienten (a), elektrische Leitfähigkeiten (b) und Powerfaktoren (c) von Bi_2Te_3 Nanodrähten, Bulk-Werten und der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen ternären Nanodrähte in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Daten wurden bereits in Referenz [28] (hellorange), Referenz [29] (hellblau) und Referenz [31] (hellrot) publiziert. Außerdem sind die Daten für $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ (grün) und für $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ Nanostäbe (schwarz) dargestellt. Die Bulkdaten sind aus Referenz [29] (gestrichelte graue Linie).

Verhalten in Bi_2Te_3 -basierten Materialien als Hinweis auf die Existenz von metallischen Oberflächenzuständen verstanden werden.^[13] Diese Oberflächenzustände haben in Nanostäben einen starken Einfluss auf die thermoelektrische Leistung. Sie äußern sich in sehr hohen elektrischen Leitfähigkeiten und führen zu einer Verringerung des Seebeck Koeffizienten. Letzteres dominiert die erhöhte Leitfähigkeit und

resultiert somit in einer stark verringerten Gesamtleistung.^[13] In einigen dieser Nanodrähte (und in vergleichbaren Nanodrähten, vergleiche Kapitel 2.4) wurden bereits Indikatoren für topologische Oberflächenzustände in Magnetowiderstandsmessungen beobachtet.^[6] Im folgenden Kapitel soll der Transport in den zylindrischen $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser mittels Magnetowiderstandsmessungen untersucht werden, um von Oberflächeneigenschaften und Transportmechanismen beziehungsweise deren Einflüssen zu charakterisieren.

4.3 Eindimensionaler Transport

Mit Magnetowiderstandsmessungen können Transporteffekte und dadurch die Transportmechanismen in Nanodrähten untersucht werden. In topologischen Isolatoren wird das Auftreten verschiedener Effekte, wie beispielsweise Magnetowiderstandsszillationen, erwartet, die Rückschlüsse auf den Transport zulassen (siehe Kapitel 2.4). In den $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäben mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser deutet das temperatur- und durchmesserabhängige Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bereits auf die Existenz von metallischen Oberflächenzuständen hin (vergleiche Kapitel 4.2.2). Im Folgenden werden die Ergebnisse von Messungen an zylindrischen Nanodrähten mit drei unterschiedlichen Durchmessern in zwei Magnetfeldkonfigurationen (B senkrecht und parallel zur Achse des Nanostabs) vorgestellt.

4.3.1 Paralleler Magnetowiderstand

Oberflächenzustände in Nanostäben können mithilfe von Besonderheiten in Magnetowiderstandsmessungen untersucht werden. In Abbildung 4.15 ist exemplarisch der

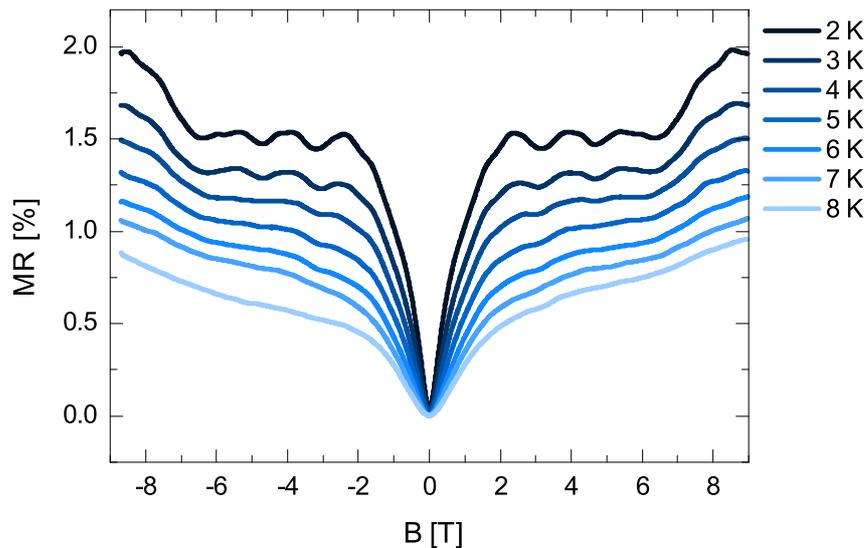


Abbildung 4.15: Paralleler Magnetowiderstand des 70 nm Durchmesser Nanodrahts von -9 T bis +9 T von 2 K (dunkelblau) bis 8 K (hellblau).

parallele Magnetowiderstand (das Magnetfeld ist parallel zur Nanostabachse angelegt) des 70 nm Durchmesser Nanodrahts von -9 T bis +9 T von 2 K (dunkelblau) bis 8 K (hellblau) in Abhängigkeit vom Magnetfeld dargestellt. Zwei Phänomene sind beobachtbar, die symmetrisch um 0 T sind und in allen Nanodrähten auftreten: Zum einen ist um ein magnetisches Feld von 0 T ein scharfes Minimum erkennbar, zum anderen treten bei höheren Feldern B -periodische Oszillationen auf, deren Amplitude mit steigender Temperatur abnimmt. Das scharfe Minimum bei 0 T kann der schwachen Antilokalisierung des Bulkanteils zugeordnet werden und ist ein Indiz für starke Spin-Bahn-Kopplung (vergleiche Kapitel 2.4.1).^[111] Um die Oszillationen genauer zu untersuchen, muss der Hintergrund zunächst eliminiert werden. Während in dem 70 nm Durchmesser Nanodraht die Oszillationen gut erkennbar sind, ist die Auswertung der Oszillationen in den 45 nm und 195 nm Nanodrähten schwieriger. Die Nanodrähte mit 195 nm Durchmesser weisen eine kleine Oszillationsperiode auf, die bei einer höheren Auflösung in B gut sichtbar wird (siehe Abbildung 4.16 (b)). In den Nanodrähten mit 45 nm Durchmesser ist zudem der absolute elektrische Widerstand aufgrund des geringen Durchmessers sehr hoch (im Bereich von einigen zehn $k\Omega$), während das Oszillationssignal klein ist (bei ca. 0,1 %). In Abbildung 4.16 (a-c) sind die extrahierten Magnetowiderstandsozillationen für alle Nanodrähte dargestellt. Für die weitere Auswertung werden die Minima ausgezählt und daraus ΔB bestimmt. Diese können dem Aharonov-Bohm Effekt zugeordnet werden, der aus phasenkohärentem Ladungstransport auf geschlossenen Bahnen resultiert (vergleiche Kapitel 2.4.2), die einen magnetischen Fluss einschließen. In topologischen Isolator Nanodrähten, beziehungsweise Nanodrähten mit gut leitenden Oberflächenzuständen, wird der Aharonov-Bohm Effekt als gängiger Nachweis für Oberflächentransport genutzt. Er tritt auf, wenn die Elektronen phasenkohärent um den Umfang der Nanodrähte kreisen. Die Oszillationsperiode hängt direkt mit der eingeschlossenen Fläche^[113] beziehungsweise bei einer Kreisfläche wie in den zylindrischen Nanostäben hier mit dem Radius r_{AB} zusammen. Es gilt

$$\Delta B = \frac{2\Phi_0}{A} = \frac{2h}{e\pi r_{AB}^2} \quad (4.1)$$

mit dem magnetischen Flussquant Φ_0 . Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.17

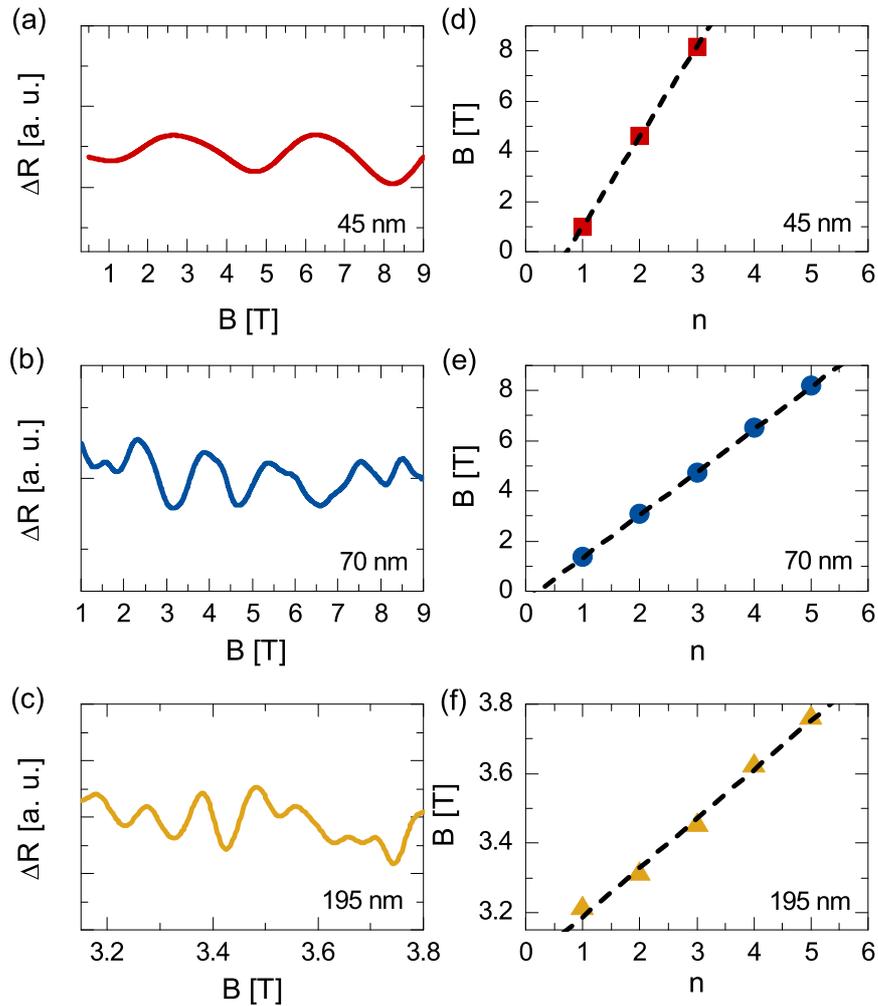


Abbildung 4.16: (a-c) Magnetowiderstandsoszillationen (Aharonov-Bohm) bei 2 K für Nanodrähte mit 45 nm (rot), 70 nm (gelb) und 195 nm (blau) Durchmesser (ohne den Hintergrund). (d-f) Indexplots für die Magnetowiderstandsoszillationen.

(b) dargestellt. Für geringe Schwankungen bei kleinen Radien ändert sich ΔB stark. Dieser Zusammenhang erschwert die Auswertung für Nanostäbe mit kleinen Durchmessern (wie beim 45 nm Nanodraht) erschwert. Für große Radien (wie beim 195 nm Durchmesser Nanodraht) hingegen ändert sich ΔB sehr wenig und erschwert hier wiederum die Auswertung und eine genaue Zuordnung - schon geringe Fehler bei der Bestimmung einzelner Minima wirken sich stark auf die gesamte Auswertung aus. Um solche Effekte zu vermeiden, werden Indexplots über viele Minima erstellt (vergleiche Abbildung 4.16 (d-f)), in denen B gegen die Minima n aufgetragen wird. Ein linearer Zusammenhang bedeutet eine konstante Oszillationsperiode, durch die

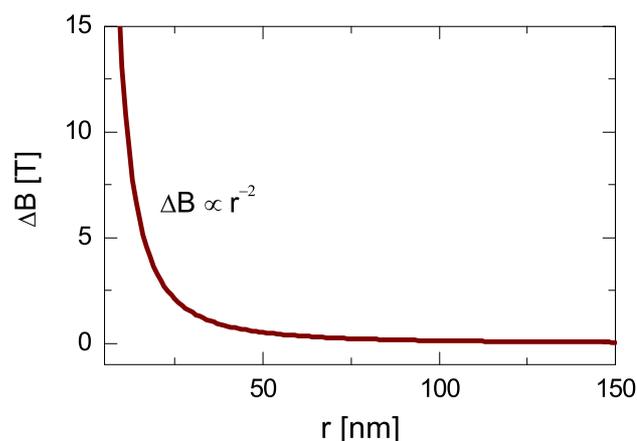


Abbildung 4.17: Zusammenhang zwischen der Magnetfeldperiode δB und dem Radius r beim Aharonov-Bohm Effekt

Tabelle 4.7: Am REM bestimmte und effektive Durchmesser der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäbe

Probe	d [nm]	ΔB [T]	d_{AB} [nm]
NW1	45	3,5	38
NW2	70	1,7	60
NW3	195	0,1	196

mit Gleichung 4.1 auf die effektiven Elektronenbahndurchmesser geschlossen werden kann. Aus den Indexplots ergeben sich ΔB von 3,5 T (für den Nanodraht mit 45 nm Durchmesser), 1,7 T (für den Nanodraht mit 70 nm Durchmesser) und 0,1 T (für den Nanodraht mit 195 nm Durchmesser). Diese Werte führen zu effektiven Durchmessern $d_{\text{AB}} = 2r_{\text{AB}}$ von 38 nm, 60 nm und 196 nm. In Tabelle 4.7 ist eine Übersicht über diese Werte gegeben. Die aus den Aharonov-Bohm Oszillationen bestimmten Durchmesser sind in guter Übereinstimmung mit den am REM bestimmten Durchmessern. Dies ist ein starkes Anzeichen für Oberflächentransport durch gut leitfähige Oberflächenzustände in diesen Nanodrähten und unterstützt die Ergebnisse aus der Analyse der elektrischen Leitfähigkeiten.

4.3.2 Transversaler Magnetowiderstand

Magnetowiderstandsmessungen in einer Konfiguration mit dem Magnetfeld senkrecht zur Stabachse sind in Abbildung 4.18 exemplarisch für den Nanostab mit 70 nm Durchmesser dargestellt. Drei Phänomene treten bei Nanostäben mit allen

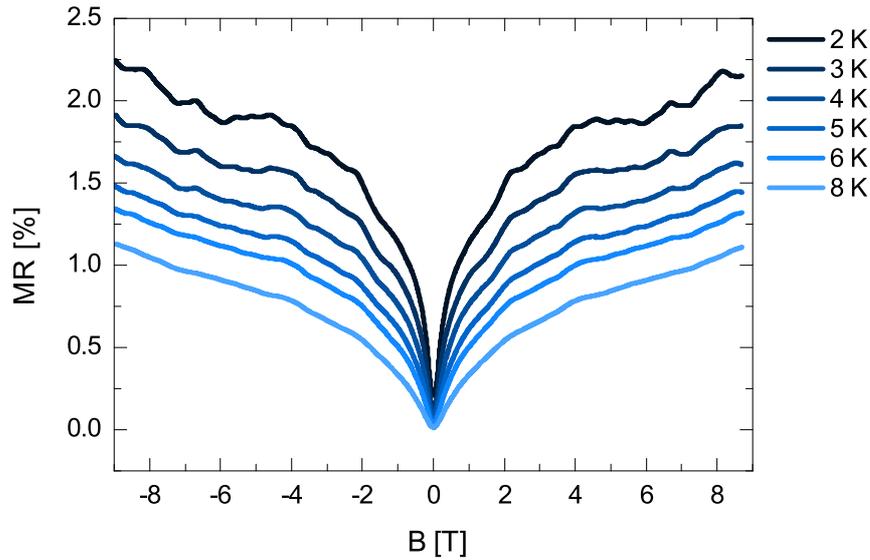


Abbildung 4.18: Transversaler Magnetowiderstand des 70 nm Durchmesser Nanodrahts von -9 T bis +9 T von 2 K (dunkelblau) bis 8 K (hellblau).

drei Durchmessern auf: Erstens bildet sich um ein Magnetfeld von 0 T ein scharfes Minimum aus, zweitens können überlagerte Oszillationen mit großen Oszillationsperioden (im Bereich von mehreren Tesla) beobachtet werden und drittens treten Magnetowiderstandsoszillationen auf, deren Amplitude mit steigender Temperatur kleiner wird. Das Minimum bei 0 T kann wie auch in den Magnetowiderstandsmessungen im parallelen Feld der schwachen Antilokalisierung der Ladungsträger zugeordnet werden. Es wird mit dem Hikami-Larkin-Nagaoka Modell für ein planares 2D System mit der Formel aus Kapitel 2.4.1 ausgewertet und für die verschiedenen Temperaturen werden Phasenkohärenzlängen L_c bestimmt. Die Daten werden mit den Fits aus Gleichung 2.12 in Abbildung 4.19 für Nanodrähte mit 45 nm (a), 70 nm (b) und 195 nm (c) Durchmesser dargestellt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Phasenkohärenzlängen kann auf die Dimension, in der der Transport stattfindet, geschlossen werden. Die Phasenkohärenzlängen hier sind proportional zu $T^{-0,41}$ (45 nm), $T^{-0,61}$ (70 nm) und $T^{-0,54}$ (195 nm). Diese Werte sind nahe an dem Wert für ein zweidimensionales System ($T^{-1/2}$),^[112] was ein Hinweis auf 2D Transport in den Nanodrähten ist. Die Vorfaktoren α ergeben sich aus den Fits allerdings zu Werten zwischen -0.1 und -0.3, die von dem erwarteten Wert von -0,5 für starke Spin-Bahn-Kopplung und nicht vorhandene magnetische Streuung abweichen. Dies

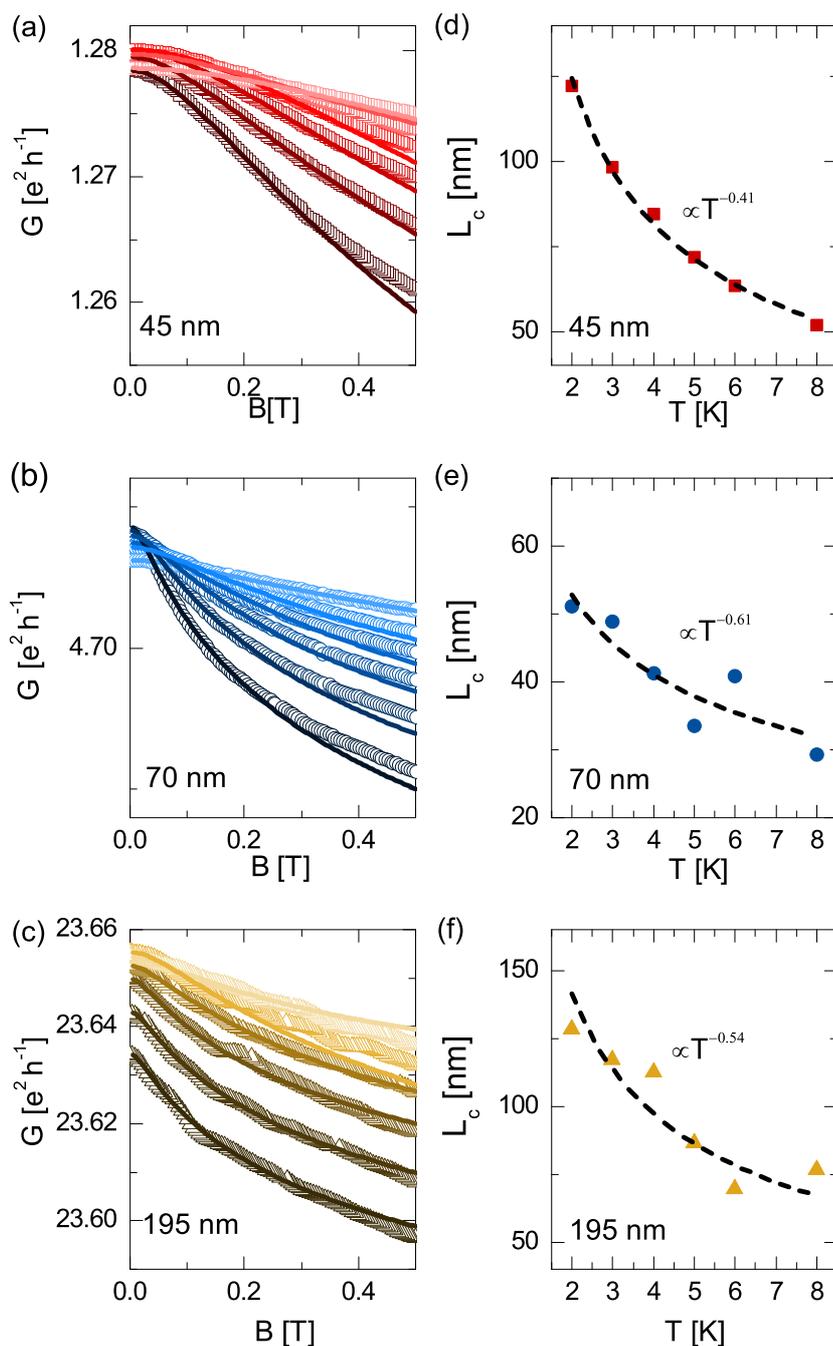


Abbildung 4.19: Analyse der schwachen Antilokalisierung für Nanodrähte mit 45 nm (rot), 70 nm (blau) und 195 nm (gelb) Durchmesser. (a-c) Hikami-Larkin-Nagaoka Fits und (d-f) Temperaturabhängigkeit der extrahierten Kohärenzlängen.

kann dadurch erklärt werden, dass die schwache Antilokalisierung, die hier beobachtet wird, nicht nur durch 2D Zustände verursacht wird, sondern dass weitere Transportkanäle hinzukommen können, wie beispielsweise der Bulkkanal, der auch

in paralleler Konfiguration beobachtet wird. Das Minimum bei 0 T durch die schwache Antilokalisierung ist immer die Summe aus Anteilen von allen auftretenden Transportkanälen. Hinzu kommt, dass das Hikami-Larkin-Nagaoka Modell für ein planares 2D System entwickelt wurde. Bei den hier untersuchten Nanodrähten handelt es sich aber um zylindrische Nanodrähte mit einer gekrümmten Oberfläche. Dies kann zu Abweichungen vom Modell führen.

Die beobachteten überlagerten Oszillationen mit großen Perioden können durch Shubnikov-de-Haas Oszillationen aus dem Bulkkanal erklärt werden. Diese können parallel zu weiteren Transportkanälen existieren und unabhängig ausgewertet werden.^[162] Aus der Temperaturabhängigkeit der Amplituden der Leitwerte G beziehungsweise der Leitfähigkeiten $\frac{\Delta G(T)}{\Delta G(0)} = \frac{\Delta \sigma(T)}{\Delta \sigma(0)}$ der Oszillationen können effektive Zyklotronmassen der Ladungsträger m_c im Bulk bestimmt werden. Dies kann durch folgende Relation beschrieben werden:^[94,61]

$$\frac{\Delta \sigma(T)}{\Delta \sigma(0)} = \frac{X(T)}{\sinh(X(T))} \text{ mit } X(T) = \frac{2\pi^2 k_B T m_c}{\hbar e B}. \quad (4.2)$$

In Abbildung 4.20 sind die bestimmten Amplituden in Abhängigkeit von der Temperatur mit den Fits zur Bestimmung der effektiven Massen dargestellt. Für Nanodrähte mit 45 nm Durchmesser ergibt sich mit Gleichung 4.2 eine effektive Ladungs-

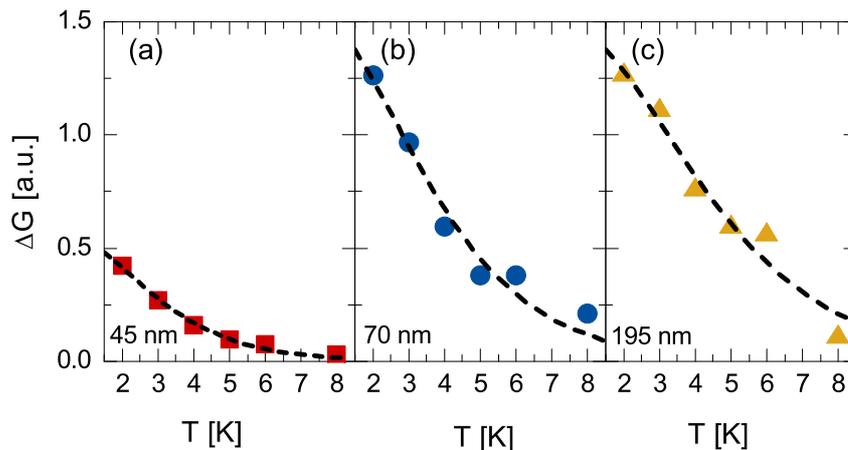


Abbildung 4.20: Fits zur Bestimmung der effektiven Massen aus der temperaturabhängigen Amplitude des Leitwerts G für Nanodrähte mit (a) 45 nm (rot), (b) 70 nm (blau) und (c) 195 nm (gelb) Durchmesser

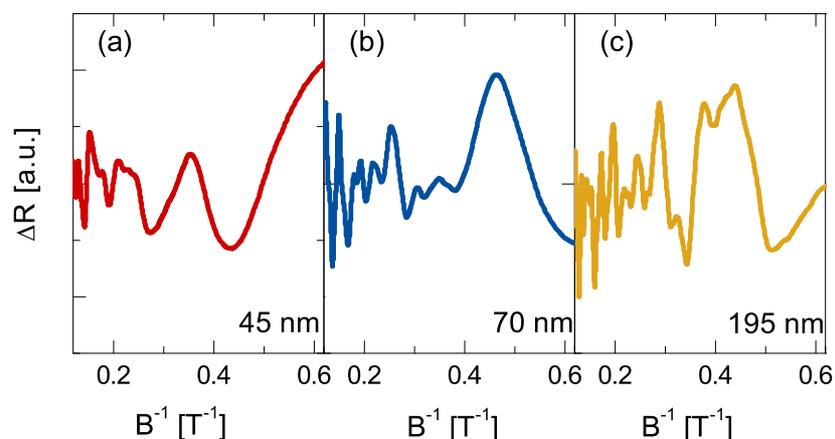


Abbildung 4.21: Magnetowiderstandsozillationen (ohne den Hintergrund) bei 2 K für Nanodrähte mit (a) 45 nm (rot), (b) 70 nm (blau) und (c) 195 nm (gelb) Durchmesser, geplottet gegen das inverse Magnetfeld. Es kann keine konstante Oszillationsperiode beobachtet werden.

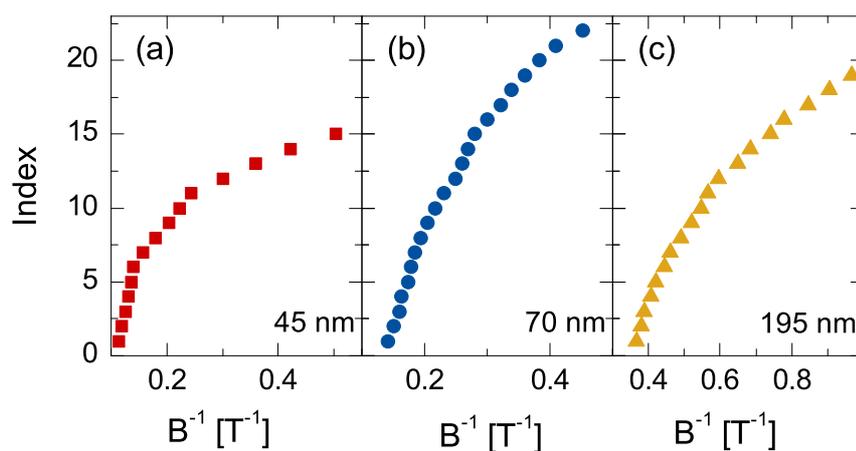


Abbildung 4.22: Indexplots der Magnetowiderstandsozillationen bei 2 K für Nanodrähte mit (a) 45 nm (rot), (b) 70 nm (blau) und (c) 195 nm (gelb) Durchmesser

trägermasse von $0,2 m_0$ (wobei m_0 die Elektronenmasse ist), für 70 nm $0,3 m_0$ und für 195 nm $0,1 m_0$. Diese Werte liegen in der Größenordnung von effektiven Elektronenmassen in $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Bulkmaterialien.^[163]

Die auftretenden kleineren Oszillationen (bei 2 K) sind in Abbildung 4.21 für Nanodrähte mit 45 nm (a), 70 nm (b) und 195 nm (c) Durchmesser gegen das inverse Magnetfeld dargestellt. Hierfür wurde der Hintergrund abgezogen. In den Daten kann keine konstante Oszillationsperiode beobachtet werden, wie sie für Shubnikov-

de-Haas Oszillationen von einem planaren 2D System oder einem 3D Bulkmaterial erwartet werden würde. Der Abstand zwischen zwei Minima (der dem Abstand zwischen zwei Landau Niveaus entspricht) sollte konstant sein und somit zu einem linearen Zusammenhang zwischen den Landau Niveaus n und dem inversen des Magnetfeldes $1/B$ führen (vergleiche Kapitel 2.4.4). In einem 2D Fall ist der Zusammenhang gegeben durch^[94]

$$2\pi(n + \gamma) = \frac{\pi k_F^2 \hbar}{eB}. \quad (4.3)$$

Mit dem Fermiwellenvektor k_F und der Konstanten $\gamma = 0,5$ für eine π -Berry Phase wie im Falle der idealen 2D Dirac Fermionen.^[164] Aus diesem Zusammenhang kann eine effektive 2D Ladungsträgerkonzentration n_{2D} bestimmt werden

$$n_{2D} = \frac{k_F^2}{2\pi}. \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.22 sind die Positionen der Minima n , hier als Index bezeichnet, gegen das inverse Magnetfeld aufgetragen. Für große $1/B$ (und damit kleine Magnetfelder) besteht ein annähernd linearer Zusammenhang, bei kleiner werdenden $1/B$ knickt der Verlauf der Minima nach unten ab. Dies kann mit dem 2D Modell beziehungsweise mit Shubnikov-de-Haas Oszillationen für 2D oder 3D Transport nicht erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass es sich bei den Oszillationen in höheren Magnetfeldern um universelle Leitwertfluktuationen bedingt durch Störstellen beziehungsweise Streuzentren im Material handelt (vergleiche Kapitel 2.4.3). Um dies zu prüfen, werden die Oszillationen nach der Methode, die von Kim *et al.* in Referenz [118] beschrieben wurde, ausgewertet. Hierfür werden aus der Autokorrelationsfunktion des Leitwerts

$$F(\Delta B) = \langle \delta G(B) \cdot \delta G(B + \Delta B) \rangle_B \quad (4.5)$$

temperaturabhängige Korrelationsfelder B_c beziehungsweise Phasenkohärenzlängen L_c ermittelt. Für das Korrelationsfeld gilt

$$F(\Delta B_c) = 1/2F(0). \quad (4.6)$$

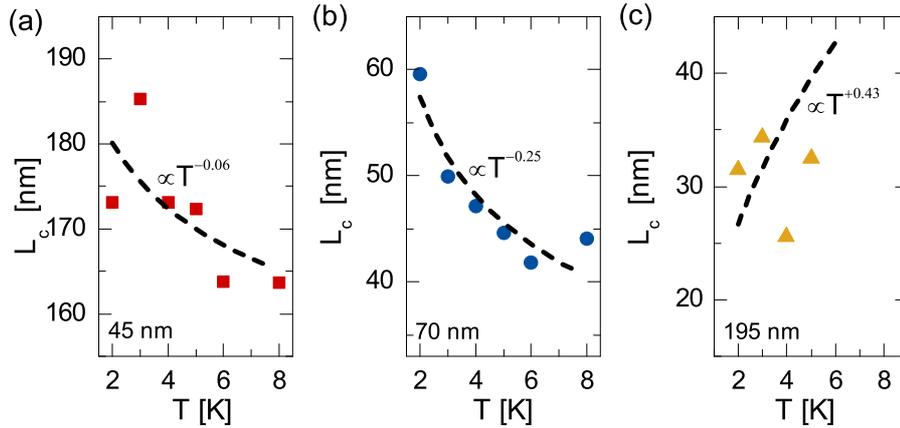


Abbildung 4.23: Temperaturabhängigkeit der Kohärenzlängen, die mit einem Modell für universelle Leitwertfluktuationen nach Referenz [118] berechnet worden, für Nanodrähte mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser

Über den Zusammenhang

$$B_c = \frac{h}{edL_c} \quad (4.7)$$

kann mit dem Durchmesser d die Kohärenzlänge berechnet werden. In Abbildung 4.23 sind die temperaturabhängigen Kohärenzlängen für Nanodrähte mit 45 nm (a), 70 nm (b) und 195 nm (c) Durchmesser dargestellt. Auch hier gilt: Phasenkohärenzlängen, die proportional zu $T^{-1/3}$, $T^{-1/2}$ oder $T^{-3/4}$ sind, deuten auf Transport in ein, zwei oder drei Dimensionen hin.^[112] Ein solchen Zusammenhang kann aber für keinen der Nanodrähte eindeutig nachgewiesen werden. Insbesondere für die Nanodrähte mit 45 nm und 195 nm Durchmesser ist kein eindeutiges Verhalten erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass die Oszillationen nicht durch universelle Leitwertfluktuationen erklärbar sind. Diese Oszillationen müssen somit eine andere Ursache haben.

Vor dem Hintergrund, dass das Temperaturverhalten der elektrischen Leitfähigkeit und die im parallelen Magnetfeld beobachteten Aharonov-Bohm Oszillationen auf metallische Oberflächenzustände in den Nanostäben hinweisen, ist die Vermutung naheliegend, dass auch die Oszillationen, die in transversalen Magnetfeldern beobachtet werden, durch die Elektronen auf der Oberfläche verursacht werden. Die Oberfläche von den hier untersuchten zylindrischen Nanostäben ist gekrümmt. Dies wurde in keinem der bisher vorgestellten Modelle berücksichtigt. In Abbildung 4.24

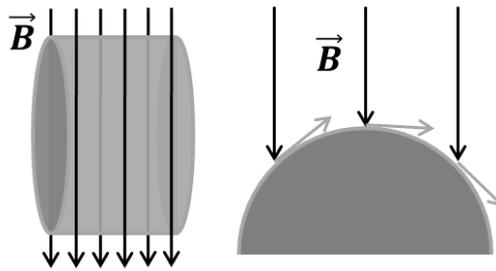


Abbildung 4.24: Skizze von einem Zylinder im homogenen Magnetfeld

ist eine Skizze von einem Zylinder in einem transversalen Magnetfeld dargestellt. Der Winkel zwischen Oberfläche und Magnetfeld verändert sich in Abhängigkeit von der Position auf dem Nanodraht. Nur in der Mitte des Drahtes ist ein rechter Winkel zwischen Oberfläche und Magnetfeld gegeben. An den Seiten sind Oberfläche und Magnetfeld parallel zueinander. Dies bewirkt auch eine Änderung des Potentials, das auf die Elektronen wirkt, in Abhängigkeit von der Position auf dem Draht und führt dazu, dass die oben beschriebenen Modelle in der Form nicht mehr gelten. Es muss ein gekrümmtes 2D Elektronensystem betrachtet werden. In einem gekrümmten 2D Elektronensystem sind in Abhängigkeit von der Stärke des (externen) Potentials und der Krümmung verschiedene Elektronenzustände beziehungsweise Elektronenbahnen möglich. Steht das Magnetfeld senkrecht auf dem System (in der Mitte des Drahtes), so bilden sich Zyklotronbahnen. Steht das Magnetfeld parallel dazu (an den Seiten des Drahtes), bilden sich 1D Randkanäle mit 1D Oberflächenzuständen. In Abbildung 4.25 sind diese zwei Grenzfälle dargestellt. Diese Mechanismen werden von der Stärke des Magnetfeldes, der Position und dem Wellenvektor der Elektronen beeinflusst.^[4,128,125] Abhängig von diesen Parametern können auch Mischbahnen auftreten, wie beispielsweise Spiralbahnen (siehe Kapitel 2.4.6). Insgesamt werden die Elektronenbahnen beziehungsweise Energiezustände in Zyklotronbahnen (Landau Niveaus/Levels), Randzustände und zwei weitere Klassen gruppiert,^[4] die hier nicht weiter betrachtet werden. Welche Zustände dominieren, hängt von den oben erwähnten Parametern ab.

Durch das modulierte Potential auf der Oberfläche des Nanodrahtes, das aus der Projektion des transversalen Magnetfeld auf die zylindrisch gekrümmte Oberfläche resultiert, können sich also in hohen Magnetfeldern quasi-1D Kanäle bilden, die

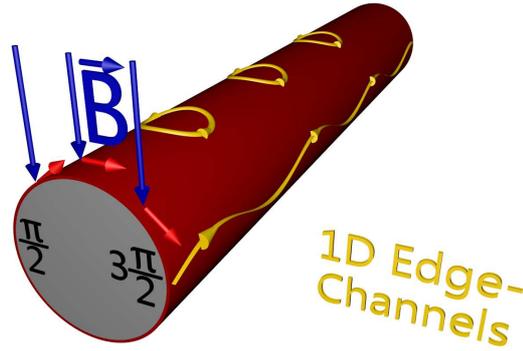


Abbildung 4.25: Elektronenbahnen auf einem Zylinder im transversalen Magnetfeld

den Transport im Nanodraht stark beeinflussen können. Das Auftreten solcher 1D Oberflächenzustände wurde bereits theoretisch für verschiedene zylindrische Dirac Systeme vorhergesagt, beispielsweise für zylindrische Bi_2Se_3 Nanodrähte^[4] und zylindrische topologische Isolatoren,^[3] sowie für Kohlenstoffnanoröhren.^[125,127] Siu *et al.* haben Simulationen der Ladungsdichte und Spindichten für verschiedene Bänder in einem zylindrischen topologischen Isolator in Abhängigkeit vom Wellenvektor der Ladungsträger beziehungsweise der Position auf dem Zylinder in einem transversalen Magnetfeld durchgeführt.^[3] An den Seiten des Zylinders sind diese Dichten insbesondere für die unteren Energiebänder stark erhöht. Dies bedeutet, dass sich die Ladungsträger hier konzentrieren. Dies führt dazu, dass in der Konfiguration 1D Randkanäle den Transport dominieren.

Physikalisch erklären kann man die Entstehung der 1D Transportkanäle durch zwei verschiedene Effekte, die mit stärker werdendem Magnetfeld gleichzeitig auftreten und zum nicht-linearen Verhalten von $n(1/B)$ führen: Zum einen verschieben sich die 1D Bänder kontinuierlich, zum anderen werden nach und nach weniger Zustände in den Bändern besetzt. Zur quantitativen Analyse der hier gezeigten nicht linearen (Landau) Indexplots soll nun ein Modell angewendet und angepasst werden, das von Nemeč *et al.* entwickelt wurde.^[126] Für den Hamiltonian eines zylindrischen Dirac Systems gilt in einem transversalen magnetischen Feld

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(B, \theta)_{1D} = \underbrace{\frac{1}{2mr^2} p_\theta^2}_{\text{freies Elektron}} + \underbrace{\frac{1}{2m} [p_z - eBr \sin \theta]^2}_{\text{effektives Potential}}. \quad (4.8)$$

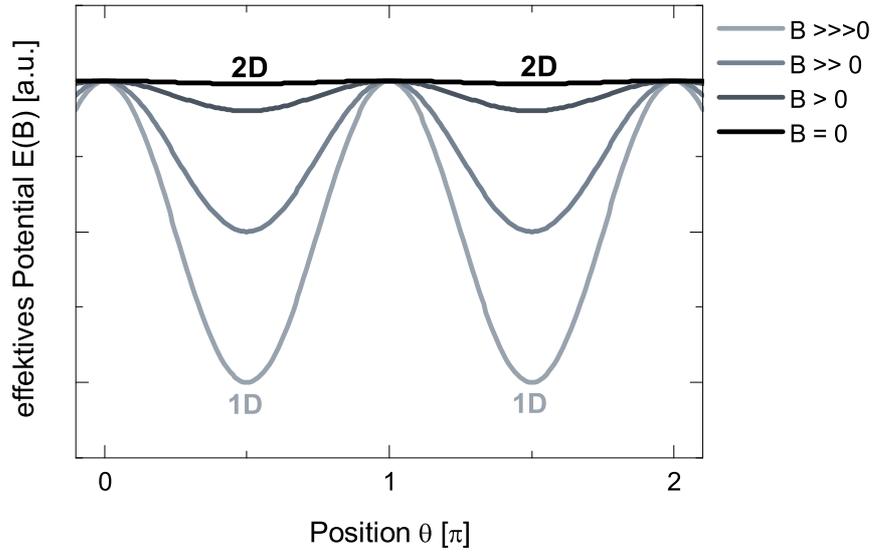


Abbildung 4.26: Skizze von dem effektiven Potential auf die Elektronen auf der Oberfläche des Nanodrahts in Abhängigkeit von der azimutalen Position für steigende Magnetfelder.

Mit dem Impuls p , der azimutalen Koordinate θ und der Koordinate entlang der Nanodrahtachse z . Der erste Term beschreibt freie Elektronen, während der zweite Term das effektive Potential, das die Elektronen auf der Oberfläche des Nanodrahtes beeinflusst, berücksichtigt. Eine Skizze des Potentials in Abhängigkeit von der Position auf dem Draht für verschiedene Magnetfelder ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Durch das stärker werdende Magnetfeld bilden sich Potentialminima an den Seiten des Nanodrahtes aus. Im Grenzfall hoher magnetischer Felder kann der Transport durch die 1D Transportkanäle an den Seiten des Nanodrahtes beschrieben werden. Im Grenzfall kleiner Magnetfelder ist der Abstand der Minima gleichmäßig, hier dominiert das 2D Elektronensystem und kann durch das entsprechende Modell beschrieben werden (Gleichung 4.15).

Für den 1D Fall kann ab einem bestimmten Magnetfeld B_{krit} analog zur Argumentation von Nemeč *et al.* eine Taylorentwicklung des effektiven Potentials in Gleichung 4.8 um die Minima durchgeführt und so das Energiespektrum bestimmt werden. Das kritische Magnetfeld ergibt sich aus^[126]

$$B_{\text{krit}} < \frac{\hbar k_z}{er}. \quad (4.9)$$

Mit dem Wellenvektor entlang der Nanostabachse k_z . Das Energieeigenwertspektrum E_n ergibt sich in erster Näherung zu^[126]

$$E_n = \frac{\hbar}{mr} \sqrt{(eBr)^2 - (\hbar k_z)^2} \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (4.10)$$

Durch Umformung ergibt sich so für die 1D Landau Niveaus

$$n = \frac{E_n mr}{\hbar \sqrt{(eBr)^2 - (\hbar k_z)^2}} - \frac{1}{2}. \quad (4.11)$$

Für eine feste Fermienergie E_F mit dem Fermiwellenvektor k_F kann diese Gleichung 4.11 umgeformt werden zu

$$n = \frac{k_F^2 \hbar}{2e} \frac{1}{\sqrt{B^2 - \frac{\hbar k_F^2}{er}}} - \frac{1}{2}, \quad (4.12)$$

wobei für die Fermienergie gilt:^[88]

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (4.13)$$

In Abbildung 4.27 (a-c) sind die aus den Magnetowiderstandssoszillationen extrahierten Minima dargestellt, die im Grenzfall hoher Magnetfelder über B_{krit} (beziehungsweise kleinen inversen Feldern) mit Gleichung 4.12 gefittet wurden. Die Fits beschreiben das Verhalten sehr gut und es können Fermiwellenvektoren von $2,27 \times 10^{-2} \text{ \AA}$, $2,62 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ und $2,57 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ für Nanodrähte mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser bestimmt werden. Die 1D Ladungsträgerkonzentration n_{1D} kann mithilfe des Fermiwellenvektors bestimmt werden, es gilt

$$n_{1D} = 2k_F. \quad (4.14)$$

Es ergeben sich 1D Ladungsträgerkonzentrationen von $4,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, $5,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ und $5,1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ für Nanodrähte mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser. In Tabelle 4.8 ist ein Überblick über diese Werte gegeben.

In kleinen Magnetfeldern, das heißt für hohe $1/B$, ist das Verhalten der Minima annähernd linear. Dieser Bereich kann mit dem 2D Modell aus Gleichung 4.3 aus-

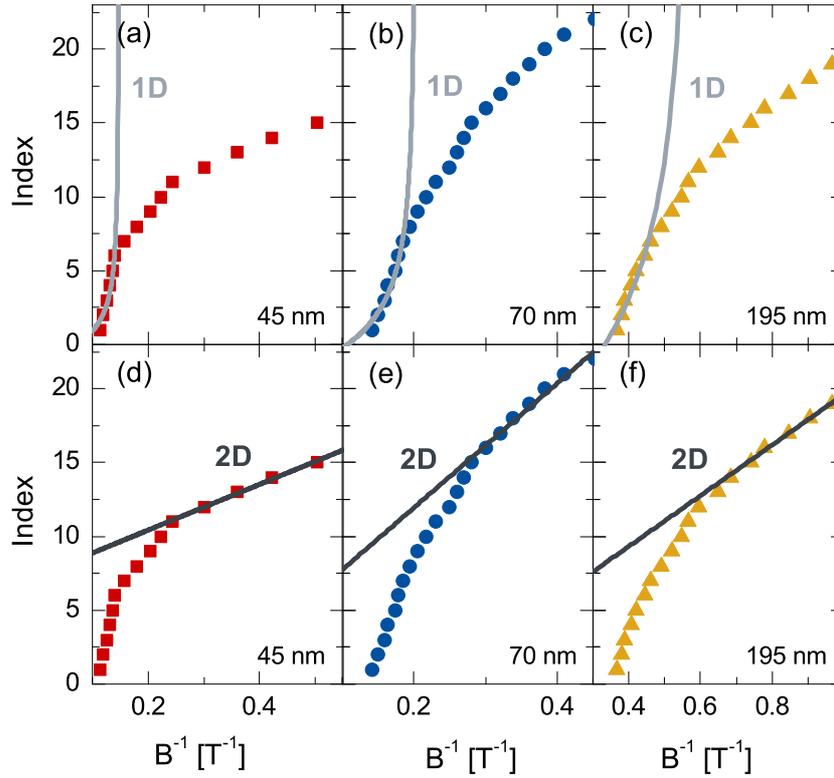


Abbildung 4.27: (a-c) Indexplots für die transversalen Magnetowiderstandsoszillationen mit Berücksichtigung des 1D Beitrags zur Energieverteilung (vergleiche Gleichung 4.12) in hohen Magnetfeldern und (d-f) mit 2D-Fits (vergleiche Gleichung 4.15) in schwachen Magnetfeldern. Der Index beschreibt einen qualitativen Wert der Landau Niveaus, die genauen Werte für den 2D beziehungsweise 1D Fall sind um Konstante verschoben.

Tabelle 4.8: Überblick über Ladungsträgerkonzentrationen und Fermiwellenvektoren der Nanodrähte mit den Durchmessern d für den 1D (ab dem kritischen Magnetfeld B_{krit}) und 2D Grenzfall

	d [nm]	B_{krit} [T]	$k_{\text{F},1\text{D}}$ [10^{-2} \AA]	$n_{1\text{D}}$ [10^6 cm^{-1}]	γ	$k_{\text{F},2\text{D}}$ [10^{-2} \AA]	$n_{2\text{D}}$ [10^{11} cm^{-2}]
NW1	45	6,8	2,27	4,5	0,67	2,17	7,5
NW2	70	4,9	2,62	5,2	0,47	3,57	20
NW3	195	1,7	2,57	5,1	0,53	2,28	8,3

gewertet werden, für die Landau Niveaus gilt hier

$$n = \frac{k_{\text{F}}^2 \hbar}{2eB} - \gamma. \quad (4.15)$$

Fits mit dieser Gleichung sind in Abbildung 4.27 (d-f) für kleine Magnetfelder dargestellt. Diese beschreiben das Verhalten der Landau Niveaus im Grenzfall klei-

ner Felder (beziehungsweise hoher inverser Felder) gut. Die y-Achsen Abschnitte γ liegen mit 0,67, 0,47 und 0,53 für Nanodrähte mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser nahe am Wert für ideale Dirac Fermionen von $\gamma = 0,5$. Auch aus diesem Modell können Fermiwellenvektoren berechnet werden. Diese ergeben sich zu $2,17 \times 10^{-2} \text{ \AA}$, $3,57 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ und $2,28 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ für Nanodrähte mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser und stimmen gut mit den aus dem 1D Modell berechneten Werten überein. Mit Gleichung 4.4 können außerdem 2D Ladungsträgerkonzentrationen von $7,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $2,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $8,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ für Nanodrähte mit 45 nm, 70 nm und 195 nm Durchmesser bestimmt werden (vergleiche Tabelle 4.8). Die berechneten Ladungsträgerkonzentrationen sind vergleichbar mit Literaturwerten von 2D Oberflächenladungsträgerkonzentrationen der topologischen Isolatoren Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 .^[55,61,94,103,102] Der Nanodraht mit 70 nm Durchmesser weist die höchsten Ladungsträgerkonzentrationen und die größten Fermiwellenvektoren auf, was auf eine Verschiebung der Fermienergie hindeutet. Da der Seebeck Koeffizient auf diese Größen sehr sensitiv ist,^[13] kann dies ein weiterer Grund dafür sein, dass dieser Nanodraht die geringsten Seebeck Koeffizienten aufweist (vergleiche Kapitel 4.2.2).

Die Magnetotransportmessungen an den zylindrischen $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten in einer senkrechten Konfiguration lassen wie auch die Messungen in einer parallelen Konfiguration insgesamt auf die Existenz von metallischen Oberflächenzuständen schließen, die den (thermo-)elektrischen Transport stark beeinflussen. Im Nullfeld oder in schwachen Magnetfeldern können diese durch ein zweidimensionales System beschrieben werden, das bei stärker werdenden Magnetfeldern in eindimensionale Transportkanäle überführt wird, die den Oberflächentransport dominieren.

4.3.3 Transversaler Magnetowiderstand in Materialien mit Selen-Anteil zwischen 5 % und 15 %

Da die topologischen Isolatoreigenschaften von der Lage der Fermienergie abhängen, die wiederum von der Zusammensetzung der Probe abhängt, soll untersucht werden, ob das Modell auch für andere Bi_2Te_3 -basierte Materialien gilt. Die diskutierten Effekte und Eigenschaften sind stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben

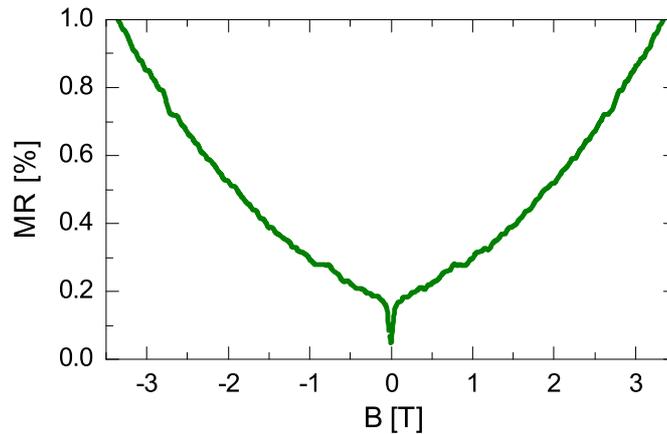


Abbildung 4.28: Magnetowiderstand des $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrahtes bei 2 K im transversalen Magnetfeld

abhängig, daher ist für eine Auswertung und Analyse der Messdaten eine wohldefinierte Oberfläche unbedingt notwendig. Da die elektrochemisch abgeschiedenen $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanodrähte eine sehr raue und ungleichmäßige Oberfläche mit aufgewachsenen Kristalliten haben, können hier magnetfeldabhängige Messungen dieser Art nicht ausgewertet werden. Somit wird das Modell im Folgenden nur auf die Messungen an $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäben mit einem höheren Selen-Anteil zwischen 5 % und 15 % angewendet. Hierfür werden Magnetowiderstandsmessungen (in einer senkrechten Konfiguration) der $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrähte analysiert. In Abbildung 4.28 ist der Magnetowiderstand des Nanodrahtes bei 2 K dargestellt. Auch hier sind wieder ein Minimum um ein Magnetfeld von 0 T, das durch schwache Antilokalisierung verursacht ist, sowie Oszillationen erkennbar. Zur Analyse des Transports wurden die Magnetowiderstandsozillationen ausgewertet. Hierfür wurden diese zunächst vom Hintergrund extrahiert (siehe Abbildung 4.29 (a)), gegen das inverse Magnetfeld geplottet und die Minima ausgezählt (siehe Abbildung 4.29 (b)). Die Oszillationen weisen keine konstante Oszillationsperiode auf, in dem Indexplot ist wieder ein Abknicken erkennbar. Für kleine Magnetfelder (hohe $1/B$) zeigt sich ein lineares Verhalten der Minima, das mit dem 2D Modell mit Gleichung 4.3 beschrieben werden kann. Ein Fit des 2D Anteils ist in Abbildung 4.29 (b) enthalten und ergibt Fermiwellenvektoren von $0,63 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Mit Gleichung 4.4 kann eine 2D Ladungsträgerkonzentration von $6,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt werden (siehe auch Tabelle

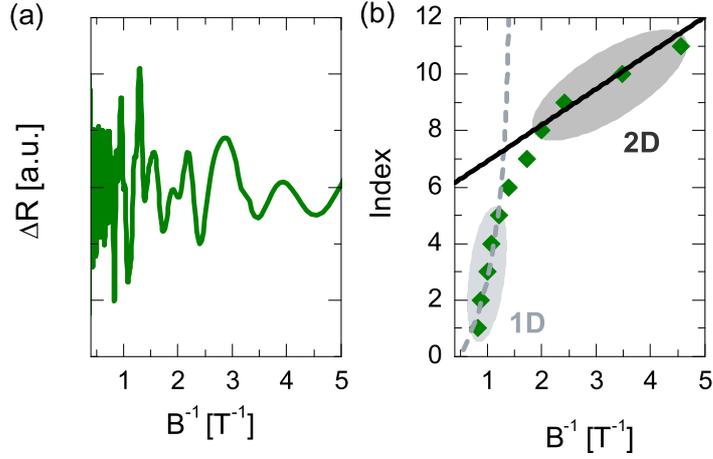


Abbildung 4.29: (a) Magnetowiderstandsoszillationen (ohne den Hintergrund) bei 2 K für den Nanodraht mit 200 nm Durchmesser, geplottet gegen das inverse Magnetfeld. (b) Dazugehöriger Indexplot mit 2D-Fit (vergleiche Gleichung 4.15) in schwachen Magnetfeldern und mit Berücksichtigung des 1D Beitrags zur Energieverteilung (vergleiche Gleichung 4.12) in hohen Magnetfeldern.

4.9). Für hohe Magnetfelder (kleine $1/B$) kann das Verhalten wiederum mit den 1D Transportkanälen erklärt werden, die sich hier ausbilden. In 4.29 (b) ist für hohe Magnetfelder ein Fit mit Gleichung 4.12 eingezeichnet, aus dem Fermiwellenvektoren von $1,0 \times 10^{11} \text{ \AA}^{-2}$ ermittelt werden können. Die 1D Ladungsträgerkonzentration ergibt sich aus Gleichung 4.14 zu $2,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Werte für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit geringeren Selen-Anteilen. Kleine Abweichungen können durch Abweichungen in der Komposition durch den zunehmenden Selen-Anteil erklärt werden. Da sich die Energiestrukturen von Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 stark unterscheiden,^[2] ist für $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Materialien ist mit steigendem Selen-Anteil eine Verschiebung Energiestruktur von Bi_2Te_3 zu der von Bi_2Se_3 zu erwarten. Dies führt auch schon bei leichten Änderungen des Selen-Anteils zu einer Änderung der Fermienergie und der Energiestruktur der Oberfläche, resultierend in unterschiedlichen Fermiwellenvektoren und Ladungsträgerkonzentrationen

Tabelle 4.9: Ladungsträgerkonzentrationen und Fermiwellenvektoren des $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ Nanodrahts mit dem Durchmesser d für den 1D (ab dem kritischen Magnetfeld B_{krit}) und 2D Grenzfall

	d [nm]	B_{krit} [T]	$k_{\text{F},1\text{D}}$ [10^{-2} \AA^{-1}]	$n_{1\text{D}}$ [10^6 cm^{-1}]	γ	$k_{\text{F},2\text{D}}$ [10^{-2} \AA^{-1}]	$n_{2\text{D}}$ [10^{11} cm^{-2}]
NWT2	200	0,67	1,0	2,0	0,36	0,63	0,62

verglichen mit Nanodrähten mit geringerem Selenanteil. Ähnliches wurde mittels ARPES für den Übergang von Bi_2Te_3 zu Sb_2Te_3 bei steigendem Antimon-Anteil beobachtet,^[165] sowie für $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ mit verschiedenen Zusammensetzungen.^[166]

Mit den hier vorgestellten Messungen kann gezeigt werden, dass in zylindrischen $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanostäben der Oberflächentransport einen starken Einfluss auf den (thermo-)elektrischen Transport hat. In Nanostäben, deren Kompositionen und Durchmesser sich unterscheiden und die metallische Oberflächenzustände aufweisen, kann der Transportmechanismus durch Erhöhung eines externen Magnetfeldes von einem 2D Elektronensystem in 1D Transportkanäle transformiert werden. Die Ausbildung der 1D Kanäle ist nicht nur abhängig von dem Durchmesser des Nanostabs und der Stärke des Magnetfeldes, sondern auch von der Komposition, die insbesondere die Lage der Fermienergie sowie die Bandstruktur beeinflusst. In mehreren zylindrischen Nanostäben, deren Zusammensetzung sich unterscheidet, ist das gleiche Verhalten mit einem Übergang von 2D zu 1D Transport in hohen Magnetfeldern beobachtbar, wobei sich die aus dem Modell extrahierten physikalischen Größen (Ladungsträgerkonzentrationen und Fermiwellenvektoren sowie kritische Magnetfelder, ab denen die 1D Transportkanäle beobachtbar sind) unterscheiden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Oberflächeneigenschaften von zylindrischen Bi_2Te_3 -basierten Nanodrähten analysiert, die als Thermoelektrika und topologische Isolatoren bekannt sind. Es wurde erstmals die Ausbildung von eindimensionalen elektronischen Transportkanälen auf der Nanodrahtoberfläche in externen Magnetfeldern experimentell beobachtet. Der Transport in topologischen Isolatoren ist stark abhängig von der Materialqualität: Kristallstruktur, Zusammensetzung und Geometrie beeinflussen die elektronische Energiestruktur der Materialien. Für eine Untersuchung der Transportmechanismen (insbesondere des Oberflächentransports) in diesen Materialsystemen sind eine optimierte Zusammensetzung und eine hohe Kristallinität notwendig. Mit gepulster elektrochemischer Abscheidung in nanoporösen Templaten mit zylindrischen Poren wurden Bi_2Te_3 -basierte Materialien mit einer hohen Materialqualität durch optimierte Syntheseprozesse hergestellt. Drei verschiedene Systeme ($(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit einem Selenanteil zwischen 5 % und 15 % und $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ mit einem Selenanteil von weniger als 5 %) wurden untersucht. Die Synthesemethode wurde zunächst für thermoelektrische Dünnschichten mit einer hohen Materialqualität und einer guten thermoelektrischen Leistung entwickelt und auf die Herstellung von Nanostrukturen übertragen. Da die thermoelektrischen Eigenschaften, insbesondere der Seebeck Koeffizient, sehr sensitiv auf die Zusammensetzung und Struktur ist, kann die thermoelektrische Leistung als Indikator für die Materialqualität genutzt werden. Für die Synthese waren insbesondere die Entwicklung der Elektrolyte sowie die Verwendung einer gepulsten Abscheidemethode mit Pulsen im Millisekundenbereich wichtig. Eine weitere Optimierung des Materials konnte durch Temperprozesse in Tellur- und Heliumatmosphäre erzielt werden. Die Struktur und Zusammensetzung der Nanodrähte

wurden mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) charakterisiert. Zur Untersuchung des elektronischen Transports in den Nanodrähten wurden zunächst thermoelektrische Eigenschaften (Seebeck Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und daraus resultierender Powerfaktor) von einzelnen Nanostäben mit einem Mikrodevice bestimmt. Des Weiteren wurden zur genaueren Bestimmung der auftretenden Transportmechanismen magnetoresistive Effekte in den Nanodrähten bei tiefen Temperaturen untersucht.

Um den Einfluss der Strukturgröße und der Oberfläche (über das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis) zu untersuchen, wurden n-leitende $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähte mit 200 nm, 195 nm, 70 nm und 45 nm Durchmesser synthetisiert. Die Nanodrähte weisen eine homogene zylindrische Form mit glatten Oberflächen und einem gleichmäßigen Durchmesser entlang des Drahtes sowie eine hohe Kristallinität mit großen einkristallinen Bereichen über den Draht auf. Dies ist der optimierten, gepulsten Synthesemethode zuzuschreiben und eine Voraussetzung für die Beobachtung von Oberflächenzuständen. Nanodrähte mit großen Durchmessern (ca. 200 nm) sind einkristallin. Des Weiteren sind die $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähte in (110) Richtung gewachsen, welche eine bevorzugte Transportrichtung in diesen Materialien ist. Zusätzlich zu den n-leitenden Nanodrähten wurden p-leitende $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanodrähte in Poren mit einem Durchmesser von ca. 200 nm hergestellt. Diese Nanodrähte weisen eine sehr hohe Rauigkeit mit epitaktisch aufgewachsenen Kristalliten an der Oberfläche auf. Dies führt zu einem ungleichmäßigen Durchmesser entlang des Drahtes und macht eine Beobachtung von Oberflächenzuständen für dieses System nahezu unmöglich. Für die Auswertung der thermoelektrischen Messungen wurde ein effektiver Durchmesser von 80 nm angenommen.

Für eine erste Charakterisierung des Transports wurden die thermoelektrischen Eigenschaften einzelner Nanodrähte temperaturabhängig untersucht. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Nanodrähte weisen eine metallische Temperaturabhängigkeit auf und sind für alle Drähte hoch im Vergleich zu Dünnschichten. Dies kann zunächst dadurch erklärt werden, dass insbesondere in den $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten in der Richtung der höchsten Ladungsträgermobilität (die der Wachstumsrichtung

entspricht) gemessen wird, während die Dünnsfilme in der Filmebene (senkrecht zur Wachstumsrichtung) gemessen werden. Da die Dünnsfilme polykristallin sind, wird hier über Kristallite mit verschiedenen Orientierungen gemessen, die teilweise senkrecht zur bevorzugten Transportrichtung orientiert sind. Auch das höhere Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis der Nanodrähte hat einen Einfluss auf die hohe elektrische Leitfähigkeit. Die Seebeck Koeffizienten der Nanodrähte sind in den meisten Fällen kleiner als die Seebeck Koeffizienten von Dünnsfilmen. Nach dem Tempern in Telluratmosphäre werden eine verbesserte thermoelektrische Leistung und erhöhte Powerfaktoren erzielt, die vergleichbar zu nanostrukturierten Bulkmaterialien sind. Dies kann durch das Ausheilen von Kristalldefekten und einen Ausgleich des Telluranteils, der im optimalen Fall 60% beträgt, erklärt werden. Eine durchmesserabhängige Studie mit $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanodrähten mit 195 nm, 70 nm und 45 nm Durchmesser wurde durchgeführt, um den Einfluss der Strukturgröße zu untersuchen. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind für alle Nanodrähte sehr hoch und werden mit kleiner werdendem Durchmesser größer. Dies (sowie die geringen Seebeck Koeffizienten hier) kann in einem Zweikanalmodell mit Bulkkanal und Oberflächenkanal durch den größer werdenden Oberflächenanteil in kleineren Strukturen erklärt werden und ist ein Hinweis auf die Existenz von gut leitenden Oberflächenzuständen.

Bi_2Te_3 -basierte Materialien sind dafür bekannt, topologische Isolatoren zu sein, die metallische Oberflächenzustände aufweisen und in externen Magnetfeldern interessante Effekte zeigen. Zur Beschreibung dieser Effekte in topologischen Isolatoren können in der Literatur nur Modelle für Dünnsfilme und Nanodrähte mit rechteckigem Querschnitt gefunden werden, zylindrische Systeme werden hingegen selten betrachtet. Um weitere Erkenntnisse über die Transportmechanismen in den zylindrischen Nanostäben zu gewinnen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Magnetwiderstandsmessungen parallel und senkrecht zur Nanostabachse durchgeführt. In parallelen Magnetfeldern konnten für alle Nanodrähte schwache Antilokalisierung und Aharonov-Bohm Oszillationen nachgewiesen werden, die auf gut leitfähige Oberflächenzustände hindeuten und in guter Übereinstimmung mit der Durchmesserabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten sind. In hohen transversalen

Magnetfeldern wurden neben schwacher Antilokalisierung auch Oszillationen beobachtet, die weder mit den 2D Oberflächenzuständen noch mit 3D Bulkzuständen erklärbar sind. Die Auswertung der Oszillationen zeigt einen Übergang des zylindrischen 2D System zu einem 1D Randkanalsystem in hohen Magnetfeldern durch die Projektion des externen Magnetfeldes auf die zylindrische Oberfläche der Nanostäbe. 2D und 1D Limit wurden mit einfachen Modellen beschrieben, die eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Es konnten für die Grenzfälle Fermiwellenvektoren und 1D sowie 2D Ladungsträgerkonzentrationen bestimmt werden. Ob die 1D Zustände topologisch geschützt sind, muss in weiteren Studien geklärt werden. Des Weiteren könnte ähnlich zu dem von Gooth *et al.* präsentierten Zweikanalmodell^[13] ein Modell entwickelt werden, mit dem untersucht wird, wie sich die Formation der 1D Randkanäle und damit die Änderung der Zustandsdichte der Elektronen auf die thermoelektrische Leistung auswirkt.

Für die Entwicklung von Devices aus elektrochemisch abgeschiedenen Bi_2Te_3 -basierten Materialien müssen verschiedene Umstände berücksichtigt werden. Zum einen ist es für die Optimierung von Thermopaaren wichtig, diese so zu konstruieren, dass die Wachstumsrichtung der Materialien der elektrischen Transportrichtung entspricht. Zum anderen muss berücksichtigt werden, dass bei der Herunterskalierung der Devices (und damit der Materialien) der Oberflächentransport eine immer wichtigere Rolle spielt, die thermoelektrische Leistung limitiert und die Transporteigenschaften stark beeinflusst. Die metallischen Oberflächenzustände, insbesondere die hier beobachtete Entstehung von 1D Kanälen in transversalen Magnetfeldern, können eine Basis für die Entwicklung von neuen Quantentransportdevices durch eine definierte Veränderung der Bandstruktur der Materialien sein.

Anhang

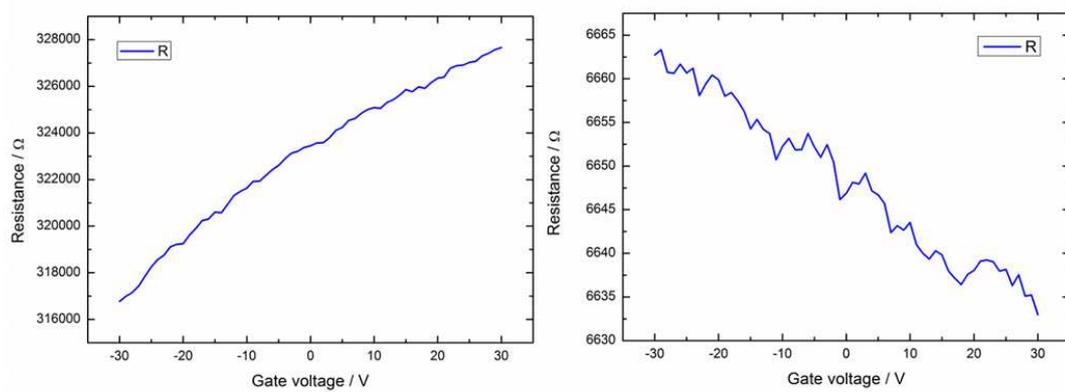


Abbildung A.1: Gatespannungsabhängiger Widerstand von $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{56}$ (links) und $\text{Bi}_{38}\text{Te}_{55}\text{Se}_7$ (rechts) Nanodrähten aus Ref. [167]

Publikationsliste

Publikationen zur Dissertation

S. Bäßler, B. Hamdou, P. Sergelius, A.-K. Michel, R. Zierold, H. Reith, J. Gooth und K. Nielsch. One-dimensional edge transport on the surface of cylindrical $\text{Bi}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ nanowires in transverse magnetic fields. *Appl. Phys. Lett.* 107:181602 (2015)

S. Bäßler, T. Böhnert, J. Gooth, C. Schumacher, E. Pippel und K. Nielsch. Thermoelectric power factor of ternary single-crystalline Sb_2Te_3 - and Bi_2Te_3 -based nanowires. *Nanotechnology* 24:495402 (2013)

C. Schumacher, K. G. Reinsberg, R. Rostek, L. Akinsinde, S. Bäßler, S. Zastrow, G. Rampelberg, P. Woias, C. Detavernier, J. A. C. Broekaert, J. Bachmann und K. Nielsch. Optimizations of pulsed plated p- and n-type Bi_2Te_3 -based ternary compounds by annealing in different ambient atmospheres. *Adv. Energy Mater.* 3:95-104 (2013)

Weitere Publikationen

K. E. Hnida, S. Bäßler, J. Mech, K. Szacilowski, R. P. Socha, K. Nielsch und G. D. Sulka. Electrochemically deposited nanocrystalline InSb thin films and their electrical properties. Angenommen bei *J. Mater. Chem. C* (2015)

N. Peranio, O. Eibl, S. Bäßler, K. Nielsch, B. Klobes, R. P. Hermann, M. Daniel,

M. Albrecht, H. Görlitz, V. Pacheco, N. Bedoya-Martínez, A. Hashibon und C. Elsässer. From thermoelectric bulk to nano-materials: Current progress for Bi_2Te_3 and CoSb_3 . Angenommen bei *Phys. Stat. Sol. A* (2015)

K. E. Hnida, S. Bäßler, L. Akinsinde, J. Gooth, K. Nielsch, R. P. Socha, A. Laszcz, A. Czerwinski und G. D. Solka. Tuning the polarity of charge transport in InSb nanowires via heat treatment. *Nanotechnology* 26(28):285701 (2015)

W. Töllner, S. Bäßler, N. Peranio, E. Pippel, O. Eibl und K. Nielsch. Electrodeposition of Bi_2Te_3 -based thin films and nanowires. Erschienen in *Thermoelectric Bi_2Te_3 Nanomaterials* Kapitel 2, Wiley VCH, Weinheim (2015)

T. Böhnert, A. C. Niemann, A.-K. Michel, S. Bäßler, J. Gooth, B. G. Tóth, K. Neuróhr, L. Péter, I. Bakonyi, V. Vega, V. M. Prida und K. Nielsch. Magneto-thermopower and Magnetoresistance of single Co-Ni/Cu multilayered Nanowires. *Phys. Rev. B* 90:165416 (2014)

B. Hamdou, A. Beckstedt, J. Kimling, A. Dorn, L. Akinsinde, S. Bäßler, E. Pippel und K. Nielsch. The influence of a Te-depleted surface on the thermoelectric transport properties of Bi_2Te_3 nanowires. *Nanotechnology* 25:365401 (2014)

Literaturverzeichnis

- [1] RITTWEGER, F. ; HINSCHKE, N. F. ; ZAHN, P. ; MERTIG, I.: Signature of the topological surface state in the thermoelectric properties of Bi₂Te₃. In: *Phys. Rev. B* 89 (2014), S. 035439
- [2] ZHANG, H. ; LIU, C.-X. ; QI, X.-L. ; DAI, X. ; FANG, Z. ; ZHANG, S.-C.: Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. In: *Nature Phys.* 5 (2009), S. 438–442
- [3] SIU, Z. B. ; JALIL, M. B. A.: Anomalous magnetoresistance in magnetized topological insulator cylinders. In: *J. Appl. Phys.* 117 (2015), S. 17C749
- [4] SHI, L.-K. ; LOU, W.-K.: Surface States of Bi₂Se₃ Nanowires in the Presence of Perpendicular Magnetic Fields. In: *Chin. Phys. Lett.* 31 (2014), Nr. 6, S. 067304
- [5] HINSCHKE, N. F. ; ZASTROW, S. ; GOOTH, J. ; PUDEWILL, L. ; ZIEROLD, R. ; RITTWEGER, F. ; RAUCH, T. ; HENK, J. ; NIELSCH, K. ; MERTIG, I.: Impact of the Topological Surface State on the Thermoelectric Transport in Sb₂Te₃ Thin Films. In: *ACS Nano* 9 (2015), Nr. 4, S. 4406–4411
- [6] HAMDOUN, B. ; GOOTH, J. ; BOEHNERT, T. ; DORN, A. ; AKINSINDE, L. ; PIPPEL, E. ; ZIEROLD, R. ; NIELSCH, K.: Thermoelectric Properties of Band Structure Engineered Topological Insulator (Bi_{1-x}Sb_x)₂ Te₃ Nanowires. In: *Adv. Energy Mater.* 5 (2015), Nr. 14, S. 1500280
- [7] SHAKOURI, A.: Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. In: *Annu. Rev. Res.* 41 (2011), S. 399

- [8] LI, S. ; SOLIMAN, H. M. A. ; ZHOU, J. ; TOPRAK, M. S. ; MUHAMMED, M. ; PLATZEK, D. ; ZIOLKOWSKI, P. ; MÜLLER, E.: Effects of Annealing and Doping on Nanostructured Bismuth Telluride Thick Films. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), Nr. 13, S. 4403–4410
- [9] ROH, J. W. ; JANG, S. Y. ; KANG, J. ; LEE, S. ; NOH, J.-S. ; KIM, W. ; PARK, J. ; LEE, W.: Size-dependent thermal conductivity of individual single-crystalline PbTe nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), S. 103101
- [10] HICKS, L. D. ; DRESSELHAUS, M. S.: Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), May, 12727–12731. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>. – DOI 10.1103/PhysRevB.47.12727
- [11] CHA, J. J. ; KONG, D. ; HONG, S.-S. ; ANALYTIS, J. G. ; LAI, K. ; CUI, Y.: Weak Antilocalization in Bi₂(SexTe_{1-x})₃ Nanoribbons and Nanoplates. In: *Nano Lett.* 12 (2012), S. 1107–1111
- [12] WANG, ZH. ; QIU, R. L. J. ; LEE, C. H. ; ZHANG, ZD. ; GAO, X. P. A.: Ambipolar Surface Conduction in Ternary Topological Insulator Bi₂(Te_{1-x}Sex)₃ Nanoribbons. In: *ACS nano* 7 (2013), Nr. 3, S. 2126–2131
- [13] GOOTH, J. ; GLUSCHKE, J. G. ; ZIEROLD, R. ; LEIJNSE, M. ; LINKE, H. ; NIELSCH, K.: Thermoelectric performance of classical topological insulator nanowires. In: *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015), Nr. 1, S. 015015
- [14] HONG, S. S. ; ZHANG, Y. ; CHA, J. J. ; QI, X.-L. ; CUI, Y.: One-dimensional helical transport in topological insulator nanowire interfeometers. In: *Nano Lett.* 14 (2014), S. 2815–2821
- [15] SEEBECK, T. J.: Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. In: *Annalen der Physik* 6 (1826), Nr. 82, S. 253–286
- [16] ROWE, D.M. (Hrsg.): *Thermoelectrics Handbook - Macro To Nano*. Boca Raton : CRC Press, 2006

-
- [17] PELTIER, J. C. A.: Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques. In: *Ann. Chim. Phys.* 56 (1834), S. 371–386
- [18] MACDONALD, D. K. C.: *Thermoelectricity - An Introduction to the Principles*. Mineola, New York : Dover Publications, INC., 2006
- [19] ROWE, D. M. ; MIN, G: Alpha-plot in sigma-plot as a thermoelectric-material performance. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995), S. 617–619
- [20] SNYDER, G. J. ; TOBERER, E. S.: Complex thermoelectric materials. In: *Nat. Mater.* 7 (2008), S. 105
- [21] GOLDSMID, H. J. ; HULL, R. (Hrsg.) ; JR., R. M. O. (Hrsg.) ; PARISI, J. (Hrsg.) ; WARLIMONT, H. (Hrsg.): *Introduction to Thermoelectricity*. Heidelberg, Dordrecht, London, New York : Springer, 2010
- [22] MOTT, N. F. ; JONES, H.: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Oxford : Clarendon Press, 1936
- [23] HEREMANS, J. P. ; JOVOVIC, V. ; TOBERER, E. S. ; SARAMANT, A. ; KUROSAKI, K. ; CHAROENPHAKDEE, A. ; YAMANAKA, S. ; SNYDER, G. J.: Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. In: *Science* 321 (2008), Nr. 5888, S. 554–557
- [24] SHARP, J. ; NOLAS, H. J. Goldsmid G. S.: *Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments*. Berlin : Springer, 2001
- [25] KO, J. ; KIM, J.-Y. ; CHOI, S.-M. ; LIM, Y. S. ; SEO, W.-S. ; LEE ; H., K.: Nanograined thermoelectric Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} with ultralow phonon transport prepared from chemically exfoliated nanoplatelets. In: *J. Mater. Chem. A* 1 (2013), S. 12791
- [26] FEUTELAIS, Y. ; LEGENDRE, B. ; RODIER, N. ; AGAFONOV, V.: A study of the phases in the bismuth - tellurium system. In: *Materials Research Bulletin* 28 (1993), S. 591–596
- [27] DELVES, T. R. ; BOWLEY, A. E. ; HAZELDEN, D. W. ; GOLDSMID, H. J.: Anisotropy of the Electrical Conductivity in Bismuth Telluride. In: *Proc. Phys. Soc.* 78 (1961), S. 838

- [28] ZHOU, J. ; JUN, C. ; SEOL, J. H. ; LI, X. ; SHI, L.: Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), S. 133109
- [29] CHEN, C.-L. ; CHEN, Y.-Y. ; LIN, S.-J. ; HO, J. C. ; LEE, P.-C. ; CHEN, C.-D. ; HARUTYUNYAN, S. R.: Fabrication and Characterization of Electrodeposited Bismuth Telluride Films and Nanowires. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), S. 3385–3389
- [30] WANG, K. ; LIANG, H.-W. ; YU, W.-T. ; YAO, S.-H.: Templating synthesis of uniform Bi₂Te₃ nanowires with high aspect ratio in triethylene glycol (TEG) and their thermoelectric performance. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), S. 15057
- [31] SHIN, H. S. ; JEON, S. G. ; YU, J. ; KIM, Y.-S. ; PARK, H. M. ; SONG, J. Y.: Twin-driven thermoelectric figure-of-merit enhancement of Bi₂Te₃ nanowires. In: *Nanoscale* 6 (2014), S. 6158
- [32] PERANIO, N. ; LEISTER, E. ; TÖLLNER, W. ; EIBL, O. ; NIELSCH, K.: Stoichiometry Controlled, Single-Crystalline Bi₂Te₃ Nanowires for Transport in the Basal Plane. In: *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012), S. 151–156
- [33] SAPP, S. A. ; LAKSHMI, B. B. ; MARTIN, C. R.: Template Synthesis of Bismuth Telluride Nanowires. In: *Adv. Mater.* 11 (1999), Nr. 5, S. 402–404
- [34] SANDER, M. S. ; GRONSKY ; R. ; SANDS, T. ; STACY, A. M.: Structure of Bismuth Telluride Nanowire Arrays Fabricated by Electrodeposition into Porous Anodic Alumina Templates. In: *Chem. Mater.* 15 (2003), S. 335–339
- [35] DEND, Y. ; NAN, C.-W. ; WEI, G.-D. ; GUO, L. ; LIN, Y. h.: Organic-assisted growth of bismuth telluride nanocrystals. In: *Chemical Physics Letters* 374 (2003), S. 410–415
- [36] YU, H. ; GIBBONS, P. C. ; BUHRO, W. E.: Bismuth, tellurium, and bismuth telluride nanowires. In: *J. Mater. Chem* 14 (2004), S. 595–602
- [37] WANG, W. ; HUANG, Q. ; JIA, F. ; ZHU, J.: Electrochemically assembled p-type Bi₂Te₃ nanowire arrays. In: *J. Appl. Phys.* 96 (2004), Nr. 1, S. 615

- [38] JIN, C. ; XIANG, X. ; JIA, C. ; LIU, W. ; CAI, W. ; YAO, L. ; LI, X.: Electrochemical Fabrication of Large-Area, Ordered Bi₂Te₃ Nanowire Arrays. In: *J. Phys. Chem.* 108 (2004), S. 1844–1847
- [39] LIM, J. R. ; WHITACRE, J. F. ; FLEURIAL, J.-P. ; HUANG, C.K. ; RYAN, M. A. ; MYUNG, N. V.: Fabrication Method for Thermoelectric Nanodevices. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 1488–1492
- [40] LI, L. ; YAG, Y. ; HUANG, X. ; LI, G. ; ZHANG, L.: Pulsed electrodeposition of single-crystalline Bi₂Te₃ nanowire arrays. In: *Nanotechnology* 17 (2006), S. 1706–1712
- [41] WANG, W.-L. ; WAN, C.-C. ; WANG, Y. Y.: Investigation of Electrodeposition of Bi₂Te₃ Nanowires into Nanoporous Alumina Templates with a Rotating Electrode. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 12974–12980
- [42] TRAHEY, L. ; BECKER, C. R. ; STACY, A.M.: Electrodeposited Bismuth Telluride Nanowire Arrays with Uniform Growth Fronts. In: *Nano Lett.* 7 (2007), Nr. 8, S. 2535–2539
- [43] KOUKHARENKO, E. ; LI, X. ; NANDHAKUMAR, I. ; FRETU, N. ; BEEBY, S. P. ; COX, D. ; TUDOR, M. J. ; SCHIEDT, B. ; TRAUTMANN, C. ; BERTSCH, A. ; WHITE, N. M.: Towards a nanostructured thermoelectric generator using ion-track lithography. In: *J. Micromech. Microeng.* 18 (2008), S. 104015
- [44] LEE, J. ; FARHANGFAR, S. ; LEE, J. ; CAGNON, L. ; SCHOLZ, R. ; GÖSELE, U. ; NIELSCH, K.: Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi₂Te₃ nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 365701
- [45] LEE, J. ; BERGER, A. ; CAGNON, L. ; GÖSELE, U. ; NIELSCH, K. ; LEE, J.: Disproportionation of thermoelectric bismuth telluride nanowires as a result of the annealing process. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), S. 15247–15250
- [46] KLAMMER, J. ; BACHMANN, J. ; TÖLLNER, W. ; BOURGAULT, D. ; CAGNON, L. ; GÖSELE, U. ; NIELSCH, K.: Electrochemical route to thermoelectric na-

- nowires via organic electrolytes. In: *Phys. Status Solidi B* 247 (2010), Nr. 6, S. 1384–1392
- [47] LI, W.-J. ; YU, W.-L. ; YEN, C.-Y.: Pulsed electrodeposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Te₃/Te nanowire arrays from a DMSO solution. In: *Electrochimica Acta* 58 (2011), S. 510–515
- [48] FRANTZ, C. ; STEIN, N. ; ZHANG, Y. ; BOUZY, E. ; PICHT, O. ; TOIMIL-MOLARES, M. E. ; BOULANGER, C.: Electrodeposition of bismuth telluride nanowires with controlled composition in polycarbonate membranes. In: *Electrochimica Acta* 69 (2012), S. 30–37
- [49] PICHT, O. ; MÜLLER, S. ; ALBER, I. ; RAUBER, M. ; LENSCH-FALK, J. ; MEDLIN, D. L. ; NEUMANN, R. ; TOIMIL-MOLARES, M. E.: Tuning the Geometrical and Crystallographic Characteristics of Bi₂Te₃ Nanowires by Electrodeposition in Ion-Track Membranes. In: *J. Phys. Chem. C* 116 (2012), S. 5367–5375
- [50] PERANIO, N. ; LEISTER, E. ; TÖLLNER, W. ; EIBL, O. ; NIELSCH, K.: Single-Crystalline, Stoichiometric Bi₂Te₃ Nanowires for Transport in the Basal Plane. In: *J. Electron. Mater.* 41 (2012), Nr. 6, S. 1509–1512
- [51] LIM, H. R. ; KIM, S. ; LEE, Y.-I. ; LEE, K.-J. ; CHOA, Y.-H.: Electrodeposition of Bi₂Te₃ Nanowire Arrays with Uniform Length and Controlled Composition in Anodic Aluminum Templates. In: *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014), Nr. 9, S. D442–D446
- [52] BISWAS, K. G. ; SANDS, T. D. ; COLA, B. A. ; XU, X.: Thermal Conductivity of Bismuth Telluride Nanowire Array-epoxy Composite. In: *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), S. 223116
- [53] LEE, J. ; KIM, J. ; MOON, W. ; BERGER, A. ; LEE, J.: Enhanced Seebeck Coefficients of Thermoelectric Bi₂Te₃ Nanowires as a Result of an Optimized Annealing Process. In: *J. Phys. Chem. C* 116 (2012), S. 19512–19516
- [54] ROJO, M. M. ; GRAUBY, S. ; RAMPNOUX, J.-M. ; CABALLERO-CALERO, O. ; MARTIN-GONZALEZ, M. ; DILHAIRE, S.: Fabrication of Bi₂Te₃ nano-

- wire arrays and thermal conductivity measurement by 3w-scanning thermal microscopy. In: *J. Appl. Phys.* 113 (2013), S. 054308
- [55] TIAN, M. ; NING, W. ; QU, Z. ; DU, H. ; WANG, J. ; ZHANG, Y.: Dual evidence of surface Dirac states in thin cylindrical topological insulator Bi₂Te₃ nanowires. In: *Scientific Reports* 3 (2013), S. 1212
- [56] NING, W. ; DU, H. ; KONG, F. ; YANG, J. ; HAN, Y. ; TIAN, M. ; ZHANG, Y.: One-dimensional weak antilocalization in single-crystal Bi₂Te₃ nanowires. In: *Scientific Reports* 3 (2013), S. 1564
- [57] HAMDOUN, B. ; KIMLING, J. ; DORN, A. ; PIPPEL, E. ; ROSTEK, R. ; WOIAS, P. ; NIELSCH, K.: Thermoelectric Characterization of Bismuth Telluride Nanowires, Synthesized Via Catalytic Growth and Post-Annealing. In: *Adv. Mater.* 25 (2013), S. 239–244
- [58] KONG, D. ; DANG, W. ; CHA, J. ; LI, H. ; MEISTER, S. ; PENG, H. ; LIU, Z. ; CUI, Y.: Few-Layer Nanoplates of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ with Highly Tunable Chemical Potential. In: *Nano Lett.* 10 (2010), S. 2245–2250
- [59] HSIN, C.-L. ; WINGERT, M. ; C.-W., H. H. Guo ; T.-J., J. S. Suh ; WANG, K. ; WU, J. ; WU, W.-W. ; CHEN, R.: Phase transformation and thermoelectric properties of bismuth-telluride nanowires. In: *Nanoscale* 5 (2013), S. 4669–4672
- [60] HAMDOUN, B. ; BECKSTEDT, A. ; KIMLING, J. ; DORN, A. ; AKINSINDE, L. ; BÄSSLER, S. ; PIPPEL, E. ; NIELSCH, K.: The influence of a Te-depleted surface on the thermoelectric transport properties of Bi₂Te₃ nanowires. In: *Nanotechnology* 25 (2014), S. 365401
- [61] GOOTH, J. ; HAMDOUN, B. ; DORN, A. ; ZIEROLD, R. ; NIELSCH, K.: Resolving the Dirac cone on the surface of Bi₂Te₃ topological insulator nanowires by. In: *Applied Phys Lett* 104 (2014), S. 243115
- [62] MENKE, E. J. ; LI, Q. ; PENNER, R. M.: Bismuth Telluride (Bi₂Te₃) Nanowires Synthesized by Cyclic Electrodeposition/Stripping Coupled with Step Edge Decoration. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 10, S. 2009–2014

- [63] MENKE, E. J. ; BROWN, M. A. ; LI, Q. ; HEMMINGER, J. C. ; PENNER, R. M.: Bismuth Telluride (Bi_2Te_3) Nanowires: Synthesis by Cyclic Electrodeposition/Stripping, Thinning by Electrooxidation, and Electrical Power Generation. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 10564–10574
- [64] HAM, J. ; SHIM, W. ; KIM, D. H. ; LEE, S. ; ROH, J. ; SOHN, S. W. ; OH, K. H. ; VOORHEES, P. W. ; LEE, W.: Direct Growth of Compound Semiconductor Nanowires by On-Film Formation of Nanowires: Bismuth Telluride. In: *Nano Lett.* 9 (2009), Nr. 8, S. 2867–2872
- [65] KANG, J. ; NOH, J.-S. ; LEE, W.: Simple two-step fabrication method of Bi_2Te_3 nanowires. In: *Nanoscale Research Letters* 6 (2011), S. 277
- [66] MI, J.-L. ; LOCK, N. ; SUN, T. ; CHRISTENSEN, M. ; SONDERGAARD, M. ; HALD, P. ; HNG, H. H. ; MAN, J. ; IVERSEN, B. B.: Biomolecule-Assisted Hydrothermal Synthesis and Self-Assembly of Bi_2Te_3 Nanostring-Cluster Hierarchical Structure. In: *ACS Nano* 4 (2010), Nr. 5, S. 2523–2530
- [67] ZHAO, Q. ; WANG, Y. G.: A facile two-step hydrothermal route for the synthesis of low-dimensional structured Bi_2Te_3 nanocrystals with various morphologies. In: *Journal of Alloys and Compounds* 497 (2010), S. 57–61
- [68] WANG, Z. ; WANG, F. q. ; CHEN, H. ; ZHU, L. ; YU, H.j. ; JIAN, X. y.: Synthesis and characterization of Bi_2Te_3 nanotubes by a hydrothermal method. In: *Journal of Alloys and Compounds* 492 (2010), S. 50–53
- [69] SUH, H. ; JUNG, H. ; HANGARTER, C. M. ; PARK, H. ; LEE, Y. ; CHOA, Y. ; V., Myung N. ; HONG, K.: Diameter and composition modulated bismuth telluride nanowires by galvanic displacement reaction of segmented NiFe nanowires. In: *Electrochimica Acta* 75 (2012), S. 201–207
- [70] JUNG, H. ; SUH, H. ; HANGARTER, C. M. ; LIM, J. H. ; LEE, Y.-I. ; CHOA, Y.-H. ; HONG, K. ; MYUNG, N. V.: Programmable synthesis of shape-, structure- and composition-modulated one dimensional heterostructures by galvanic displacement reaction. In: *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012), S. 223105

- [71] XIAO, F. ; HANGARTER, C. ; YOO, B. ; RHEEM, Y. ; LEE, K.-H. ; MYUNG, N. V.: Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures. In: *Electrochimica Acta* 53 (2008), S. 8103–8117
- [72] BOULANGER, C.: Thermoelectric Material Electroplating: a Historical Review. In: *J. Electron. Mater.* 39 (2010), Nr. 9, S. 1818–1827
- [73] MARTIN-GONZALEZ, M. ; PRIETO, A. L. ; GRONSKY, R. ; SANDS, T. ; STACY, A. M.: Insights into the electrodeposition of Bi₂Te₃. In: *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002), S. C546–C554
- [74] PETERSEN, J.: *Elektrochemie Grundlagen und analytische Anwendungen*. Universität Hamburg,
- [75] WUTZ, C.: *Grundlagen der Chemie*. Universität Hamburg, Skript, 2009
- [76] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, V.: *Elektrochemie*. 4. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2005
- [77] HICKS, L. D. ; DRESSELHAUS, M. S.: Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), Jun, 16631–16634. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.16631>. – DOI 10.1103/PhysRevB.47.16631
- [78] DASGUPTA, N. P. ; SUN, J. ; LIU, C. ; BRITTMAN, S. ; ANDREWS, S. C. ; LIM, J. ; GAO, H. ; YAN, R. ; YANG, P.: Semiconductor Nanowires - Synthesis, Characterization, and Applications. In: *Adv. Mater.* 26 (2014), Nr. 14, S. 2137–2184
- [79] MAVROKEFALOS, A. ; MOORE, A. L. ; PETTES, M. T. ; SHI, L. ; WANG, W. ; LI, X.: Thermoelectric and structural characterizations of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires. In: *J. Appl. Phys.* 105 (2009), S. 104318
- [80] LI, D. ; WU, Y. ; KIM, P. ; SHI, L. ; YANG, P. ; MAJUMDA, A.: Thermal conductivity of individual silicon nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), Nr. 14, S. 2934

- [81] SONDHEIMER, E.H.: The mean free path of electrons in metals. In: *Advances in Physics* 1 (2010), Nr. 1, S. 1–42
- [82] HOCHBAUM, A. I. ; CHEN, R. ; DELGADO, R. D. ; LIANG, W. ; GARNETT, E. C. ; NAJARIAN, M. ; MAJUMDAR, A. ; YANG, P.: Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. In: *Nature* 451 (2007), S. 163–167
- [83] KANG, J. ; ROH, J. W. ; SHIM, W. ; HAM, J. ; NOH, J.-S. ; LEE, W.: Reduction of Lattice Thermal Conductivity in Single Bi-Te Core/Shell Nanowires with Rough Interface. In: *Adv. Mater.* 23 (2011), S. 3414
- [84] VENKATASUBRAMANIAN, R. ; SHIVOLA, E. ; COLPITTS, T. ; O’QUINN, B.: Thin - film thermoelectric devices with high room - temperature figure of merit. In: *Nature* 413 (2001), S. 597–602
- [85] HEREMANS, J. P. ; THRUSH, C. M. ; MORELLI, D. T.: Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 115334
- [86] MARTIN, J. ; WANG, Li ; CHEN, Lidong ; NOLAS, G. S.: Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 115311
- [87] CORNETT, Jane E. ; RABIN, Oded: Universal scaling relations for the thermoelectric power factor of semiconducting nanostructures. In: *Phys. Rev. B* 84 (2011), Nov, 205410. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.205410>. – DOI 10.1103/PhysRevB.84.205410
- [88] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 13. Auflage. München : Oldenbourg Verlag, 2002
- [89] DRESSELHAUS, M. S. ; DRESSELHAUS, G. ; SUN, X. ; ZHANG, Z. ; CRO-
NIN, S. B. ; KOGA, T. ; YING, J. Y. ; CHEN, G.: The Promise of Low-
Dimensional Thermoelectric Materials. In: *Microscale Thermophysical Engi-
neering* 3 (1999), S. 89–100
- [90] CORNETT, J. E. ; RABIN, O.: Thermoelectric figure of merit calculations for semiconducting nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011), S. 182104

-
- [91] ZHANG, J. ; CHANG, C.-Z. ; ZHANG, Z. ; WEN, J. ; FENG, X. ; LI, K. ; LIU, M. ; HE, K. ; WANG, L. ; CHEN, X. ; XUE, Q.-K. ; MA, X. ; WANG, Y.: Band structure engineering in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx})_2\text{Te}_3$ ternary topological insulators. In: *Nature Commun.* 2 (2011), S. 574
- [92] HASAN, M. Z. ; KANE, C. L.: Topological insulators. In: *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010), S. 3045
- [93] MOORE, J. E.: The birth of topological insulators. In: *Nature* 464 (2010), S. 08916
- [94] HAMDOUNI, B. ; GOOTH, J. ; DORN, A. ; PIPPEL, E. ; NIELSCH, K.: Surface state dominated transport in topological insulator Bi_2Te_3 nanowires. In: *Appl Phys Lett* 103 (2013), S. 193107
- [95] BERNEVIG, B. A. ; HUGHES, T. L. ; ZHANG, S.-C.: Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. In: *Science* 314 (2006), S. 1757–1761
- [96] KOENIG, M. ; WIEDMANN, S. ; BRUNE, C. ; ROTH, A. ; BUHMANN, H. ; MOLENKAMP, L. W. ; QI, X.-L. ; ZHANG, S.-C.: Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. In: *Science* 318 (2007), S. 766–770
- [97] TEO, J. C. Y. ; FU, L. ; KANE, C. L.: Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators: Application to $\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx}$. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 045426
- [98] HSIEH, D. ; QIAN, D. ; WRAY, L. ; XIA, Y. ; CAVA, R. J. ; HASAN, M. Z.: A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. In: *Nature* 452 (2008), S. 970–974
- [99] DAMASCELLI, Andrea: Probing the Electronic Structure of Complex Systems by. In: *Physica Scripta* 2004 (2004), Nr. T109, 61. <http://stacks.iop.org/1402-4896/2004/i=T109/a=005>
- [100] LI, H. ; PENG, H. ; DANG, W. ; YU, L. ; LIU, Z.: Topological insulator nanostructures: Materials synthesis, Raman spectroscopy, and transport properties. In: *Front. Phys.* 7 (2012), Nr. 2, S. 208–217

- [101] PENG, H. ; LAI, K. ; KONG, D. ; MEISTER, S. ; CHEN, Y. ; QI, X.-L. ; S.-C., Z.-X. Z. Shen ; Y-CUI: Aharonov-Bohm interference in topological. In: *Nat. Mater.* 9 (2010), S. 225
- [102] TANG, H. ; LIANG, D. ; QIU, R. L. J. ; GAO, X. P. A.: Two-Dimensional Transport-Induced Linear Magneto-Resistance in Topological Insulator Bi₂Se₃ Nanoribbons. In: *ACS nano* 5 (2011), Nr. 9, S. 7510–7516
- [103] YAN, Y. ; LIAO, Z.-M. ; ZHOU, Y.-B. ; WU, H.-C. ; BIE, Y.-Q. ; CHEN, J.-J. ; MENG, J. ; WU, X.-S. ; YU, D.-P.: Synthesis and Quantum Transport Properties of Bi₂Se₃ Topological Insulator Nanostructures. In: *SCIENTIFIC REPORTS* 3 (2013), S. 1264
- [104] DUFOULEUR, J. ; VEYRAT, L. ; TEICHGRÄBER, A. ; NEUHAUS, S. ; NOWKA, C. ; HAMPEL, S. ; CAYSSOL, J. ; SCHUMANN, J. ; EICHLER, B. ; SCHMIDT, O. G. ; BÜCHNER, B. ; GIRAUD, R.: Quasiballistic Transport of Dirac Fermions in a Bi₂Se₃ Nanowire. In: *Phys Rev Lett* 110 (2013), S. 186806
- [105] HAMDOUN, B. ; GOOTH, J. ; DORN, A. ; PIPPEL, E. ; NIELSCH, K.: Aharonov-Bohm oscillations and weak antilocalization in topological insulator Sb₂Te₃ nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), S. 223110
- [106] WANG, L.-X. ; YAN, Y. ; LIAO, Z.-M. ; YU, D.-P.: Gate-modulated weak anti-localization and carrier trapping in individual Bi₂Se₃ nanoribbons. In: *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015), S. 063103
- [107] CHO, S. ; DELLABETTA, B. ; ZHONG, R. ; SCHNEELOCH, J. ; LIU, T. ; GU, G. ; GILBERT, M. J. ; MASON, N.: Aharonov-Bohm oscillations in a quasi-ballistic three-dimensional topological insulator nanowire. In: *Nature Commun* 6 (2015), S. 7634
- [108] ANDZANE, J. ; KUNAKOVA, G. ; CHARPENTIER, S. ; HRKAC, V. ; KIENLE, L. ; BAITIMIROVA, M. ; BAUCH, T. ; LOMBARDI, F. ; ERTS, D.: Catalyst-free vapour-solid technique for deposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ nanowires/nanobelts with topological insulator properties. In: *Nanoscale* 7 (2015), S. 15935

- [109] KOGA, T. ; SEKINE, Y.: Electron Spin Rotation and Quantitative Determination of Spin-Orbit Coefficients. In: *NTT Tech. Rev.* 9 (2012), S. 187
- [110] BERGMANN, G.: Weak anti-localization - An experimental proof for the destructive interference of rotated spin 1/2. In: *Solid State Commun.* 42 (1982), S. 815
- [111] HIKAMI, S. ; LARKIN, A. I. ; NAGAOKA, Y.: Spin-Orbit Interaction and Magnetoresistance in the Two Dimensional Random System. In: *Prog. Theor. Phys.* 63 (1980), S. 707
- [112] LI, Z. ; CHEN, T. ; PAN, H. ; SONG, F. ; WANG, B. ; HAN, J. ; QIN, Y. ; WANG, X. ; ZHANG, R. ; WAN, J. ; XING, D. ; WANG, G.: Two-dimensional universal conductance fluctuations and the electron-phonon interaction of surface states in Bi₂Te₂Se microflakes. In: *Scientific Reports* 2 (2012), S. 595
- [113] IHN, T.: Topological insulators: Oscillations in the ribbons. In: *Nature Mater.* 10 (2010), Nr. 9, S. 187–188
- [114] AHARONOV, Y. ; BOHM, D.: Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory. In: *Phys. Rev.* 115 (1959), S. 485
- [115] ARONOV, A. G. ; SHARVIN, Y. V.: Magnetic flux effects in disordered conductors. In: *Rev. Mod. Phys.* 59 (1987), S. 755
- [116] BARDARSON, J. H. ; MOORE, J. E.: Quantum interference and Aharonov-Bohm oscillations in topological insulators. In: *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013), S. 056501
- [117] LEE, P. A. ; STONE, A. D. ; FUKUYAMA, H.: Universal conductance fluctuations in metals: Effects of finite temperature, interactions, and magnetic field. In: *Phys. Rev. B* 39 (1987), S. 1039
- [118] KIM, J. ; LEE, S. ; BROVMAN, Y. M. ; KIM, M. G. ; KIM, P. ; LEE, W.: Weak antilocalization and conductance fluctuation in a single crystalline Bi nanowire. In: *Appl Phys Lett* 104 (2014), S. 043105

- [119] MATSUO, S. ; KOYAMA, T. ; SHIMAMURA, K. ; ARAKAWA, T. ; NISHIHARA, Y. ; CHIBA, D. ; KOBAYASHI, K. ; ONO, T. ; CHANG, C.-Z. ; HE, K. ; MA, X.-C. ; XUE, Q.-K.: Weak antilocalization and conductance fluctuation in a submicrometer-sized wire of epitaxial Bi₂Se₃. In: *Phys. Rev. B* 85 (2012), S. 075440
- [120] ABRIKOSOV, A. A.: Quantum linear magnetoresistance; solution of an old mystery. In: *J. Phys. A: Math. Gen.* 36 (2003), S. 9119
- [121] KLITZING, Klaus von: The quantized Hall effect. In: *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986), S. 519–531
- [122] DANKERT, A. ; GEURS, J. ; KAMALAKAR, M. V. ; CHARPENTIER, S. ; DASH, S. P.: Room Temperature Electrical Detection of Spin Polarized Currents in Topological Insulators. In: *Nano Lett.* 15 (2015), Nr. 12, S. 7976–7981
- [123] LI, C. H. ; ERVE, O. M. J. t. ; ROBINSON, J. T. ; LIU, Y. ; LI, L. ; JONKER, B. T.: Electrical detection of charge-current-induced spin polarization due to spin-momentum locking in Bi₂Se₃. In: *Nature Nanotechnology* 9 (2014), S. 218–224
- [124] TANG, J. ; CHANG, L.-T. ; KOU, X. ; MURATA, K. ; CHOI, E. S. ; LANG, M. ; FAN, Y. ; JIANG, Y. ; MONTAZERI, M. ; JIANG, W. ; WANG, Y. ; HE, L. ; WANG, K. L.: Electrical Detection of Spin-Polarized Surface States Conduction in (Bi_{0.53}Sb_{0.47})₂Te₃ Topological Insulator. In: *Nano Lett.* 14 (2014), S. 5423–5429
- [125] BELLUCCI, S. ; ONORATO, P.: Landau levels and edge states in a cylindrical two-dimensional electron gas: A semiclassical approach. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), S. 205305
- [126] NEMEC, N. ; CUNIBERTI, G.: Hofstadter butterflies of carbon nanotubes: Pseudofractality of the magnetoelectronic spectrum. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 165411
- [127] ONORATO, P.: Landau levels and edge states in carbon nanotubes: A semiclassical approach. In: *Phys. Rev. B* 84 (2011), S. 233403

-
- [128] FERRARI, G. ; BERTONI, A. ; GOLDONI, G. ; MOLINARI, E.: Cylindrical two-dimensional electron gas in a transverse magnetic field. In: *Phys Rev B* 78 (2008), S. 115326
- [129] HSIUNG, T.-C. ; MOU, C.-Y. ; LEEA, T.-K. ; CHEN, Y.-Y.: Enhanced Thermoelectric Performance and Anomalous Seebeck Effects in Topological Insulators. In: *Nanoscale* 7 (2014), S. 518
- [130] SHI, H. ; PARKER, D. ; DU, M.-H. ; SINGH, D. J.: Connecting Thermoelectric Performance and Topological-Insulator Behavior: Bi₂Te₃ and Bi₂Te₂Se from First Principles. In: *Phys. Rev. Appl.* 3 (2015), S. 014004
- [131] RITTWEGGER, F. ; HINSCHKE, N. F. ; ZAHN, P. ; MERTIG, I.: Surface-dominated transport and enhanced thermoelectric figure of merit in topological insulator Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.7}Se_{1.3}. In: *Phys. Rev. B* 89 (2014), S. 035439
- [132] GOOTH, J. ; GLUSCHKE, J. G. ; ZIEROLD, R. ; LEIJNSE, M. ; LINKE, H. ; NIELSCH, K.: Thermoelectric performance of classical topological insulator nanowires. <http://arxiv.org/abs/1405.1592>
- [133] HOR, Y. S. ; RICHARDELLA, A. ; ROUSHAN, P. ; XIA, Y. ; CHECKELSKY, J. G. ; YAZDANI, A. ; HASAN, M. Z. ; ONG, N. P. ; CAVA, R. J.: p-type Bi₂Se₃ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 195208
- [134] HOR, Y. S. ; RICHARDELLA, A. ; ROUSHAN, P. ; XIA, Y. ; CHECKELSKY, J. G. ; YAZDANI, A. ; HASAN, M. Z. ; ONG, N. P. ; CAVA, R. J.: Thermoelectric efficiency of topological insulators in a magnetic field. In: *J. Appl. Phys.* 111 (2012), S. 07E319
- [135] H.OSTERHAGE ; GOOTH, J. ; HAMDOUN, B. ; GWOZDZ, P. ; ZIEROLD, R. ; NIELSCH, K.: Thermoelectric properties of topological insulator Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, and Bi₂Se₃ thin film quantum wells. In: *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014), S. 123117
- [136] SCHUMACHER, C. ; REINSBERG, K. G. ; AKINSINDE, L. ; ZASTROW, S. ; HEIDERICH, S. ; TOELLNER, W. ; RAMPENBERG, G. ; DETAVERNIER, C. ;

- BROEKAERT, J. A. C. ; NIELSCH, K. ; BACHMANN, J.: Optimization of Electrodeposited p-Doped Sb₂Te₃ Thermoelectric Films by Millisecond Potentiostatic Pulses. In: *Adv Ener Mat* 2 (2012), Nr. 3, S. 345–352
- [137] SCHUMACHER, C. ; REINSBERG, K. G. ; ROSTEK, R. ; AKINSINDE, L. ; BAESLER, S. ; ZASTROW, S. ; RAMPELBERG, G. ; WOIAS, P. ; DETAVERNIER, C. ; BROEKAERT, J. A. C. ; BACHMANN, J. ; NIELSCH, K.: Optimizations of pulsed plated p and n-type Bi₂Te₃-based ternary compounds by annealing in different ambient atmospheres. In: *Adv Energ Mater* 3 (2013), Nr. 1, S. 95–104
- [138] BICER, M. ; KOSE, H. ; SISMAN, I.: Selective Electrodeposition and Growth Mechanism of Thermoelectric Bismuth-Based Binary and Ternary Thin Films. In: *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 18, S. 8256–8263
- [139] MARTIN-GONZALEZ, M. S. ; PRIETO, A. L. ; GRONSKY, R. ; SANDS, T. ; STACY, A. M.: High-Density 40 nm Diameter Sb-Rich Bi_{2-x}Sb_xTe₃ Nanowire Arrays. In: *Advanced Materials* 15 (2003), Nr. 12, S. 1003–1006
- [140] MARTIN-GONZALEZ, M. S. ; SNYDER, G. J. ; PRIETO, A. L. ; GRONSKY, R. ; SANDS, T. ; STACY, A. M.: Direct Electrodeposition of Highly Dense 50 nm Bi₂Te_{3-y}S_y Nanowire Arrays. In: *Nanoletters* 3 (2003), Nr. 7, S. 973–977
- [141] SCHUMACHER, C.: *Pulsed Electrodeposited p- and n-Doped Chalcogenide Semiconductors for Thermoelectric Applications: From Films to Nanowires*. Doktorarbeit Universität Hamburg, 2012
- [142] KIM, Min-Young ; OH, Tae-Sung: Electrodeposition and Thermoelectric Characteristics of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ Films for Thermopile Sensor Applications. In: *Journal of Electronic Materials* 38 (2009), Nr. 7, S. 1176–1181
- [143] WANG, W.-L. ; WAN, C.-C. ; WANG, Y.-Y.: Composition-dependent characterization and optimal control of electrodeposited Bi₂Te₃ films for thermoelectric application. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), Nr. 23, S. 6502 – 6508
- [144] KIM, M. Y. ; OH, T. S. ; KIM, J. S.: Annealing behavior of Bi₂Te₃ thermoelectric semiconductor electrodeposited for nanowire applications. In: *Journal of the Korean Physical Society* 50 (2007), Nr. 3, S. 760–766

- [145] H. M. A. SOLIMAN, M. S. Toprak M. Muhammed D. Platzek P. Z. J. Zhou Z. J. Zhou ; LI, E. Müller S.: Effects of Annealing and Doping on Nanostructured Bismuth Telluride Thick Films. In: *Chemistry of Materials* 12 (2008), S. 4403–4410
- [146] ROSTEK, R. ; SKLYARENKO, V. ; WOIA, P.: Influence of vapor annealing on the thermoelectric properties of electrodeposited Bi₂Te₃. In: *Journal of Materials Research* 26 (2011), Nr. 3, S. 1785–1790
- [147] MA, Y. ; HAO, Q. ; POUDEL, B. ; LAN, Y. ; YU, B. ; WANG, D. ; CHEN, G. ; REN, Z.: Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunkss. In: *Nano Letters* 8 (2008), Nr. 8, S. 2580–2584
- [148] NIELSCH, K. ; CHOI, J. ; SCHWIRN, K. ; WEHRSPHON, R. B. ; GOESELE, U.: Self Ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Percent Porosity Rule. In: *Nano Letters* 2 (2002), Nr. 7, S. 677–680
- [149] YUAN, J. H. ; HE, F. Y. ; SUN, D.C. ; XIA, X. H.: A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane. In: *Chemistry of Materials* 16 (2004), Nr. 10, S. 1841–1844
- [150] BÄSSLER, S. ; BÖHNERT, T. ; GOOTH, J. ; SCHUMACHER, C. ; PIPPEL, E. ; NIELSCH, K.: Thermoelectric power factor of ternary single-crystalline Sb₂Te₃- and Bi₂Te₃-based nanowires. In: *Nanotechnology* 24 (2013), S. 495402
- [151] BOEHNERT, T.: *Magneto-thermopower and Magnetoresistance of Co-Ni Alloy and Co-Ni/Cu Multilayered Nanowires*. Doktorarbeit Universität Hamburg, 2014
- [152] BÖHNERT, T. ; NIEMANN, A. C. ; MICHEL, A.-K. ; BÄSSLER, S. ; GOOTH, J. ; TÓTH, B. G. ; NEURÓHR, K. ; PÉTER, L. ; BAKONYI, I. ; VEGA, V. ; PRIDA, V. M. ; NIELSCH, K.: Magneto-thermopower and magnetoresistance of single Co-Ni/Cu multilayered nanowires. In: *Phys. Rev. B* 90 (2014), Nr. 16, S. 165416

- [153] BOEHNERT, T. ; VEGA, V. ; MICHEL, A.-K. ; PRIDA, V. M. ; BIELSCH, K.: Magneto-thermopower and magnetoresistance of single Co-Ni alloy nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013), Nr. 9, S. 092407
- [154] FAN, Z. ; D. WANG, W.-Y. T. P.-C. Chang C. P.-C. Chang ; LU, J. G.: ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property. In: *Appl. Phys. Lett.* 24 (2004), S. 5923–5925
- [155] POUDEL, B. ; HAO, Q. ; MA, Y. ; LAN, Y. ; MINNICH, A. ; YU, B. ; YAN, X. ; WANG, D. ; MUTO, A. ; VASHAEE, D. ; CHEN, X. ; LIU, J. ; DRESSELHAUS, M. S. ; CHEN, G. ; REN., Z.: High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. In: *Science* 320 (2008), Nr. 5876, S. 634–638
- [156] YAN, X. ; POUDEL, B. ; MA, Y. ; LIU, W. S. ; JOSH, G. ; WANG, H. ; LAN, Y. ; WANG, D. ; CHEN, G. ; REN, Z. F.: Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of n-Type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}. In: *Nano Letters* 10 (2010), S. 3373–3378
- [157] KOJDA, D. ; MITDANK, R. ; MOGILATENKO, A. ; TÖLLNER, W. ; WANG, Z. ; KRÖNER, M. ; WOIAS, P. ; NIELSCH, K. ; FISCHER, S. F.: The effect of a distinct diameter variation on the thermoelectric properties of individual Bi_{0.39}Te_{0.61} nanowires. In: *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014), S. 124006
- [158] CHENG-LUNG CHEN, Ping-Chung L. ; CHEN, Min-Nan Ou Yang-Yuan ; HASHIM, Dr. A. (Hrsg.): Fabrication, Characterization and Thermal Properties of Nanowires, Nanowires - Fundamental Research. 2011. – Forschungsbericht
- [159] MANNAM, R. ; AGARWAL, M. ; ROY, A. ; SINGH, V. ; VARAHRAMYAN, K. ; DAVIS, D.: Electrodeposition and Thermoelectric Characterization of Bismuth Telluride Nanowires. In: *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009), Nr. 8, S. B871–B875
- [160] MANNAM, R. S. ; DAVIS, D.: High Seebeck Coefficient BiSbTe Nanowires. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010), Nr. 11, S. P15–P17
- [161] LEE, J. ; KIM, Y. ; CAGNON, L. ; GÖSELE, U. ; LEE, J. ; NIELSCH, K.:

- Power factor measurements of bismuth telluride nanowires grown by pulsed electrodeposition. In: *Phys. Status Solidi RRL* 4 (2010), Nr. 1-2, S. 43–45
- [162] QU, F. ; ZHANG, C. ; DU, R.-R. ; LU, L.: Coexistence of Bulk and Surface Shubnikov-de Haas Oscillations in Bi₂Se₃. In: *J Low Temp Phys* 170 (2013), S. 397–402
- [163] SONI, A. ; YANYUAN, Z. ; LIGEN, Y. ; AIK, M. K. K. ; DRESSELHAUS, M. S. ; XIONG, Q.: Enhanced Thermoelectric Properties of Solution Grown Bi₂Te₃-xSex Nanoplatelet Composites. In: *Nano Lett.* 12 (2012), S. 1203–1209
- [164] QU, D.-X. ; HOR, Y. S. ; YIONG, J. ; CAVA, R. J. ; ONG, N. P.: Quantum Oscillations and Hall Anomaly of Surface States in the Topological Insulator Bi₂Te₃. In: *Science* 329 (2010), Nr. 5993, S. 821–824
- [165] ZHANG, J. ; CHANG, C.-Z. ; ZHANG, Z. ; WEN, J. ; LI, X. Fengand K. ; LIU, M. ; HE, K. ; WANG, L. ; CHEN, X. ; XUE, Q.-K. ; MA, X. ; WANG, Y.: Band structure engineering in (Bi_{1-x}Sbx)₂Te₃ ternary topological insulators. In: *Nat. Commun.* 2 (2011), S. 574
- [166] ARAKANE, T. ; SATO, T. ; SOUMA, S. ; KOSAKA, K. ; NAKAYAMA, K. ; KOMATSU, M. ; TAKAHASHI, T. ; REN, Zhi ; SEGAWA, K. ; ANDO, Y.: Tunable Dirac cone in the topological insulator Bi_{2-x}SbxTe_{3-y}Sey. In: *Nat. Commun.* 3 (2011), S. 636
- [167] BÄSSLER, S. ; BÖHNERT, T. ; GOOTH, J. ; SCHUMACHER, C. ; PIPPEL, E. ; NIELSCH, K.: Thermoelectric power factor of ternary single-crystalline Sb₂Te₃- and Bi₂Te₃-based nanowires - Supporting Information. In: *Nanotechnology* 24 (2013), S. 495402. – (<http://iopscience.iop.org/0957-4484/24/49/495402/media/nano487094suppdata.pdf>)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den letzten drei Jahren unterstützt haben. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden. Ich bedanke mich besonders bei:

- Prof. Kornelius Nielsch für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können und für die Betreuung und Unterstützung in dieser Zeit. Er ermöglichte mir außerdem die Mitarbeit an Projekten im In- und Ausland sowie die Teilnahme an vielen Konferenzen.
- Prof. Michael A. Rübhausen für die Übernahme des Zweitgutachtens und allen Mitgliedern der Prüfungskommission für ihre Zeit und Mühe.
- Eckhard Pippel vom MPI Halle sowie der Arbeitsgruppe von Prof. Eibl an der Universität für TEM Analysen, Klaus G. Reinsberg für ICP-OES/-MS Untersuchungen, Christian Schumacher für Hallmessungen.
- Jojo für die Zusammenarbeit und Unterstützung - und den gelegentlichen „Tritt in den Hintern“.
- Bacel, Anka, Tim und Robert für die Unterstützung bei den ersten Messungen.
- Robert, Jojo, Philip und meiner Tante Anja für das Korrekturlesen.
- Vinc, Anna, Lewis, Stephan, Iris, Javier und allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Gruppe K.
- Meinen Eltern Christine und Matthias und meinem Bruder Björn. Ihr habt mich stets unterstützt und mir den Rücken gestärkt. Meinen Freunden. Anka, (nicht nur) dafür, dass du auch außerhalb der Physik meine Sputterfreundin geblieben bist. Maria, Janike und David. Philip, für deine Geduld und dafür, dass du immer für mich da bist.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich, Svenja Bäßler, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Hamburg, den _____ Unterschrift _____