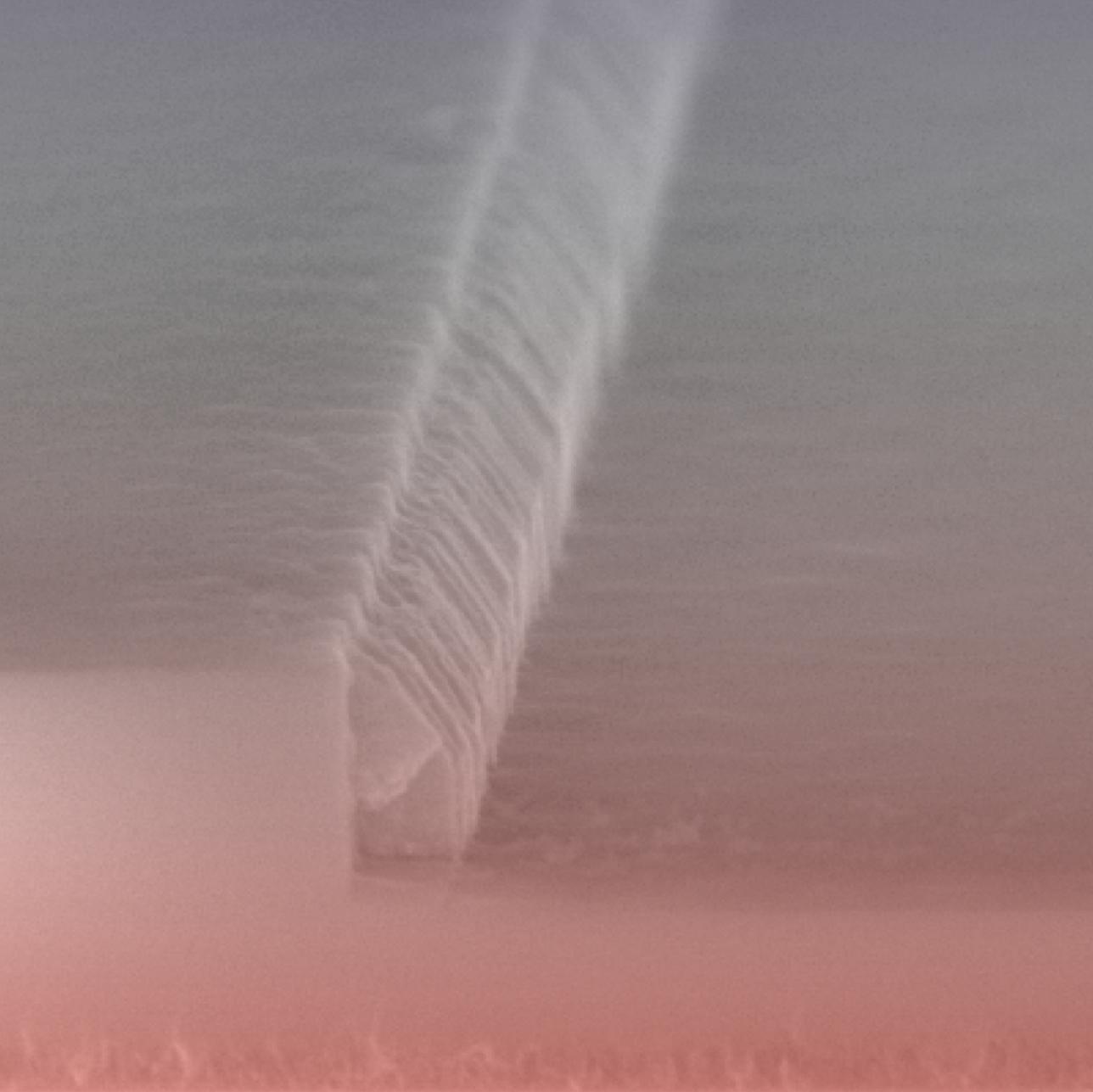


Dominik Merten

Untersuchung zur Anwendung
der Nanostrukturierung
in der Thermoelektrik



Dominik Merten

Untersuchung zur Anwendung der
Nanostrukturierung in der Thermoelektrik

Titelbild: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines quasi-eindimensionalen p-dotierten
Bismuttellurid-Spacers an einer Siliziumdioxid Hilfsstruktur

von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der technischen Universität Dortmund
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften

Von
Dominik Merten
Dortmund, 2020

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Horst L. Fiedler
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. John T. Horstmann
Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 2020

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme sowie dem Arbeitsgebiet Technologien der Mikro- und Nanotechnik an der Technischen Universität Dortmund. Sie basiert auf meinen Forschungsergebnissen zum Thema der Nanostrukturierung in der Thermoelektrik. Zum Gelingen dieser Arbeit haben eine Vielzahl an Personen beigetragen, bei denen ich mich an dieser Stelle herzlichst bedanken möchte.

Mein vorrangiger Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Horst L. Fiedler für die Möglichkeit der Promotion an seinem Lehrstuhl. Überdies möchte ich mich speziell für die Betreuung bedanken, welche auch über seine Dienstzeit an der Technischen Universität hinausging. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. John T. Horstmann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing Stefan Tappertzhofen möchte ich mich dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat an seinem Lehrstuhl Mikro und Nanoelektronik die Promotion zu beenden.

Für das Lektorat und die damit verbundenen umfangreichen Korrekturen und Anregungen bedanke ich mich herzlich bei Evelyn Drabiniok, Justina Foth, Sigrid Kallis und Maren Klossek.

Ein spezieller Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Klaus Kallis, der mein Interesse an der Halbleitertechnologie geweckt und gefördert hat und mir zu jederzeit der Mentor war, den ich gebraucht habe.

Für die hervorragende Arbeitsatmosphäre, die konstruktiven Diskussionen und die einmalige Zusammenarbeit gilt den aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen, namentlich Evelyn Drabiniok, Friederike Giebel, Karola Kolander, Ulrike Lippe und Dunja Wagner sowie Raphael Ahlmann, Philipp Czyba, Sven Ebschke, Alexander Gumprich, Michael Jakubowsky, Marko Kremer, Andre Löchte, Ashutosh Loyalka, Ulrich Marggraf, Remigius Poloczek, Pongsak Sarapukdee, Achim Wiggershaus und Jakob Zimmermann, ein ganz besonderer Dank.

Bei den (ehemaligen) Studierenden Henrik Körner, Philipp Lilienthal, Sebastian Schmeinck und Julian Singer, bedanke ich mich für die wertvollen Ergebnisse und Erkenntnisse, die sie im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten erzielt und die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern Monika und Jürgen Merten gilt ein ganz besonderer Dank für die liebevolle Unterstützung nicht nur während des Studiums, sondern auch über die gesamte Promotionszeit. Ohne euch wäre mir dieser Weg nicht möglich gewesen.

Mein größter Dank gilt meiner Verlobten Justina für ihre unermüdliche Geduld, ständige Ermutigung, den unentbehrlichen Rückhalt und die bedingungslose moralische Unterstützung.

Dortmund, im Dezember 2020

Dominik Merten

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Liste verwendeter Formelzeichen und Bauteilabkürzungen	III
Abkürzungsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Thermoelektrik	5
2.1 Thermoelektrische Effekte	5
2.1.1 Seebeck-Effekt	5
2.1.2 Peltier-Effekt	7
2.1.3 Thomson-Effekt.....	8
2.1.4 Thomson-Relationen.....	9
2.2 Thermoelektrische Wandler.....	10
2.2.1 Bewertungskriterien thermoelektrischer Wandler.....	11
2.2.2 Nanostrukturierung thermoelektrischer Wandler.....	17
2.2.3 Herstellungsverfahren eindimensionaler Bi_2Te_3 -Strukturen.....	22
3 Herstellung nanostrukturierter thermoelektrischer Wandler	27
3.1 Trockenchemische Nanostrukturierung von Bi_2Te_3	27
3.2 Depositions- und Rückätzverfahren zur Herstellung von Bi_2Te_3 -Spacern	40
3.2.1 Skalierung.....	43
3.2.2 Elektrische Charakterisierung	44
3.2.3 Einfluss von Temperschritten.....	48
3.3 Prozessierung thermoelektrischer Wandler.....	54
4 Simulation thermoelektrischer Generatoren	61
4.1 Simulation der Probengeometrie	62
4.2 Geometrieoptimierung.....	65
4.2.1 Thermopaaranzahl und Thermobeinlänge.....	67
4.2.2 Hilfsstrukturbreite und Hilfsstrukturabstand.....	71
4.2.3 Überstand der Brückenelemente auf die Thermobeine	74
4.2.4 Spaceranzahl pro Thermobein	76

5 Spannungswandlung für nanostrukturierte thermoelektrische Generatoren.....	83
5.1 Ersatzschaltbild des thermoelektrischen Generators	84
5.2 Meißner-Oszillator	85
5.2.1 Funktionsweise	85
5.2.2 Anlaufverhalten	86
5.2.3 Wirkungsgrad.....	89
5.3 Aufwärtswandler.....	91
5.3.1 Funktionsweise	92
5.3.2 Idealer und realer Aufwärtswandler.....	94
5.3.3 Anlaufverhalten	95
5.3.4 Maximum Power Point Tracking.....	100
5.3.5 Wirkungsgrad.....	107
5.4 Realisierung des Spannungswandlers	110
5.4.1 Funktionsweise	111
5.4.2 Systemverhalten	113
5.4.3 Wirkungsgrad.....	115
5.4.4 Vergleich mit dem Stand der Forschung	118
5.4.5 Einsatz unter Verwendung des nanostrukturierten in-plane TEG	122
6 Zusammenfassung und Ausblick	125
Literaturverzeichnis	i
Anhang	xix
A Verwendete Masken	xix
B Geometrievariation für Thermogeneratoren mit drei Thermopaaren	xxi
C Thermoelektrischer Generator bei Variation der Thermopaaranzahl und der Anzahl der Spacer pro Thermobein.....	xxv
D Wirkungsgrad des Meißner-Oszillators	xxvii
E Wirkungsgrad des Aufwärtswandlers	xxix
F Wirkungsgrad des Gesamtsystems	xxx

Liste verwendeter Formelzeichen und Bauteilabkürzungen

A_S	Querschnittsfläche der Spacer	m^2
A_{HS}	Abstand der Hilfsstrukturen	m
A_n, A_p	Querschnittsfläche des n- und p-Spacers	m^2
A_{TB}	Abstand der Thermobeine	m
A_{TEG}	Fläche des TEG	m^2
B_B	Breite der Brückenstruktur	m
B_{B+}	Beidseitige Verbreiterung der Brücke gegenüber der Hilfsstrukturbreite bzw. des Hilfsstrukturabstandes	m
B_{HS}	Breite der Hilfsstruktur	m
B_{SM}	Breite des Substrates	m
B_S	Breite des Spacers	m
$C_{A,in}$	Eingangskapazität des Aufwärtswandlers	F
$C_{A,out}$	Ausgangskapazität des Aufwärtswandlers	F
$C_{M,in}$	Eingangskapazität des Meißner-Oszillators	F
$C_{M,out}$	Ausgangskapazität des Meißner-Oszillators	F
C_P	Kapazität des Pulsgenerators	F
COP	Koeffizient der Performance für Peltier-Elemente	-
COP_{max}	Maximaler Koeffizient der Performance für Peltier-Elemente	-
C_{SH1}, C_{SH2}	Kapazitäten des Abtast-Halte-Gliedes	F
D_{A1}	Diode des Aufwärtswandlers	-
D_{AZ}	Zener-Diode als Überspannungsschutz am Ausgang des Aufwärtswandlers	-
D_h	Auf t_h bezogenes Tastverhältnis beim Aufwärtswandler	-
D_P	Diode des Pulsgenerators	-
D_{MZ}	Zener-Diode als Überspannungsschutz am Ausgang des Meißner-Oszillators	-
D_{S1}, D_{S2}	Schottky-Dioden	-
D_{TA1}	Tastverhältnis des Aufwärtswandlers	-
D_{UP}	Tastverhältnis der Pulsspannung	-
\vec{E}	Elektrische Feldstärke	$V \cdot m^{-1}$
\bar{E}	Durchschnittliche Energie eines Ladungsträgers	J
E_f	Fermi-Energie	J
f_{TA1}	Frequenz des Boost-Transistors T_{A1}	Hz
f_{UP}	Frequenz der Pulsspannung	Hz
G_0	Leitwert vor dem Tempersschritt	Ω^{-1}
G_1	Leitwert nach dem Tempersschritt	Ω^{-1}
H_B	Höhe der Brückenstruktur	m
H_{HS}	Höhe der Hilfsstruktur	m
H_{OS}	Höhe der Oxidschicht	m
$H_{S,RE}$	Höhe des Rechtecks zur Approximation der Querschnittsfläche des Spacers	m

Liste verwendeter Formelzeichen und Bauteilabkürzungen

$H_{S,DE}$	Höhe des Dreiecks zur Approximation der Querschnittsfläche des Spacers	m
H_{SS}	Höhe des Substrates	m
I	Elektrischer Strom	A
$i_{A,L}$	Strom durch die Spule des Aufwärtswandlers	A
$I_{A,LO}$	Mittlerer Strom durch die Spule des Aufwärtswandlers	A
$I_{A,Lmax}$	Maximaler Strom durch die Spule des Aufwärtswandlers	A
$I_{A,Lmin}$	Minimaler Strom durch die Spule des Aufwärtswandlers	A
I_{Diff}	Diffusionsstrom	A
I_{Drift}	Driftstrom	A
I_{in}	Eingangsstrom	A
I_L	Strom durch den Lastwiderstand	A
INV_1, INV_2	Inverter des Pulsgenerators	-
$I_{Q,IC}$	Strom der Quelle bei der IncCond Methode	A
I_p	Strom der durch das Peltier-Element fließt	A
I_T	Strom zur Erklärung des Thomson-Effektes	A
$I_{ThermoDiff}$	Thermodiffusionsstrom	A
I_{Total}	Gesamtstrom innerhalb eines Leiters bei anliegendem Temperaturgradienten	A
\vec{j}	Stromdichte	$A \cdot m^{-2}$
K_1	Kopplungsfaktor	-
K_{M1}	Komparator des Aufwärtswandlers	-
K_{P1}	Komparator des Pulsgenerators	-
K_{PN}	Thermische Leitfähigkeit des Thermopaars aus p- und n-Halbleiter	$W \cdot K^{-1}$
L	Lorenz-Zahl	$W \cdot \Omega \cdot K^{-2}$
L_{A1}	Induktivität des Aufwärtswandlers	H
L_B	Länge der Brückenstruktur	m
L_{BB}	Überstand der Brücke auf die Hilfsstruktur	m
L_{ges}	Summe der Längen von p- und n-Spacer	m
L_{HS}	Länge der Hilfsstruktur	m
L_{M1}, L_{M2}	Induktivitäten des Meißner-Oszillators	H
L_p, L_n	Länge des n- und p-Spacers	m
L_S, L_{S1}, L_{S2}	Spacerlängen	m
L_{SM}	Länge des Substrates	m
n	Anzahl Thermopaare	-
n_q	Ladungsträgerdichte	m^{-3}
$n_{S,TB}$	Anzahl der Spacer pro Thermobein	-
P_{in}	Eingangsleistung	W
$P_{L,max}$	Maximal von der Quelle abgegebene Leistung	W
P_{out}	Ausgangsleistung	W
$P_{Q,IC}$	Leistung der Quelle bei der IncCond Methode	W
$P_{R,Gen}$	Verlustleistung am Innenwiderstand des TEG	W

Liste verwendeter Formelzeichen und Bauteilabkürzungen

q	Elementarladung	C
\dot{q}_h	Wärmestromdichte an der warmen Seite des TEG	$W \cdot m^{-2}$
\bar{q}	Wärmestromdichte	$W \cdot m^{-2}$
\dot{q}_V	Wärmeentwicklung pro Volumeneinheit	$W \cdot m^{-3}$
\dot{Q}_h	Wärmeleistung an der warmen Seite des TEG	W
\dot{Q}_k	Resultierende Kühlleistung am Peltier-Element	W
\dot{Q}_p	Ausschließlich durch Peltier-Effekt erzeugte Wärmeleistung	W
\dot{Q}_T	Thomson-Wärme	W
R_{ges}	Gesamtwiderstand der Parallelschaltung zweier Spacer	Ω
R_{Gen}	Innenwiderstand des TEG	Ω
R_L	Lastwiderstand	Ω
R_{LA1}	Leiterbahnwiderstand der Spulen des Aufwärtswandlers	Ω
R_{LM1}, R_{LM2}	Leiterbahnwiderstände der Spulen des Meißner-Oszillators	Ω
$R_{P1} - R_{P5}$	Widerstände des Pulsgenerators	Ω
R_{PN}	Widerstand eines Thermopaars	Ω
R_p, R_n	Widerstand des n- und p-Spacer	Ω
R_{S1}, R_{S1}, R_{S2}	Widerstände einzelner Spacer	Ω
$R_{S,ges}$	Widerstand aller Spacer eines TEG	Ω
S	Seebeck-Koeffizient	$V \cdot K^{-1}$
S_A, S_B	Seebeck-Koeffizienten der einzelnen Materialien	$V \cdot K^{-1}$
S_{AB}	Seebeck-Koeffizient eines Thermopaars	$V \cdot K^{-1}$
S_p, S_n	Seebeck-Koeffizienten von p- und n-Halbleitern	$V \cdot K^{-1}$
S_{PN}	Seebeck-Koeffizient eines Thermopaars aus p- und n-Halbleiter	$V \cdot K^{-1}$
$S^2 \sigma$	Power-Faktor	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
\bar{T}	Mittelwert der Temperatur	K
T_{A1}	Boost-Transistor des Aufwärtswandlers	-
t_{aus}	Zeit in der der Boost-Transistor geschlossen ist	s
T_{DA1}	Transistor als Ersatz für die Diode D_{A1} bei ZCS	-
t_{ein}	Zeit in der der Boost-Transistor geöffnet ist	s
t_h	Teil von t_{aus} in dem der Strom durch die Spule des Aufwärtswandlers noch nicht auf 0 A gefallen ist	s
T_h	Temperatur auf der warmen Seite	K
T_k	Temperatur auf der kalten Seite	K
t_l	Teil von t_{aus} in dem der Strom durch die Spule des Aufwärtswandlers auf 0 A gefallen ist	s
T_{M1}	p-Kanal Sperrschicht-Feldeffekttransistor des Meißner-Oszillators	-
$T_{M,off}$	p-Kanal MOSFET, um den Meißner-Oszillators nach dem Anlaufen von der Last zu trennen	-

Liste verwendeter Formelzeichen und Bauteilabkürzungen

t_{p1}	High-Phase des Pulses U_P des Abtast-Halte-Gliedes	s
t_{p2}	Low-Phase des Pulses U_P des Abtast-Halte-Gliedes	s
$T_{SH1} - T_{SH4}$	n-MOSFETs des Abtast-Halte-Gliedes	-
T_{TA1}	Periodendauer des Aufwärtswandlers	s
T_{UP}	Periodendauer der Pulsspannung	s
$U_{A,in}$	Eingangsspannung des Aufwärtswandlers	V
$u_{A,L}$	Spannung über der Spule des Aufwärtswandlers	V
$U_{A,out}$	Ausgangsspannung des Aufwärtswandlers	V
U_{DA1}	Spannung an der Diode D_{A1}	V
U_L	Spannung am Lastwiderstand	V
$U_{M,in}$	Eingangsspannung des Meißner-Oszillators	V
$U_{M,out}$	Ausgangsspannung des Meißner-Oszillators	V
U_{MPP}	Knotenspannung des Abtast-Halte-Gliedes, die auf die halbe Leerlaufspannung des TEG geregelt wird	V
U_{OP}	Versorgungsspannung der Komparatoren und Inverter	V
U_P	Pulsspannung des Abtast-Halte-Gliedes	V
\bar{U}_P	Invertierte Pulsspannung des Abtast-Halte-Gliedes	V
$U_{Q,IC}$	Spannung der Quelle bei der IncCond Methode	V
U_{RPN}	Spannungsabfall an den Widerständen der Thermopaare	V
$U_{SH,in}$	Eingangsspannung des Abtast-Halte-Gliedes	V
U_{TA1}	Gatespannung des Boost-Transistors	V
U_{Thermo}	Thermospannung	V
V_S	Beidseitige Verkürzung des Spacers gegenüber der Hilfsstruktur	m
$Z\bar{T}$	Figure of Merit	-
$Z_{TP}\bar{T}$	Figure of Merit eines Thermopaars	-
ΔT	Temperaturdifferenz	K
ΔT_S	Temperaturdifferenz über dem Substrat	K
ΔT_{TP}	Temperaturdifferenz über dem Thermopaar	K
ΔT_B	Temperaturdifferenz zwischen zwei Brückenstrukturen	K
η_{abs}	Absoluter Wirkungsgrad	-
η_{Carnot}	Carnot-Wirkungsgrad	-
η_{max}	Maximaler Wirkungsgrad des TEG	-
η_{rel}	Relativer Wirkungsgrad	-
η_{TEG}	Effizienz des thermoelektrischen Generators	-
κ	Thermische Wärmeleitfähigkeit	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
κ_e	Thermische Wärmeleitfähigkeit aufgrund von Ladungsträgertransport	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
κ_l	Thermische Wärmeleitfähigkeit aufgrund von Gitterschwingungen	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
κ_p, κ_n	Thermische Wärmeleitfähigkeit von p- und n-Halbleiter	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit	$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

Π_A, Π_B	Peltier-Koeffizienten der einzelnen Materialien	V
Π_{AB}	Peltier-Koeffizient eines Thermopaars	V
ρ	Spezifischer Widerstand	$\Omega \cdot m$
σ	Elektrische Leitfähigkeit	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
σ_p, σ_n	Elektrische Leitfähigkeit von p- und n-Halbleiter	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
τ	Thomson-Koeffizient	$V \cdot K^{-1}$
τ_A, τ_B	Thomson-Koeffizient der einzelnen Materialien	$V \cdot K^{-1}$
φ	Elektrisches Potential	V

Abkürzungsverzeichnis

Bi_2Te_3	Bismutellurid
CCM	Continuous-Conduction Mode
COP	Coefficient of Performance
DCM	Discontinuous-Conduction Mode
DNQ	Diazonaphthochinon (engl. Diazonaphthoquinone)
FEM	Finite-Elemente-Methode
HMDS	Hexamethyldisilazan
IMS	Intelligente Mikrosysteme
IncCond	Incremental Conductance
Konv. 1	Konvektionsszenario 1
Konv. 2	Konvektionsszenario 2
MEMS	Microelectromechanical Systems
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOS	Metal Oxide Semiconductor
MPP	Maximum Power Point
MPPT	Maximum Power Point Tracking
o. Konv.	Ohne Konvektion
P&O	Perturb & Observe
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PGEK	Phononen-Glas-Elektronen-Kristall
PSG	Phosphorsilikatglas
REM	Rasterlektronenmikroskop
RIE	Reactive Ion Etching
SOI	Silicon On Insulator
TEG	Thermoelektrischer Generator
ZCS	Zero Current Switching
ZT	Figure of Merit

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematischer Aufbau zur Erklärung des Seebeck-Effektes	6
Abbildung 2:	Schematischer Aufbau zur Erklärung des Peltier-Effektes	7
Abbildung 3:	Schematische Darstellung zur Erklärung des Thomson-Effektes	8
Abbildung 4:	a) einfaches Thermopaar b) schematischer Aufbau des in-plane Wandlers, c) schematischer Aufbau des cross-plane Wandlers	10
Abbildung 5:	a) Peltier-Element, bei dem durch einen Stromfluss die untere Seite der Thermopaare erwärmt und die obere gekühlt wird, b) thermoelektrischer Generator erzeugt eine Thermospannung durch die anliegende Temperaturdifferenz	11
Abbildung 6:	Darstellung der besetzbaren Zustände (schwarze durchgezogene Linie), der Ladungsträgerdichte (gelbe Flächen) für Metalle, entartete und n-dotierte Halbleiter sowie Isolatoren zur Erläuterung der Ladungsträgerdichteabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, eigene Darstellung nach [80, p. 19]	15
Abbildung 7:	Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte und den einzelnen Komponenten des Figure of Merit. Zusätzlich sind die typischen Ladungsträgerdichten für Metalle, Halbleiter und Isolatoren auf der Abszisse gekennzeichnet, eigene Darstellung nach [81].....	15
Abbildung 8:	Herstellungsverfahren für Bi_2Te_3 -Nanodrähte: a) Galvanotechnik, eigene Darstellung nach [43], b) VLS-Methode, eigene Darstellung nach [126], c) OFF-ON-Methode, eigene Darstellung nach [132].....	23
Abbildung 9:	Schematischer Ablauf des Ätztests, eigene Darstellung nach [39]	29
Abbildung 10:	REM-Aufnahmen nach der Bismuttellurid-Strukturierung. Ablösen des n- Bi_2Te_3 vom darunterliegenden SiO_2 a) nach dem Cl_2 - SiCl_4 -Prozess, b) nach dem O_2 -Prozess	32
Abbildung 11:	REM-Aufnahmen nach der Bismuttellurid-Strukturierung. a) strukturelle Veränderung des n- Bi_2Te_3 unter der Lackkante nach dem O_2 - CHF_3 - SF_6 -Prozess, vgl. [39], b) strukturelle Veränderung des p- Bi_2Te_3 ohne Abtrag des Materials, vgl. [39].....	33
Abbildung 12:	REM-Aufnahme nach der Bismuttellurid-Strukturierung nach zweiminütiger Strukturierung mit dem Ar- Cl_2 - CH_4 -Prozess, a) unebene Oberfläche des n-dotierten Bi_2Te_3 , vgl. [39], b) strukturelle Veränderung des p-dotieren Bi_2Te_3 , vgl. [39]	34
Abbildung 13:	REM-Aufnahme nach Bismuttellurid-Strukturierung, a) geringere Verunreinigung nach zweiminütiger Strukturierung des n- Bi_2Te_3 , vgl. [39], b) homogen verteilte säulenförmige Verunreinigung nach achtminütiger Strukturierung des p- Bi_2Te_3 , vgl. [39]	35
Abbildung 14:	Unveränderte zylindrische Verunreinigungen nach der 60-sekündigen Behandlung mit Salpetersäure:Salzsäure:destl. Wasser (1:3:10), vgl. [39]	36

Abbildung 15: Verformung der zylindrischen Verunreinigung auf den Proben mit p-dotierten Bismutellurid, vgl. [39]	37
Abbildung 16: REM-Aufnahme der vollständigen und partikelfreien Entfernung des Bismutellurides, a) p-dotiertes Bi_2Te_3 [39], b) n-dotiertes Bi_2Te_3 [39].....	39
Abbildung 17: Depositions- und Rückätzverfahren zur Erzeugung von Spacer-Strukturen, eigene Darstellung nach [39]	40
Abbildung 18: Spacer-Strukturen verschiedener Abmessungen a) n- Bi_2Te_3 -Spacer, Herstellung mit Parametern aus Kapitel 3.2, b) n- Bi_2Te_3 -Spacer, Herstellung mit verkürzter Ätzzeit der Hilfsschicht und geringerer Bi_2Te_3 -Abscheidung, c) p- Bi_2Te_3 -Spacer, Herstellung mit erhöhter Ätzzeit der Hilfsschicht und geringerer Bi_2Te_3 -Abscheidung	44
Abbildung 19: Erweiterung des Depositions- und Rückätzverfahrens um Kontaktpads zur elektrischen Vermessung, eigene Darstellung nach [39] [179]	45
Abbildung 20: a) Draufsicht der Struktur mit Spacern und Kontaktpads sowie den zugehörigen Abmessungen, eigene Darstellung nach [39] [179], b) REM-Aufnahme zur Approximation der Querschnittsfläche mit einem Rechteck und einem Dreieck, eigene Darstellung nach [39] [179]	45
Abbildung 21: U-I-Diagramme a) der n-dotierten und b) p-dotierten Bismutellurid Spacer, eigene Darstellung nach [39]	46
Abbildung 22: Einfluss von Temperschritten auf die Konduktivität der n- und p-dotierten Spacer	49
Abbildung 23: REM-Aufnahme in einem 85° Winkel für a) ungetempertes n- Bi_2Te_3 [179], b) n- Bi_2Te_3 nach 200°C Temperung [179], c) ungetempertes p- Bi_2Te_3 [179], d) p- Bi_2Te_3 nach 200°C Temperung.....	50
Abbildung 24: U-I-Charakteristik a) eines p-dotierten und b) eines n-dotierten Spacers vor und nach dem Annealing.....	51
Abbildung 25: REM-Aufnahme nach der Lackveraschung: a) n- Bi_2Te_3 [179], b) p- Bi_2Te_3 [179].....	53
Abbildung 26: Einfluss eines Lackveraschungsschrittes unter O_2 -Atmosphäre und eines Temperschrittes bei N_2 -Atmosphäre auf die Leitfähigkeit von Bi_2Te_3 [179] [272]	53
Abbildung 27: Prozessablauf zur Erstellung eines thermoelektrischen Wandlers mithilfe des Depositions- und Rückätzverfahrens, eigene Darstellung nach [170] [196]	54
Abbildung 28: Abgeflachte Lackkante a) nach der Abstandsbelichtung und einem 130°C -Reflow-Schritt, vgl. [196], b) nach der Abstandsbelichtung mit zusätzlicher Überbelichtung	57
Abbildung 29: a) p-dotierter Bi_2Te_3 -Spacer an der senkrechten Oxidkante der Hilfsstruktur, b) Vermeidung eines ungewollten Bi_2Te_3 -Spacers an der Fotolack-Kante (Fotolack bereits entfernt)	57

Abbildung 30: Kastengrafik der aus den U-I-Charakteristika ermittelten Widerstandswerte	60
Abbildung 31: Schematischer Ablauf der FEM	61
Abbildung 32: Parameterdefinition für die Simulation eines Thermopaars: a) Frontansicht der Hilfsstruktur mit Spacer b) Draufsicht eines Thermopaars	63
Abbildung 33: Temperaturabhängigkeit a) des Seebeck-Koeffizienten und b) der thermischen Leitfähigkeit für n- und p-Bi ₂ Te ₃ [180].....	64
Abbildung 34: Definition der Randbedingungen und der zu untersuchenden Parameter	64
Abbildung 35: Thermospannung und Temperaturunterschied am Thermopaar aufgetragen über die eingeprägte Temperaturdifferenz.....	65
Abbildung 36: Parameterdefinition für die Simulation mehrerer Thermopaare (Draufsicht)	67
Abbildung 37: Temperaturverlauf eines TEG mit 10 Thermopaaren bei einem Temperaturunterschied $\Delta T_S = 5^\circ\text{C}$	68
Abbildung 38: Spannungsverlauf eines TEG mit 10 Thermopaaren bei einem Temperaturunterschied $\Delta T_S = 5^\circ\text{C}$	68
Abbildung 39: Thermospannung U_{Thermo} und Temperaturdifferenz ΔT_{TP} bei variierender Anzahl der Thermopaare n und einer festen Temperaturdifferenz $\Delta T_S = 5^\circ\text{C}$	69
Abbildung 40: Abhängigkeit der bezogenen Thermospannung U_{Thermo}/R_{Gen} und den Temperaturdifferenzen ΔT_{TP} und $\Delta T_{TP} \cdot n$ von der Thermopaaranzahl n bei einer festen Wärmestromdichte und verschiedenen Konvektionsszenarien	70
Abbildung 41: Thermospannung U_{Thermo} und Temperaturdifferenz ΔT_{TP} für einen Thermogenerator mit 3 Thermopaaren bei Variation der Hilfsstrukturbreite B_{HS}	72
Abbildung 42: Thermospannung U_{Thermo} und Temperaturdifferenz ΔT_{TP} für einen Thermogenerator mit 3 Thermopaaren bei Variation des Hilfsstrukturabstandes A_{HS}	73
Abbildung 43: Thermospannung U_{Thermo} aufgetragen über die Hilfsstrukturbreite B_{HS} und den Hilfsstrukturaabstand A_{HS} für einen Thermogenerator mit 3 Thermopaaren	74
Abbildung 44: Einfluss des Brückenabstandes L_{BB} auf a) die Thermospannung U_{Thermo} und die Temperaturdifferenzen ΔT_{TP} und ΔT_B b) den Innenwiderstand R_{Gen} und die bezogene Thermospannung U_{Thermo}/R_{Gen}	75
Abbildung 45: Potentialverläufe über die Mäanderstrukturen eines thermoelektrischen Generators mit 3 Thermopaaren bei einem Überstand a) $L_{BB} = 0,1 \mu\text{m}$ und b) $L_{BB} = 4 \mu\text{m}$	76

Abbildung 46: Parameterdefinition für die Simulation eines TEG mit mehreren Spacern pro Thermobein (Draufsicht).....	77
Abbildung 47: Abhängigkeit der Thermospannung und des Generatorinnenwiderstandes von der Anzahl der Spacer pro Thermobein $n_{S,TB}$	78
Abbildung 48: Verlauf a) der Thermospannung, b) des Innenwiderstandes, c) der Temperaturdifferenz über dem Thermobein und d) der Temperaturdifferenz zwischen den Stirnflächen der Brückenelemente bei Variation der Anzahl der Thermopaare und der Anzahl der Spacer pro Thermobein.....	79
Abbildung 49: Elektrisches Ersatzschaltbild eines thermoelektrischen Generators.....	84
Abbildung 50: Elektrisches Ersatzschaltbild eines Meißner-Oszillators mit einem TEG als Quelle	85
Abbildung 51: Anlaufverhalten des Meißner-Oszillators bei variierender Thermospannung und a) $R_{Gen} = 0,1 \Omega$, b) $R_{Gen} = 10 \Omega$, c) $R_{Gen} = 200 \Omega$ und d) $R_{Gen} = 1500 \Omega$	87
Abbildung 52: Anlaufverhalten des Meißner-Oszillators bei variierenden Innenwiderständen des TEG und a) $U_{Thermo} = 150 \text{ mV}$ und b) $U_{Thermo} = 250 \text{ mV}$	88
Abbildung 53: Relativer Wirkungsgrad des Meißner-Oszillators für verschiedene Generatorinnenwiderstände in Abhängigkeit von der Thermospannung	90
Abbildung 54: Absoluter Wirkungsgrad des Meißner-Oszillators für verschiedene Generatorinnenwiderstände in Abhängigkeit von der Thermospannung	91
Abbildung 55: Elektrisches Ersatzschaltbild eines Aufwärtswandlers mit einem TEG als Quelle	91
Abbildung 56: a) und b) Ersatzschaltbild des Aufwärtswandlers für t_{ein} und t_{aus} , c) und d) zeitlicher Verlauf der Spulenspannung und des Spulenstroms über eine Periode für CCM und DCM, eigene Darstellung nach [245, pp. 173-174]	93
Abbildung 57: Anlaufverhalten des a) idealen und b) realen Aufwärtswandlers	94
Abbildung 58: Anlaufverhalten des Aufwärtswandlers bei verschiedenen Innenwiderständen der Quelle und a) ohne Last, b) $R_L = 5 \text{ M}\Omega$ und c) $R_L = 5 \text{ k}\Omega$	95
Abbildung 59: Ausgangsspannung des realen, unbelasteten Aufwärtswandlers bei variierender Thermospannung und a) $R_{Gen} = 0,1 \Omega$, b) $R_{Gen} = 10 \Omega$, c) $R_{Gen} = 200 \Omega$ und d) $R_{Gen} = 1500 \Omega$	98
Abbildung 60: Ausgangsspannung des realen Aufwärtswandlers nach 20 s in Abhängigkeit vom Taktverhältnis und von der Periodendauer.....	99
Abbildung 61: Ersatzschaltbild des TEG und des Aufwärtswandlers mit MPPT	102
Abbildung 62: Ablaufplan des MPPT	103

Abbildung 63: Ersatzschaltbild des Pulsgenerators.....	103
Abbildung 64: Relevante Spannungen des Aufwärtswandlers mit MPPT	106
Abbildung 65: Relativer Wirkungsgrad des Aufwärtswandlers mit MPPT, Abtast-Halte- Glied und Pulsgenerator in Abhängigkeit der Eingangsleistung für variierende Innenwiderstände.....	109
Abbildung 66: Absoluter Wirkungsgrad des Aufwärtswandlers mit MPPT, Abtast-Halte- Glied und Pulsgenerator in Abhängigkeit der Eingangsleistung für variierende Innenwiderstände.....	109
Abbildung 67: Schaltplan der gesamten Schaltung zur Spannungswandlung, eigene Darstellung nach [224].....	112
Abbildung 68: Transiente Spannungsverläufe der Gesamtschaltung	114
Abbildung 69: Anlaufverhalten der Gesamtschaltung	115
Abbildung 70: a) Relativer und b) absoluter Wirkungsgrad der Gesamtschaltung zur Spannungswandlung im Vergleich mit dem Wirkungsgrad des simulierten Aufwärtswandlers mit MPPT, Abtast-Halte-Glied und Pulsgenerator, vgl. [224].....	117
Abbildung 71: Maske aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme	xix
Abbildung 72: Maskensatz aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme zur Strukturierung der Hilfsschicht bei der Prozessierung des thermoelektrischen Wandlers.....	xix
Abbildung 73: Folienmaske zur Generierung thermoelektrischer Wandler auf Basis des Depositions- und Rückätzverfahrens. 1 - 3 Masken für die Metallbrücken, 4 Maske zur halbseitigen Abdeckung der Hilfsstruktur, vgl. [196]	xx
Abbildung 74: Folienmaske zur Generierung thermoelektrischer Wandler auf Basis des Depositions- und Rückätzverfahrens. 5 - 7 Masken für die Metallbrücken, 8 Maske zur halbseitigen Abdeckung der Hilfsstruktur vgl. [196]	xx

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Unterteilung der thermoelektrischen Materialien anhand ihrer Temperaturabhängigkeit [42] [83, pp. 310-317] [86]	16
Tabelle 2: Thermoelektrische Wandler mit niederdimensionalen Materialien als Thermobein	18
Tabelle 3: Standardätzprozesse des Lehrstuhls IMS	28
Tabelle 4: Reduzierter dry-wet-dry Oxidationsprozess	29
Tabelle 5: Prozessparameter der p- und n-dotierten Bi ₂ Te ₃ -Deposition mit der Magnetron-Sputteranlage <i>Ardenne LS500</i>	29
Tabelle 6: EDX-Analyse der beiden Bi ₂ Te ₃ -Dotierungen, Atomverhältnis in %	30
Tabelle 7: Prozessparameter zum Lithographieprozess des als Positivlack verwendeten <i>AZ 5214 E</i> zur halbseitigen Passivierung der Ätztest-Proben	31
Tabelle 8: Parameter des Ar-Cl ₂ -CH ₄ und des Ar-SF ₆ -CH ₄ -Ätzprozesses [39]	34
Tabelle 9: Parameter des modifizierten Ar-SF ₆ -CH ₄ -Prozesses [39]	37
Tabelle 10: Parameter zur Strukturierung von Bi ₂ Te ₃ mithilfe eines Sputterätzprozesses in der <i>Oxford PlasmaLab Dual80</i> [39]	38
Tabelle 11: Prozessparameter zum Lithographieprozess des als Positivlack verwendeten <i>AZ 5214 E</i> [140, p. 33] [162, p. 16]	39
Tabelle 12: Prozessparameter für die Deposition von Siliziumdioxid in der <i>Oxford PlasmaLab 80Plus</i>	41
Tabelle 13: Prozessparameter zum Lithographieprozess mit dem Positivlack <i>AZ MIR 701</i> [140, p. 33] [162, p. 16]	41
Tabelle 14: Prozessparameter zur Strukturierung von SiO ₂ mithilfe des reaktiven Ionenätzens in der <i>Oxford PlasmaLab Dual80</i>	42
Tabelle 15: Gegenüberstellung der Spacer-Erzeugung mit einer senkrechten und einer nicht senkrechten Oxidkante, unten links [170], unten rechts [39]	43
Tabelle 16: Elektrische Leitfähigkeit der Spacer, des Targetmaterials sowie weiterer vergleichender Quellen	47
Tabelle 17: EDX-Analyse der getemperten Bi ₂ Te ₃ -Schichten, Atomverhältnis in % [179]	50
Tabelle 18: Temperaturprofil einer Resist-Entfernung im Barrel-Reaktor	52
Tabelle 19: Gegenüberstellung der Spacergenerierung bei senkrechten und nicht senkrechten Lackkanten	56
Tabelle 20: Prozessparameter zur Umkehrfototechnik mit dem Fotoresist <i>AZ 5214 E</i>	58

Tabelle 21: Prozessparameter zur Abscheidung von Titanitrid mit der Magnetron-Sputteranlage <i>Oxford PlasmaLab System 400</i>	58
Tabelle 22: Gegenüberstellung des Lift-Off Prozesses basierend auf einer Umkehr- und einer Positiv-Fototechnik.....	59
Tabelle 23: Materialparameter für die thermoelektrische Analyse eines Thermopaars	64
Tabelle 24: Spacerlängen bei vorgeschriebenen Innenwiderstand von $R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$	66
Tabelle 25: Thermobeinlänge bei variierender Thermopaaranzahl n und $R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$	67
Tabelle 26: Simulierter Innenwiderstand R_{Gen} bei variierender Thermopaaranzahl n und $R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$	71
Tabelle 27: Einfluss der verschiedenen Geometrieparameter auf die Eigenschaften des TEG.....	81
Tabelle 28: Definition der Bauteilwerte des Transformators für die Schaltungssimulation	86
Tabelle 29: Realisierung des idealen und des realen Aufwärtswandlers	94
Tabelle 30: Ausgangsspannung des realen Aufwärtswandlers bei verschiedenen Innenwiderständen der Quelle und variierender Last nach 1, 2 und 3 Minuten	96
Tabelle 31: Eingangsspannung und Ausgangsspannung des realen Aufwärtswandlers nach 20 s bei verschiedenen Periodendauern und Tastverhältnissen. (bei $T_{TA1} = 10 \text{ ms}$ schwingt die Eingangsspannung aufgrund der langen Periodendauer stark, weshalb hier der Mittelwert aufgeführt wird).....	100
Tabelle 32: Charakterisierung und Dimensionierung der Bauteile des Pulsgenerators.....	104
Tabelle 33: Einfluss der Eingangskapazität auf den absoluten und relativen Wirkungsgrad der Spannungswandlung bei $U_{Thermo} = 2 \text{ V}$, $R_{Gen} = 5 \text{ k}\Omega$ und $R_L = 125 \text{ k}\Omega$	110
Tabelle 34: Anforderungen der Spannungswandlung für den Meißner-Oszillator und den Aufwärtswandler mit MPPT	111
Tabelle 35: Minimale Thermospannungen zum selbständigen Anlaufen des Spannungswandlers für definierte R_{Gen} und zugehörige maximale Ausgangsleistungen $P_{L,max}$ [224]	118
Tabelle 36: Zusammenfassung und Vergleich des in dieser Arbeit vorgestellten Spannungswandlers mit kommerziell erwerblichen und Spannungswandlern aktueller Forschung. Bei den mit * markierten Spannungen handelt es sich um die Eingangsspannung des Wandlers, nicht um die Thermospannung.....	122
Tabelle 37: Geometrieparameter des in-plane TEG.....	123
Tabelle 38: Thermospannung und Temperaturdifferenz bei Variation der Hilfsstrukturbreite B_{HS} bei verschiedenen Wärmeflussdichten und dem Szenario Konv. 1.	xxi

Tabelle 39: Thermospannung und Temperaturdifferenz bei Variation des Hilfsstrukturabstandes A_{HS} bei verschiedenen Wärmeflussdichten und dem Szenario Konv. 1.	xxii
Tabelle 40: Thermospannung und Temperaturdifferenz bei gleichzeitiger Variation des Hilfsstrukturabstandes A_{HS} und der Hilfsstrukturbreite B_{HS} bei verschiedenen Wärmeflussdichten und dem Szenario Konv. 1.	xxiii
Tabelle 41: Simulationsergebnisse des thermoelektrischen Generators bei einer maximalen Breite von 400 μm , ohne Konvektion und bei Variation der Anzahl der Thermopaare sowie der Spaceranzahl pro Thermobein.	xxv
Tabelle 42: Simulationsdaten für die Wirkungsgradberechnung des Meißner-Oszillators bei verschiedenen Innenwiderständen und Thermospannungen	xxvii
Tabelle 43: Simulationsdaten für die Wirkungsgradberechnung des Aufwärtswandlers mit MPPT, Abtast-Halte-Glied und Pulsgenerator bei verschiedenen Innenwiderständen und Thermospannungen. Die Werte für U_{Thermo} , P_{in} und P_{out} entsprechen zeitlichen Mittelwerten im (quasi-) stationären Fall.	xxix
Tabelle 44: Vergleich des Wirkungsgrades des realen Systems mit den Simulationsdaten des Aufwärtswandlers mit MPPT, Halte-Glied und Pulsgenerator, vgl. [224]	xxx

1 Einleitung

Als Thermoelektrik wird die Wissenschaft und Technologie bezeichnet, die sich mit der thermoelektrischen Stromerzeugung und Kältetechnik befasst [1]. Sie beschreibt die direkte Umwandlung von thermischer in elektrische Energie und vice versa [2, p. 1]. Allgemein wird die Realisierung als thermoelektrischer Wandler oder thermoelektrischer Konverter bezeichnet [3, p. 77]. Je nach Anwendung wird zwischen dem Thermogenerator (thermoelektrische Stromerzeugung) und dem Peltier-Element (elektrothermische Kühlung) unterschieden [4, p. 553]. Bis heute besteht ein intensiver Wettbewerb ein thermoelektrisches Material zu finden, welches das immense Potential der Thermoelektrik nutzt und ein großes Einsatzgebiet eröffnet [5].

Die relevanten Entwicklungen, der über 200-jährigen Geschichte der Thermoelektrik, fanden in drei prägenden Zeitperioden statt [6, p. 1] [7] [8]. Obwohl bereits Ende des 18. Jahrhunderts erste Indikatoren auf die Thermospannung anhand von Muskelzuckungen eines Frosches dokumentiert wurden, gelten die drei Dekaden zwischen 1821 und 1851 als die erste relevante Epoche der Thermoelektrik [6, p. 1]. In dieser Zeit wurden die drei thermoelektrischen Effekte, namentlich der Seebeck-Effekt [9] [10] (1821), der Peltier-Effekt [11] (1834) und der Thomson-Effekt [12] (1851), entdeckt und makroskopisch verstanden. In den folgenden 90 Jahren tritt die Thermoelektrik in den wissenschaftlichen Hintergrund. Einzig die Untersuchungen von Altenkirch [13] [14] zum materialabhängigen thermoelektrischen Wirkungsgrad zu Beginn des 20. Jahrhundert sind hier als Ausnahme zu nennen. [6, p. 1] [7]

Die zweite thermoelektrische Ära resultiert aus der Verbindung der aufstrebenden Halbleitertechnologie mit der Thermoelektrik. Die Forschungen im Zeitraum von 1940 bis 1970 brachten neben den heute weiterhin relevanten Thermoelektrika, wie Bismuttellurid oder Silizium-Germanium-Verbindungen, auch ein mikroskopisches Verständnis über die thermoelektrischen Effekte hervor. Das erneute Abflachen der Euphorie zum Ende der 1960er ist damit zu erklären, dass keine weiteren Steigerungen des Wirkungsgrades durch neue Bulk-Materialien erzielt werden konnten. [6, p. 1] [7] [8] [15]

Die dritte Epoche der Thermoelektrik begann Mitte der 1990er mit den theoretischen Arbeiten von Hicks und Dresselhaus [16] [17], in denen sie eine Steigerung des Wirkungsgrades durch Skalierungseffekte und Quanteneinschränkungen in niederdimensionalen Strukturen prognostizierten [8] [18]. Seitdem werden mithilfe der modernen Halbleitertechnologie diverse Materialkombinationen, Geometrien und Strukturen wie eindimensionale Nanodrähte oder zweidimensionale Quantentopf-Übergitter zur Verwendung in der Thermoelektrik untersucht [8] [18]. Das Potential dieser Ansätze in Kombination mit dem Wunsch nach umweltfreundlicher Energieerzeugung aus Abwärme sowie das Interesse an Alternativen zur Schaltungskühlung machen die Thermoelektrik bis heute zu einem wichtigen Forschungsthema [1] [7] [6, p. 1]. Dabei überzeugen thermoelektrische Wandler mit einer Vielzahl an Vorzügen in Form von Wartungsarmut, Emissions- [18] und Vibrationsfreiheit sowie einer langen Lebensdauer durch den Verzicht beweglicher Teile [18] [19]. Darüber hinaus benötigen sie keine umweltschädlichen

Kühlmittel [19] [20] und ermöglichen neben einem geräuschlosen Betrieb [21, p. 3] eine Gewichts- und Materialersparnis durch gute Skalierbarkeit [20] [19]. Zusätzlich bietet der Einsatz als Wärmepumpe die Möglichkeit eines positionsunabhängigen präzisen wie reversiblen Wärmetransportes [19].

Ungeachtet der vielen Vorteile und dem weiterhin zu geringen Wirkungsgrad geschuldet erreichen thermoelektrische Applikationen nur den Status von vielseitigen Nischenanwendungen [20] [22]. Hierunter fallen die bekannten makroskopischen Radioisotopengeneratoren, die in sonnenfernen und unbemannten Weltraummissionen eingesetzt werden [7] [23]. Dabei wird die thermische Energie eines Radionuklids unter Verwendung eines thermoelektrischen Generators in elektrische Energie umgewandelt [7]. Des Weiteren finden thermoelektrische Wandler in Alltagsgegenständen wie Armbanduhren [24] [25], Hörgeräten [26] oder mobilen Kühlboxen [27] [28] Anwendung.

Der Einsatz der MEMS-Technologie (Microelectromechanical Systems) in Kombination mit der Planartechnologie eröffnet weitere Anwendungsfelder [29]. So ermöglicht die Integration von thermoelektrischen Generatoren auf dem Chip die gezielte Nutzung der Abwärme von so genannten Hot-Spots [30] [31] (z.B. Prozessoren mit einer typischen Oberflächentemperatur von 80 bis 100°C [32]), wobei die gewonnene Energie zur Erhöhung der Batterielaufzeit von mobilen Geräten verwendet werden kann [33]. Zudem bieten sich potentielle Einsatzmöglichkeiten im Bereich von unabhängigen drahtlosen Systemen [19], speziell selbstversorgenden Sensorsystemen [34] oder dem Internet of Things [29]. Die Integration von Peltier-Elementen auf dem Chip bietet die Möglichkeit zur aktiven Prozessorkühlung und somit eine Alternative zu überdimensionierten Bulk- oder Systemlevel-Ansätzen [35]. Zwecks verringerter Leckströme [36], reduziertem thermischen Rauschen [36], erhöhter Lebenszeit [37] und verbesserter Performance [37] bieten sich neben der Prozessorkühlung ebenfalls Anwendungen in der Elektrooptik [38]. Insbesondere ist hier die Temperaturregulierung von Laser-Dioden [19] oder Sensoren [19] [36] zu nennen. In diesen aktuellen und potenziellen Anwendungen ist das Andauern der dritten Ära der Thermoelektrik bis heute begründet.

Um die Entwicklung der Thermoelektrik in den genannten Anwendungsfeldern voranzutreiben und für neue Gebiete zu erschließen, wird in dieser Arbeit die Anwendung von Nanostrukturierungen in der Thermoelektrik untersucht. Die behandelten Herausforderungen lassen sich zu drei übergeordneten Forschungsthemen zusammenfassen:

1. Entwicklung eines grundlegenden Prozesses zur Herstellung nanostrukturierter thermoelektrischer Wandler auf Basis des Depositions- und Rückätzverfahrens.
2. Untersuchung des Wandlers als thermoelektrischer Generator und Diskussion des Einflusses verschiedener Geometrieparameter mithilfe einer FEM-Simulation.
3. Simulation und Realisierung einer Spannungswandlerschaltung speziell für hochohmige, nanostrukturierte thermoelektrische Generatoren.

Zum besseren Verständnis befasst sich das zweite Kapitel mit den Grundlagen der Thermoelektrik. Dieses beinhaltet neben den Erläuterungen der drei thermoelektrischen Effekte ebenfalls die beiden Anwendungen des thermoelektrischen Wandlers als Peltier-Element und als thermoelektrischer Generator. Nach einer Definition der wichtigsten Bewertungskriterien für thermoelektrische Wandler folgt eine Diskussion über den Nutzen niederdimensionaler Materialien zur Effizienzsteigerung. Das Kapitel wird abgeschlossen mit einem Vergleich der konventionellen Herstellungsverfahren für eindimensionale Bismutellurid-Strukturen.

Im dritten Kapitel wird das erste Forschungsthema untersucht. Hierzu werden die Ergebnisse der vorausgehenden Arbeit [39] bezüglich der trockenchemischen Strukturierung von Bismutellurid und dem darauf basierenden Depositions- und Rückätzverfahrens aufgegriffen und erweitert, um einen grundlegenden Prozessablauf zur Herstellung thermoelektrischer Wandler mit quasi-eindimensionalen Strukturen zu entwickeln. Bismutellurid (Bi_2Te_3) bietet sich mit seinen hervorragenden thermoelektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur [40] [41] [42] als das zu nanostrukturierende Material an. Der entwickelte Prozessablauf stellt eine Alternative zu dem in Kapitel 2 vorgestellten Verfahren zur Herstellung eindimensionaler Bi_2Te_3 -Strukturen dar. Entgegen der konventionellen Verfahren, wie der Galvanotechnik mit poröser Vorlage [43] [44], dem Hochdruck-Injektions-Verfahren [45] [46] oder der vapour-liquid-solid-Methode [47] [48], entstehen die eindimensionalen Strukturen mithilfe des entwickelten Prozessablaufs waagrecht zur Substratoberfläche. Diese Ausrichtung ist für den gewünschten in-plane Wandler zwingend notwendig. Durch den Verzicht auf Vorlagen oder Katalysatoren verhindert der vorgestellte Prozess zusätzliche Verunreinigungen des Substrats. Darüber hinaus überzeugt er durch die Möglichkeit die Weiten und Höhen der thermoelektrischen Strukturen zu definieren, ohne eine Veränderung am Maskendesign vornehmen zu müssen und ohne aufwendige kostenintensive Lithographieprozesse.

Die erstellten Proben dienen im vierten Kapitel als Vorlage für das Simulationsmodell. Auf Basis dieses Modells wird die Anwendung des Wandlers als Generator mithilfe thermisch-elektrischer FEM-Simulationen untersucht. Die beiden zu lösenden Herausforderungen bei nanostrukturierten thermoelektrischen Generatoren sind die geringe Thermospannung und der hohe Generatorinnenwiderstand. Nach der Analyse der prozessierten Struktur aus Kapitel 3 wird daher eine Modifikation der Abmessungen zwecks Verringerung des Innenwiderstandes vorgenommen. Nachfolgend wird der Einfluss der Thermospannung und des Innenwiderstandes bei Variation der relevanten Parameter und Veränderung der Randbedingungen untersucht. Das Kapitel und das zweite Forschungsthema werden mit einer Erweiterung der Geometrie abgeschlossen. Diese Modifikation nutzt eine Parallelschaltung der eindimensionalen Strukturen und zeigt, dass bei einem ausreichenden Flächenbudget nahezu jede Thermospannung-Innenwiderstand-Konstellation generierbar ist. Dennoch wird die vom Thermogenerator bereitgestellte Thermospannung in der Regel nicht ausreichen, um einen Verbraucher direkt zu versorgen.

Diese Problematik wird im fünften Kapitel mit der Entwicklung einer Schaltung zur Spannungswandlung aufgegriffen. Die Schaltung für nanostrukturierte Generatoren unterliegt hohen Anforderungen. So muss sie neben der Funktionsfähigkeit bei kleinen Thermospannungen und großen Generatorinnenwiderständen ebenfalls einen hohen Wirkungsgrad [49] sowie ein selbstständiges Anlaufen [49] gewährleisten. Kommerziell erwerbliche Spannungswandler, wie der *LTC3108* [50] von *Linear Technology* oder der *ECT 310 Perpetuum* [51] von *EnOcean* bieten, keine Alternative, da sie für thermoelektrische Generatoren mit geringen Innenwiderständen ausgelegt sind. Dies hat zur Folge, dass sie für hochohmige nanostrukturierte Generatoren, falls möglich, nur unter immensen Effizienzverlusten zu betreiben sind. Das entwickelte System wird komponentenweise simulativ analysiert und auf Platinenebene realisiert. Es besteht grundlegend aus zwei Stufen: Einem Meißner-Oszillator als Anlaufschaltung und einem Aufwärtswandler mit Maximum Power Point Tracking als effiziente Endstufe. Abschließend wird das vorgestellte System mit aktuellen Forschungsarbeiten hinsichtlich der wichtigsten Parameter Wirkungsgrad, Anlaufspannung, Betriebsspannung und zulässigem Innenwiderstandsbereich verglichen.

Im sechsten Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Forschungs- und Entwicklungsfragen gegeben.

2 Grundlagen der Thermoelektrik

In diesem Kapitel werden auf Basis der drei thermoelektrischen Effekte der Aufbau und die Funktionsweise thermoelektrischer Wandler erläutert. Insbesondere wird der Unterschied zwischen der cross-plane und der in-plane Realisierung dargelegt und die beiden Anwendungsfälle als thermoelektrischer Generator, auch Thermogenerator genannt, und Peltier-Element vorgestellt. Auf die anschließende Definition der Bewertungskriterien der beiden Wandlertypen folgt eine Diskussion zu deren Materialabhängigkeit. Darauf aufbauend werden die Vorteile bei Verwendung niederdimensionaler thermoelektrischer Materialien erläutert. Das Kapitel wird abgeschlossen mit einer Übersicht und Charakterisierung der bisher bekannten Herstellungsverfahren für eindimensionale Bi_2Te_3 -Strukturen.

2.1 Thermoelektrische Effekte

Die drei thermoelektrischen Effekte, der Seebeck-, der Peltier- und der Thomson-Effekt, sind bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt und stellen die Grundlage der Thermoelektrik dar. Als Entdecker des Seebeck-Effektes gilt T. J. Seebeck [9] [10], der im Jahr 1821 das Ausschlagen einer Kompassnadel dokumentierte, wenn bei einer Leiterschleife bestehend aus zwei unterschiedlichen Materialien eine der Kontaktstellen erhitzt wird. Im Jahr 1834 entdeckte J. C. Peltier [11] den nach ihm benannten Peltier-Effekt als Umkehrung des Seebeck-Effektes. Er zeigte eine stromrichtungsabhängige Temperaturentwicklung an einem stromdurchflossenen Materialübergang. 17 Jahre später bewies W. Thomson [12] mithilfe der Lehren der Thermodynamik einen Zusammenhang zwischen den beiden Effekten und entdeckte dabei den dritten thermoelektrischen Effekt. Der Thomson-Effekt beschreibt die Wärmeentwicklung eines stromdurchflossenen homogenen Leiters unter einer anliegenden Temperaturdifferenz. Die drei thermoelektrischen Effekte beschreiben somit die Umwandlung von thermischer in elektrische Energie und vice versa. [2, p. 1] [7] [21, pp. 1-2] [52, pp. 1-2]

2.1.1 Seebeck-Effekt

Der Seebeck-Effekt beschreibt die Umwandlung von thermischer zu elektrischer Energie und dient damit als Grundlage für den thermoelektrischen Generator. Die umzuwandelnde Temperaturdifferenz liegt an den Kontaktstellen 1 und 2 eines auf zwei verschiedenen Materialien A und B basierenden offenen Stromkreises (s. Abbildung 1). Die Kontaktstelle 1 besitzt die höhere Temperatur T_h und die Kontaktstelle 2 die niedrigere T_k . Die an den offenen Klemmen 3 und 4 mit einem Voltmeter messbare Thermospannung resultiert aus der Thermodiffusion der Ladungsträger. Unter Thermodiffusion wird die ortsabhängige Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen aufgrund eines Temperaturgradienten verstanden: Dementsprechend besitzen Ladungsträger bei höherer Temperatur eine größere mittlere Geschwindigkeit. Folglich entsteht eine Vorzugsbewegungsrichtung der Ladungsträger von der warmen zur kalten Seite. Dies wird als Thermodiffusionsstrom $I_{ThermoDiff}$ bezeichnet und führt zu einer Ladungstrennung und damit zu einem Potentialunterschied. Das aufgrund des Potentialunterschiedes entstehende elektrische Feld verursacht einen Driftstrom I_{Drift} , der dem Thermodiffusionsstrom entgegenwirkt. Neben diesen beiden Komponenten entsteht aufgrund des Konzentrationsgefälles außerdem ein

nicht vom Temperaturgradienten abhängiger Diffusionsstrom I_{Diff} . Bei Kontaktierung der Anschlüsse 3 und 4 zu einem geschlossenen Stromkreis fließt ein Gesamtstrom I_{Total} , welcher sich aus den genannten drei Komponenten zusammensetzt. Es gilt [2, p. 3] [3, pp. 75-77] [42] [53]

$$I_{Total} = I_{ThermoDiff} + I_{Drift} + I_{Diff} \quad (1)$$

Bei offenen Klemmen 3 und 4 baut sich der Potentialunterschied genau soweit auf, dass der resultierende Driftstrom die beiden anderen Anteile kompensiert ($I_{Total} = 0$ A). Die bei diesem Gleichgewichtszustand zwischen den Klemmen 3 und 4 herrschende Spannung wird als Thermospannung U_{Thermo} bezeichnet und durch die folgende Gleichung bestimmt: [3, pp. 75-77] [52, p. 3] [54, p. 259]

$$U_{Thermo} = \int_{T_k}^{T_h} (S_A - S_B) dT. \quad (2)$$

Hierbei sind S_A und S_B die Seebeck-Koeffizienten der Materialien A und B. Der Seebeck-Koeffizient ist abhängig vom Material: Er liegt bei Metallen in der Größenordnung von Mikrovolt pro Kelvin und bei Halbleitern im Bereich von Millivolt pro Kelvin, wobei die Werte bei Letzteren je nach Dotierung großen Schwankungen unterliegen. Des Weiteren sind die Seebeck-Koeffizienten temperaturabhängig. Dies kann bei kleinen Temperaturdifferenzen jedoch vernachlässigt werden, womit sich Gleichung (2) wie folgt vereinfacht darstellen lässt [3, pp. 75-77] [53]

$$U_{Thermo} = (S_A - S_B) \cdot (T_h - T_k). \quad (3)$$

Im Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten spiegelt sich bei Halbleitern der Majoritätsladungsträgertyp wider: N-Halbleiter haben demnach einen negativen Seebeck-Koeffizienten und p-Halbleiter einen positiven [53]. Oftmals wird der Seebeck-Koeffizient S_{AB} für ein, wie in Abbildung 1 gezeigtes, Thermopaar aus zwei Materialien angegeben, es gilt

$$S_{AB} = S_A - S_B. \quad (4)$$

Der Seebeck-Koeffizient der Material-Kombination S_{AB} ist positiv, wenn die Thermospannung einen Strom durch das Material A verursacht der von der heißen zur kalten Seite fließt [2, p. 3].

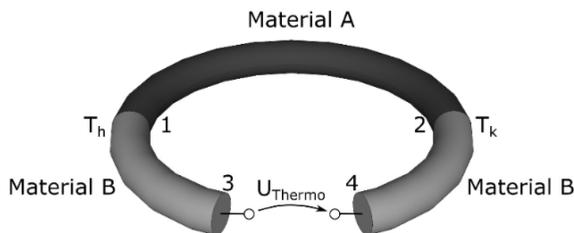


Abbildung 1: Schematischer Aufbau zur Erklärung des Seebeck-Effektes

Neben der anschaulichen diffusionsabhängigen Komponente des Seebeck-Effektes wird in der Fachliteratur ein weiterer Grund für den Seebeck-Effekt genannt. Zur Erklärung wird die Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und den Phononen des Materials miteinbezogen. Bei diesem als Phonon-Drag bezeichneten Phänomen kommt es zu Stoßprozessen zwischen den sich gegen den Temperaturgradienten bewegendem Phononen und den Ladungsträgern. Dies resultiert in einer Vorzugsbewegungsrichtung der Ladungsträger zur kalten Seite. Die Auswirkungen des Phonon-Drags überlagern die Thermodiffusionsströme. Sie sind vor allem bei hohen Temperaturen zu vernachlässigen, da es bei erhöhter thermischer Anregung vermehrt zu Phonon-Phonon-Interaktionen kommt und diese zu einer unharmonischeren Phononenbewegung führen. [4, pp. 556-560] [55] [56, pp. 21-22] Außerdem handelt es sich bei dem Phonon-Drag um einen strukturgrößenabhängigen Effekt: Mit kleiner werdenden Abmessungen sinkt sein Einfluss zunächst und steigt wieder an, wenn der Übergang von 3-D Materialien zu 1-D Materialien erreicht wird. [22] [57]

2.1.2 Peltier-Effekt

Der oftmals als Umkehrung des Seebeck-Effektes bezeichnete Peltier-Effekt definiert die Umwandlung von elektrischer zu thermischer Energie. Fließt durch einen wie in Abbildung 2 gezeigten Aufbau ein elektrischer Strom, so entsteht neben der Wärmegenerierung durch die Jouleschen Verluste ebenfalls eine Wärmeemission bzw. -absorption an den Kontaktstellen 1 und 2. Diese ist mit den unterschiedlichen Energieniveaus der Ladungsträger in Material A und B zu erklären: Bewegt sich ein Ladungsträger aus dem Material A mit der höheren Energie in ein Material B, wo er einen Zustand geringerer Energie einnimmt, wird die überschüssige Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Bei einer Umkehrung der Stromrichtung, von Material B nach A, kommt es zu einem Abkühlen der Kontaktstelle, da der Umgebung Energie entzogen werden muss, um den Ladungsträger auf das erhöhte Energieniveau in Material A zu heben. [58, p. 562] [59, p. 19]

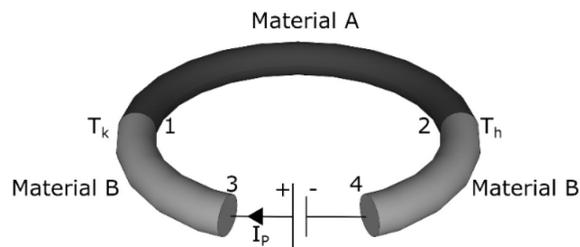


Abbildung 2: Schematischer Aufbau zur Erklärung des Peltier-Effektes

Die an den Kontaktstellen erzeugte Wärmeleistung \dot{Q}_p lässt sich formal wie folgt beschreiben

$$\dot{Q}_p = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I_p. \quad (5)$$

Die Wärmeleistung ergibt sich aus der Multiplikation des Stromes durch das Thermoelement I_p und der Differenz der Peltier-Koeffizienten der jeweiligen Materialien Π_A und Π_B . Ist die Wärmeleistung positiv, so erwärmt sich die Kontaktstelle, während sie sich bei einer negativen Wärmeleistung abkühlt. Die Peltier-Koeffizienten besitzen die Einheit Volt bzw. Joule pro Coulomb und werden in der Regel, ähnlich zum Seebeck-Koeffizienten, für ein Zweileitersystem angegeben. Für den Peltier-Koeffizienten Π_{AB} der Kontaktstelle von Material A und B gilt

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B. \tag{6}$$

Dieser ist positiv, wenn ein Stromfluss von Material A nach B in einer Erwärmung der Kontaktstelle resultiert. [3, p. 77] [21, pp. 7-8]

2.1.3 Thomson-Effekt

Der dritte thermoelektrische Effekt definiert das Auftreten einer Wärmeleistung sofern ein Leiter aus einem Material sowohl mit einem Strom durchflossenen als auch zeitgleich mit einem Temperaturgradienten beaufschlagt ist. Die dabei entstehende reversible Wärmeleistung ist von der Jouleschen Wärme zu unterscheiden, die aufgrund des Leitungswiderstandes entsteht. [58, p. 562]

Der Thomson-Effekt ist ähnlich wie der Peltier-Effekt durch die Inhomogenität des Leiters zu erklären: Beim Peltier-Effekt handelt es sich um eine chemische Inhomogenität in Form eines Materialübergangs, wohingegen es sich beim Thomson-Effekt um eine physikalische Inhomogenität aufgrund des Temperaturgradienten handelt. Der Thomson-Effekt lässt sich wie der Peltier-Effekt über Ladungsträger mit unterschiedlichen Energieniveaus erklären: Die Ladungsträger auf der warmen Seite des Leiters besitzen eine höhere mittlere Energie als die auf der kalten. Bewegen sich die Ladungsträger von der warmen zur kalten Seite müssen diese, zwecks Energieausgleichs, Energie in Form von Wärme an das Gitter des Leiters abgeben. [60, p. 163] [61, pp. 313-314] Abbildung 3 veranschaulicht die durch den Thomson-Effekt entstehende Wärmeleistung, auch Thomson-Wärme genannt, (grüne Pfeile) an der kalten Seite des homogenen Leiters und die überlagerte Joulesche Wärme (rote Pfeile).

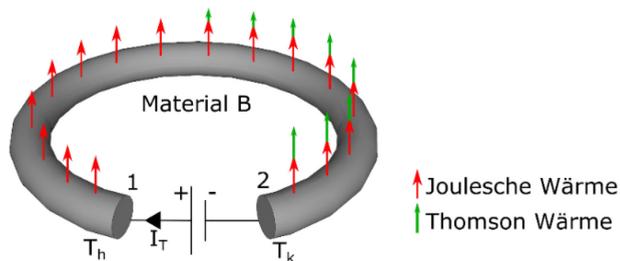


Abbildung 3: Schematische Darstellung zur Erklärung des Thomson-Effektes

Die entstehende Thomson-Wärme \dot{Q}_T ist proportional zum fließenden Strom I_T und zur Temperaturdifferenz ΔT über dem homogenen Leiter. Der Proportionalitätsfaktor wird als Thomson-Koeffizient τ bezeichnet und wird in Volt pro Kelvin angegeben. Formal lässt sich die Thomson-Wärme wie folgt beschreiben [58, p. 562] [61, pp. 313-314]

$$\dot{Q}_T = I_T \cdot \Delta T \cdot \tau. \quad (7)$$

Der Thomson-Koeffizient nimmt aufgrund seiner Materialabhängigkeit sowohl positive als auch negative Werte an, je nachdem ob es bei einem Stromfluss entlang des Temperaturgradienten zu einer Wärmeentwicklung oder einem Wärmeverbrauch kommt. Es wird daher zwischen dem positiven und negativen Thomson-Effekt unterschieden. [60, p. 163]

Da der Thomson Effekt ($\tau \approx 10^{-6}$ V/K) stets von der simultan auftretenden Jouleschen Wärme überlagert wird, wird der Thomson-Effekt bei einfachen Berechnungen vernachlässigt. [61, pp. 313-314] [62, p. 9]

2.1.4 Thomson-Relationen

Die in den letzten Abschnitten beschriebenen drei thermoelektrischen Effekte sind über Thomson-Relationen (auch Kelvin-Relationen genannt) miteinander verbunden. Diese lassen sich auf Basis der Separation der reversiblen und irreversiblen Prozesse der Thermoelektrik sowie den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik herleiten. Die Thomson-Relationen zeigen den formellen Zusammenhang der Koeffizienten der drei thermoelektrischen Effekte. [58, pp. 562-566] [63, pp. 177-178]

Den Zusammenhang zwischen dem Peltier-Effekt, bei dem ein Teilchenstrom einen Wärmestrom mitführt, und dem Seebeck-Effekt, bei dem der Wärmestrom wiederum einen Teilchenstrom mitführt, liefert die erste Thomson-Relation,

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \cdot T, \quad (8)$$

wobei T der Temperatur entspricht. [58, pp. 562-566] [63, pp. 177-178] [64, p. 264]

Die zweite Thomson-Relation gibt den Zusammenhang zwischen dem Seebeck-Koeffizienten einer Kontaktstelle zweier Materialien und den Thomson-Koeffizienten dieser Materialien A und B (τ_A und τ_B) an:

$$S_{AB} = \int_0^T \frac{\tau_A}{T} dT - \int_0^T \frac{\tau_B}{T} dT. \quad (9)$$

Es besteht ebenfalls die Möglichkeit die zweite Thomson-Relation nur für ein Element anzuwenden. Für diesen Fall gilt

$$S_A = \int_0^T \frac{\tau_A}{T} dT. \quad (10)$$

Die Gleichung (10) hat unter dem Aspekt, dass sowohl der Seebeck-Koeffizient als auch der Peltier-Koeffizient nur für ein Thermopaar messbar sind, eine besondere Relevanz. Sie ermöglicht mit dem einzeln messbaren Thomson-Koeffizient den Seebeck-Koeffizient und den Peltier-Koeffizient für einzelne Elemente zu bestimmen. [3, pp. 78-79] [58, pp. 562-566]

2.2 Thermoelektrische Wandler

Der Grundbaustein jedes thermoelektrischen Wandlers ist ein Thermopaar (s. Abbildung 4 a). Dieses besteht aus zwei Thermobeinen unterschiedlicher Materialien, welche über eine gut leitende, meist metallische Brücke miteinander verbunden sind. Als Material für die Thermobeine werden, aufgrund des höheren Seebeck-Koeffizients, Halbleiter gegenüber Metallen favorisiert. Zum Aufbau thermoelektrischer Wandler werden schließlich eine Vielzahl dieser Thermopaare elektrisch in Serie und thermisch parallel verschaltet. [3, pp. 77-78] [58, p. 104] [65, p. 36]

Grundlegend wird im Aufbau zwischen in-plane und cross-plane thermoelektrischen Wandlern unterschieden. Bei den in-plane Systemen befinden sich die Thermopaare parallel zur Substratoberfläche. Sie erzeugen oder benötigen demnach einen Wärmefluss in diese Richtung (s. Abbildung 4 b). Die in-plane Wandler zeichnen sich durch Thermopaare mit hohem Aspektverhältnis aus, welche zu meist aus Antimon, Bismut oder Bismuttellurid bestehen. Bei den cross-plane Systemen stehen die Thermopaare senkrecht auf der Substratoberfläche, genau wie der erzeugte bzw. benötigte Wärmefluss (s. Abbildung 4 c). Es wird zusätzlich zwischen der Dünnschicht- und der Dickfilmvariante unterschieden: Die Dickfilm-cross-plane-Systeme verwenden meist weniger als 200 Thermopaare mit einer Höhe von bis zu 100 μm und basieren vermehrt auf Bismuttellurid-Komponenten. Als Herstellungsarten eignen sich neben der Galvanik auch konventionelle mechanische oder manuelle Verfahren. Der typische Dünnschicht-cross-plane-Wandler besteht hingegen aus einigen Tausend Thermopaaren aus Polysilizium oder aus Silizium-Germanium-Legierungen und wird in Planartechnologie hergestellt. [66] [67]

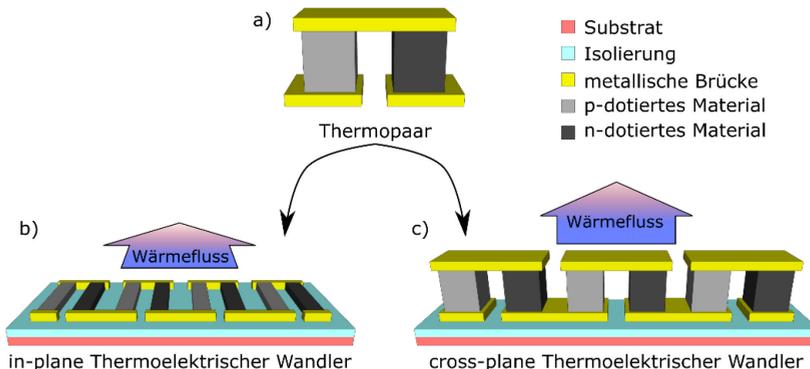


Abbildung 4: a) einfaches Thermopaar b) schematischer Aufbau des in-plane Wändlers, c) schematischer Aufbau des cross-plane Wändlers

Neben der Klassifizierung im Aufbau wird beim thermoelektrischen Wandler zwischen der Funktionsweise als Peltier-Element und als Thermogenerator unterschieden. Peltier-Elemente nutzen den gleichnamigen Effekt und dienen zur Umwandlung von elektrischer in thermische Energie. Abbildung 5 a zeigt beispielhaft die Funktionsweise anhand eines cross-plane Peltier-Elementes: Durch den Stromfluss I_p erwärmen sich die unteren Seiten der Thermopaare, während sich die oberen abkühlen. Für die komplementäre Energieumwandlung wird der auf dem Seebeck-Effekt basierende Thermogenerator verwendet. Wird demnach an demselben Aufbau wie beim Peltier-Element ein Temperaturgefälle von oben nach unten angelegt, so resultiert dies in der in Abbildung 5 b gezeigten Thermospannung. [3, pp. 77-78] [4, pp. 553-555]

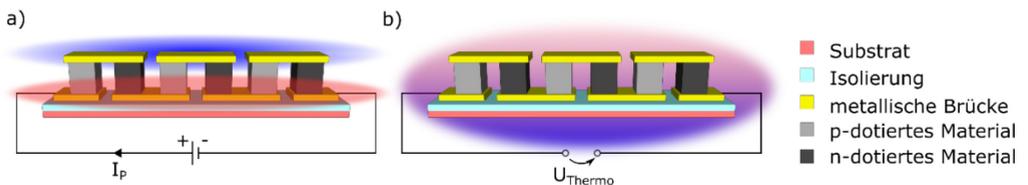


Abbildung 5: a) Peltier-Element, bei dem durch einen Stromfluss die untere Seite der Thermopaare erwärmt und die obere gekühlt wird, b) thermoelektrischer Generator erzeugt eine Thermospannung durch die anliegende Temperaturdifferenz

2.2.1 Bewertungskriterien thermoelektrischer Wandler

Nach der Erläuterung der Funktionsweise der thermoelektrischen Wandler auf Basis der drei thermoelektrischen Effekte sowie Charakterisierung der beiden Betriebsmodi als Peltier-Element und Thermogenerator, wird im Folgenden die elektrische Leistung thermoelektrischer Generatoren, die Effizienz, der Koeffizient der Performance und die Gütezahl in Form des Figure of Merit als Qualitätsmerkmal für thermoelektrische Wandler vorgestellt.

Die Thermospannung U_{Thermo} eines thermoelektrischen Generators mit n Thermopaaren (s. Abbildung 5 b) wird gemäß der Gleichungen (3) und (4) zu

$$U_{Thermo} = S_{AB} \cdot (T_h - T_k) \cdot n \quad (11)$$

bestimmt [68, p. 154]. Wird der offene Stromkreis über einen Lastwiderstand R_L geschlossen, so fließt ein über das ohmsche Gesetz definierter elektrischer Strom I_L

$$I_L = \frac{S_{AB} \cdot (T_h - T_k) \cdot n}{n \cdot R_{PN} + R_L} \quad (12)$$

R_{PN} beschreibt den Widerstand eines Thermopaars, der sich aus den Widerständen der beiden Thermobeine bei vernachlässigbarem Widerstand der metallischen Brücke zusammensetzt. [58, p. 109] [68, p. 155] Aufgrund des Stromflusses I_L entsteht sowohl ein Spannungsabfall an den Thermopaaren U_{RPN} als auch an der Last U_L .

Die Ausgangsleistung P_{out} lässt sich in Abhängigkeit des Spannungsabfalls an der Last U_L darstellen, es gilt [69]

$$P_{out} = I_L \cdot U_L = \frac{(U_{Thermo} - U_L) \cdot U_L}{n \cdot R_{PN}} \quad (13)$$

Als notwendiges Kriterium für die maximale Leistung an der Last $P_{L,max}$, der sogenannten Leistungsanpassung, gilt: [69]

$$\frac{dP_{out}}{dU_L} = \frac{U_{Thermo} - 2 \cdot U_L}{n \cdot R_{PN}} = 0 \quad (14)$$

Gemäß Gleichung (14) nimmt der Spannungsabfall an der Last im Fall der Leistungsanpassung den charakteristischen Wert der halben Leerlaufspannung an [69] [70, p. 68]. Dementsprechend muss der Lastwiderstand der Summe der Thermopaar-Widerstände entsprechen: [70, p. 68]

$$R_L = n \cdot R_{PN} \quad (15)$$

Mithilfe der Gleichungen (11) und (12) lässt sich die elektrische Leistung an der Last P_{out} alternativ zu

$$P_{out} = I_L \cdot U_{Thermo} = I_L^2 \cdot R_L = \left(\frac{S_{AB} \cdot (T_h - T_k) \cdot n}{n \cdot R_{PN} + R_L} \right)^2 \cdot R_L \quad (16)$$

definieren. [58, p. 111] [68] Für die maximale Leistung $P_{L,max}$ gilt schließlich [58, p. 111] [68]

$$P_{L,max} = \frac{(S_{AB} \cdot (T_h - T_k) \cdot n)^2}{4 \cdot R_L} \quad (17)$$

Da alle thermoelektrischen Wandler aus Thermopaaren bestehen kann die Effizienzberechnung auf ein Thermopaar reduziert werden. Unter der Annahme vernachlässigbarer Kontaktwiderstände und temperaturunabhängiger Materialkonstanten gilt für die Effizienz η_{TEG} eines Thermopaars zur Umwandlung von thermischer in elektrische Energie:

$$\eta_{TEG} = \frac{P_{out}}{\dot{Q}_h} = \frac{I_L^2 \cdot R_L}{S_{PN} \cdot I_L \cdot T_h - 0,5 \cdot I_L^2 \cdot R_{PN} + K_{PN} \cdot (T_h - T_k)} \quad (18)$$

Die Effizienz definiert sich als Quotient aus der Ausgangsleistung P_{out} und der an der heißen Seite aufgenommenen Wärmeleistung \dot{Q}_h . Des Weiteren ist S_{PN} der Seebeck-Koeffizient des Thermopaars ($S_{PN} = S_P - S_N$), T_h und T_k sind die warme und kalte Temperatur des Bauelementes und K_{PN} ist die thermische Leitfähigkeit der Parallelschaltung der beiden Thermoelemente. Bei der Ausgangsleistung handelt es sich um die durch den Strom I_L am Lastwiderstand R_L erzeugte Leistung. Der Divisor setzt sich aus der, durch den Peltier-Effekt erzeugten, Wärmeleistung abzüglich der halben Jouleschen Verluste im Thermoelement sowie der Wärmeleistung basierend auf der Konduktion zusammen. [42] [58, pp. 104-109] [68] [71]

Ein Äquivalent zur Effizienz des Thermogenerators stellt der Koeffizient der Performance COP (engl. coefficient of performance) für das Peltier-Element dar. Dieser ist für ein Thermopaar definiert und wird durch das Verhältnis der Kühlleistung an der kalten Seite des Peltier-Elementes \dot{Q}_K und der eingespeisten elektrischen Leistung P_{in} als

$$COP = \frac{\dot{Q}_K}{P_{in}} = \frac{I_P \cdot T_k \cdot S_{PN} - K \cdot (T_h - T_k) - 0,5 \cdot I_P^2 \cdot R_{PN}}{S_{PN} \cdot I_P \cdot (T_h - T_k) + I_P^2 \cdot R_{PN}} \quad (19)$$

beschrieben. I_P ist dabei der elektrische Strom durch das Peltier-Element. Die eingespeiste Leistung beinhaltet die ohmschen Verluste sowie die Arbeit zur Überwindung der entstehenden Thermospannung. Der Dividend wird durch die Peltier-Kühlung abzüglich des Wärmeflusses von der warmen zur kalten Seite sowie der Jouleschen Wärme in den Thermopaaren definiert. [42] [58, pp. 126-129] [72] [73, pp. 40-42]

Wie die Gleichungen (18) und (19) verdeutlichen ist die Güte eines thermoelektrischen Wandlers abhängig von der Wahl des thermoelektrischen Materials. Als Qualitätsmaßstab für thermoelektrische Materialien gilt der sogenannte Figure of Merit $Z\bar{T}$, der für den Mittelwert der Temperaturen zwischen warmer und kalter Seite des Materials \bar{T} , wie folgt definiert ist

$$Z\bar{T} = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa}. \quad (20)$$

Der Figure of Merit wird über den Quotienten aus Power-Faktor $S^2 \cdot \sigma$ und thermischer Leitfähigkeit bestimmt. Der Power-Faktor ist das Produkt aus dem Quadrat des Seebeck-Koeffizientens S und der elektrischen Leitfähigkeit σ . Die thermische Leitfähigkeit κ des Materials definiert sich über die beiden Komponenten κ_e und κ_l . κ_e beschreibt den Anteil der Wärme, der über die Ladungsträger transportiert wird, wohingegen κ_l die transportierte Wärme über Phononen beschreibt. Im Allgemeinen gilt für degenerierte Halbleiter und Metalle $\kappa_l \ll \kappa_e$, für nicht degenerierte Halbleiter und Isolatoren gilt $\kappa_l \gg \kappa_e$ [74]. Insgesamt dient $Z\bar{T}$ als dimensionsloses Bewertungskriterium und ist umso größer, je besser sich ein Material als Thermobein eignet. Insbesondere ist darauf hinzuweisen, dass das Gütemaß für beide Konvertertypen gilt, wodurch das ideale Material für den Thermogenerator ebenfalls die optimale Wahl für das Peltier-Element ist. Darüber hinaus lässt sich mithilfe des Figure of Merit die Definition eines thermoelektrischen Materials festlegen, wonach ein Material als thermoelektrisch gilt, wenn der Figure of Merit den Wert 0,5 überschreitet. [42] [58, pp. 104-105] [68] [75] [76]

Gemäß Gleichung (20) besitzt das ideale thermoelektrische Material sowohl einen hohen Seebeck-Koeffizienten als auch eine geringe thermische und große elektrische Leitfähigkeit. Dies lässt sich anhand des thermoelektrischen Generators anschaulich erläutern: Der große Seebeck-Koeffizient korreliert mit einer guten Kopplung zwischen Elektronen-Transport und Temperaturdifferenz und maximiert somit die Thermospannung. Die große elektrische Leitfähigkeit führt zu einer Reduktion der Jouleschen Wärmeverluste und die geringe thermische Leitfähigkeit verhindert einen Ausgleich der Temperaturdifferenz. [63, p. 178] [77] In diesem Zusammenhang wird oft der Begriff eines Phononen-Glas-Elektronen-Kristalls (PGEK) genannt. Dieser

soll verdeutlichen, dass elektrische Ladungsträger das Material ungehindert passieren können (Elektronen Kristall), wobei die teilweise für die thermische Leitfähigkeit verantwortlichen Phononen blockiert werden (Phononen Glas). [78]

Die Dominanz der Halbleiter in der Thermoelektrik sowie die Problematik bei der Maximierung des Figure of Merit lässt sich mithilfe seiner Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte erklären. Die elektrische Leitfähigkeit σ

$$\sigma = n_q \cdot q \cdot \mu \quad (21)$$

wird über das Produkt aus Ladungsträgerdichte n_q , Ladung des Teilchens q , und Ladungsträgerbeweglichkeit μ bestimmt. Da die Beweglichkeit der Ladungsträger nur in einem geringen Maße von der Ladungsträgerdichte abhängt, resultiert aus einer steigenden Ladungsträgerdichte eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. [72] [76]

Die elektrische Komponente der thermischen Leitfähigkeit ist über das Wiedemann-Franz-Gesetz, gemäß

$$\kappa_e = L \cdot \sigma \cdot T = L \cdot (n_q \cdot q \cdot \mu) \cdot T, \quad (22)$$

mit der elektrischen Leitfähigkeit verbunden und nimmt ebenfalls mit steigender Ladungsträgerdichte zu. Die Proportionalitätskonstante L wird dabei als Lorenz-Zahl bezeichnet. Die Gleichungen (21) und (22) zeigen auf, dass ein Material unmöglich ideal elektrisch leitend und gleichzeitig vollständig thermisch isolierend sein kann, da sowohl die thermische als auch die elektrische Leitfähigkeit eine proportionale Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte besitzen. [63, p. 178] [76] [79, pp. 377-378]

Eine Näherung der physikalischen Interpretation des Seebeck-Koeffizienten wird verwendet, um die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten zur Ladungsträgerdichte zu verdeutlichen: Formal ist der Seebeck-Koeffizient S proportional zur Differenz der durchschnittlichen Energie eines Ladungsträgers \bar{E} und der Fermienergie E_F . Es gilt demnach

$$S \approx -\frac{1}{q \cdot T} \cdot (\bar{E} - E_F). \quad (23)$$

In Abbildung 6 ist der Zusammenhang zwischen der erwähnten Energiedifferenz und der gelb markierten Ladungsträgerdichte dargestellt. Mit steigender Ladungsträgerdichte wird die Energiedifferenz und somit der Seebeck-Koeffizient reduziert. Dies hat zur Folge, dass der Seebeck-Koeffizient für Materialien mit geringer Ladungsträgerdichte wie Isolatoren die größten Werte annimmt. Der Vergleich der verschiedenen Materialien zeigt, dass allgemein eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit zu einer Reduktion des Seebeck-Koeffizienten führt. [72] [80, pp. 16-20]

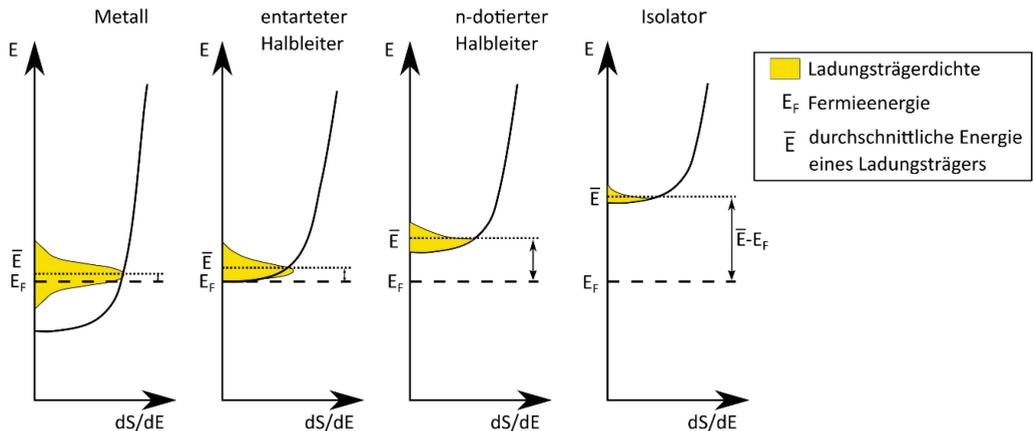


Abbildung 6: Darstellung der besetzbaren Zustände (schwarze durchgezogene Linie), der Ladungsträgerdichte (gelbe Flächen) für Metalle, entartete und n-dotierte Halbleiter sowie Isolatoren zur Erläuterung der Ladungsträgerdichteabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, eigene Darstellung nach [80, p. 19]

Schließlich ist zu erwähnen, dass die thermische Leitfähigkeit aufgrund von Phononen nahezu unabhängig von der Ladungsträgerdichte ist. [42] [72]

Abbildung 7 fasst schematisch die Abhängigkeiten der einzelnen Komponenten des Figure of Merit von der Ladungsträgerdichte zusammen. Der Power-Faktor $S^2 \cdot \sigma$ besitzt, durch die steigende elektrische Leitfähigkeit und den fallenden Seebeck-Koeffizienten bei steigender Ladungsträgerdichte, ein globales Maximum bei $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [81] [82]. Auch bei Betrachtung des gesamten Figure of Merit liegt das Optimum im Bereich $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [76] [83, p. 307]. Da diese Ladungsträgerdichten typischerweise in den Bereich der hoch dotierten entarteten Halbleiter fallen [84] (s. Abszisse in Abbildung 7), ist damit die Dominanz der Halbleiter in der Thermoelektrik begründet. [42] [72]

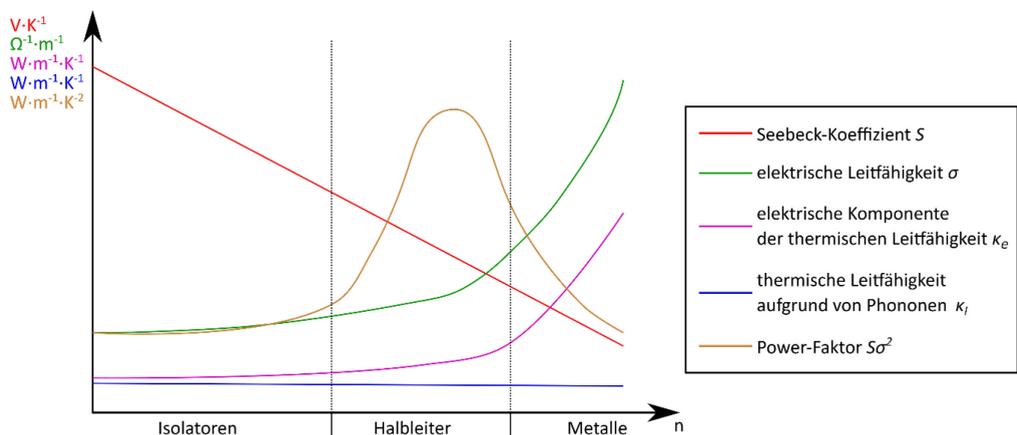


Abbildung 7: Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte und den einzelnen Komponenten des Figure of Merit. Zusätzlich sind die typischen Ladungsträgerdichten für Metalle, Halbleiter und Isolatoren auf der Abszisse gekennzeichnet, eigene Darstellung nach [81]

Trotz einer analytisch idealen Lösung für die Ladungsträgerdichte ist die Steigerung des Figure of Merit weiterhin mit großen Schwierigkeiten verbunden, da die einzelnen Koeffizienten S , σ und κ bei konventionellen Materialien weiterhin miteinander wechselwirken. [17] [72] [85] Zudem unterliegt der Figure of Merit einer starken Temperaturabhängigkeit. Dies liegt einerseits an der Definition (s. Gleichung (20)), welche die durchschnittliche Temperatur enthält und andererseits an der Temperaturabhängigkeit der Komponenten S , σ und κ . In Tabelle 1 sind typische thermoelektrische Materialien für den Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturbereich aufgelistet. Dass die dominierenden thermoelektrischen Materialien der verschiedenen Temperaturbereiche wie Bi_2Te_3 , PbTe oder SiGe aus dem Bereich der entarteten Halbleiter stammen wurde im vorherigen Abschnitt bereits erläutert [84].

Tabelle 1: Unterteilung der thermoelektrischen Materialien anhand ihrer Temperaturabhängigkeit [42] [83, pp. 310-317] [86]

Bezeichnung	Temperaturbereich	Typische Materialien
Niedertemperatur-Material	$T < 450 \text{ K}$	Bismut in Verbindung mit Antimon, Tellur oder Selen
Mitteltemperatur-Material	$450 \text{ K} < T < 850 \text{ K}$	Bleitelluride Germaniumtelluride Zinntelluride
Hochtemperatur-Material	$T > 850 \text{ K}$	Silizium-Germanium-Verbindungen Calcium-Cobalt-Sauerstoff-Verbindungen Ytterbium-Mangan-Antimon-Verbindungen

Der in Gleichung (20) definierte Figure of Merit eines Materials muss auf den eines Thermopaars $Z_{TP}\bar{T}$ erweitert werden, um eine Verbindung zwischen dem Figure of Merit $Z\bar{T}$ und der Effizienz des Thermogenerators bzw. dem Koeffizient der Performance herzustellen. Es gilt:

$$Z_{TP}\bar{T} = \frac{S_{PN}^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p}} + \sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n}}\right)^2} \cdot \bar{T}, \quad (24)$$

wobei die Subskripte n und p auf das n- beziehungsweise p-dotierte Thermobein hinweisen. [21, p. 10] [58, p. 108] Mit Gleichung (24) lässt sich die maximale Effizienz bezüglich der Energieumwandlung η_{max} zu

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_k}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{TP}\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{TP}\bar{T}} + \frac{T_k}{T_h}} \quad (25)$$

bestimmen. Bei dem Vorfaktor handelt es sich um den Carnot-Wirkungsgrad η_{Carnot} , welcher den maximalen Wirkungsgrad thermodynamischer Kreisprozesse definiert [87]. Unter der Annahme eines perfekten Thermopaars ($Z_{TP}\bar{T} \rightarrow \infty$) nähert sich der maximale Wirkungsgrad dem Carnot-Wirkungsgrad an. [21, p. 10] [58, p. 111]

Äquivalent lässt sich der maximale Koeffizient der Performanz COP_{max} gemäß

$$COP_{max} = \frac{T_k}{T_h - T_k} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{TP}\bar{T}} - \frac{T_h}{T_k}}{\sqrt{1 + Z_{TP}\bar{T}} + 1} \quad (26)$$

definieren. [21, p. 13] [58, pp. 130-131]

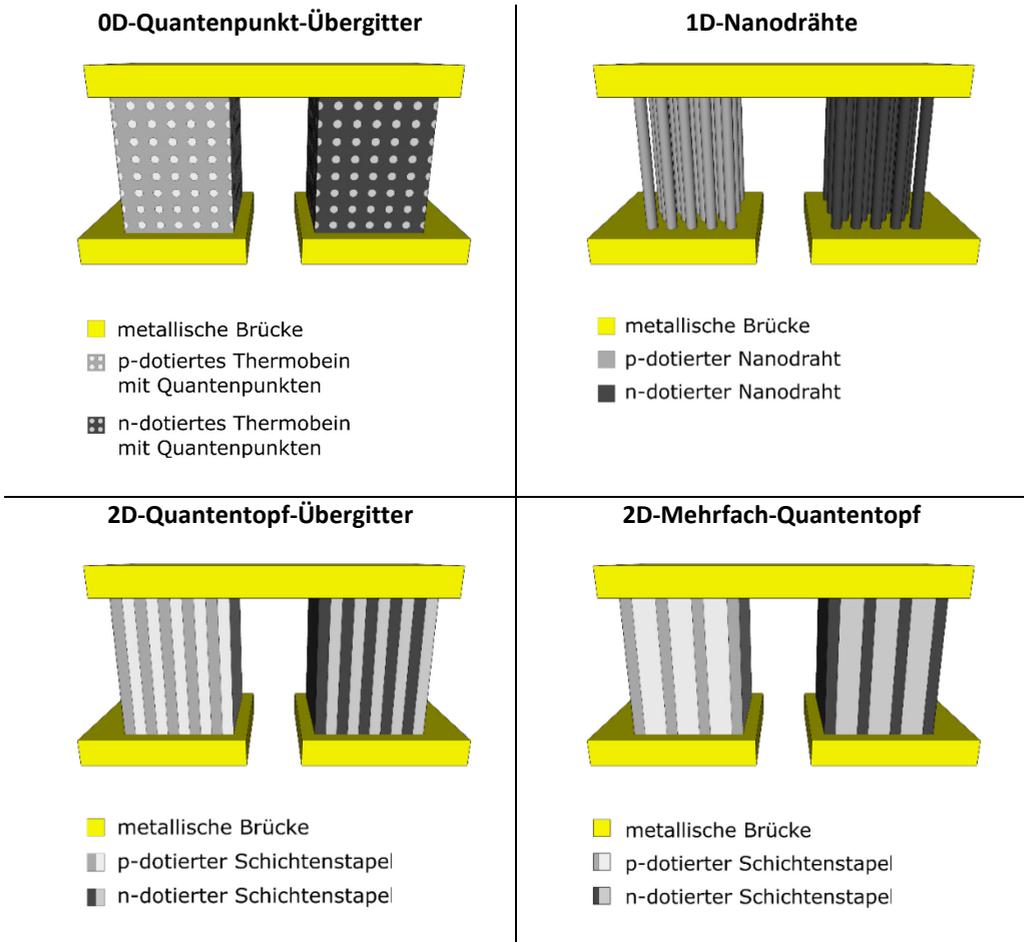
2.2.2 Nanostrukturierung thermoelektrischer Wandler

Aktuell ist das meist verwendete Material für Raumtemperatur-Anwendungen Bulk-Bismutellurid mit einem Figure of Merit von ungefähr eins [88], wobei dies annähernd einem Wirkungsgrad von 9% entspricht [86]. Gemäß T. C. Harman et al. [89] sind thermoelektrische Wandler erst ab einem Figure of Merit größer drei konkurrenzfähig gegenüber handelsüblichen Wandler-Systemen.

In den letzten Dekaden wurden viele Forschungen unternommen, um diese Wirkungsgrad-Differenz zu minimieren. Als vielversprechend kristallisiert sich dabei die Theorie von Hicks und Dresselhaus [16] [17] heraus, welche eine ZT -Steigerung unter Verwendung niederdimensionaler Materialien prognostiziert. Darauf basierend zeigt eine Vielzahl von Untersuchungen, dass eine Steigerung des Figure of Merit durch eine Skalierung in Form nulldimensionaler Quantenpunkt-Übergitter [89] [90], eindimensionaler Nanodrähte [22] [88] oder zweidimensionaler Strukturen praktisch umsetzbar ist. Bei der Realisierung zweidimensionaler Strukturen wird zwischen Mehrfach-Quantentöpfen [91] [92] und Quantentopf-Übergittern [93] unterschieden. Erstere besitzen zur Isolierung der elektrisch aktiven 2D-Schichten eine deutlich größere Barriere-Schicht, wohingegen Quantentopf-Übergitter zwei Schichten mit quasi-zweidimensionalen Abmessungen besitzen [94] [95] [96]. Tabelle 2 veranschaulicht hierzu die relevanten Realisierungsmöglichkeiten thermoelektrischer Wandler mit niederdimensionalen Thermoelementen.

Vineis et al. [97] dokumentieren in ihrem Übersichtsartikel, dass ein Figure of Merit > 1 stets auf einer Form der Nanostrukturierung basiert, was den Ansatz der Nanostrukturierung zur Steigerung des Figure of Merit bestätigt [97]. Die Begründung der ZT -Steigerung ist jedoch innerhalb der Fachliteratur nicht vollständig geklärt [20] [97] bzw. nicht eindeutig definiert. Sie ist zu meist abhängig vom Aufbau des niederdimensionalen thermoelektrischen Wandlers sowie den verwendeten Materialien. Die meisten Erklärungen basieren jedoch auf einer Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit oder einer Steigerung des Power-Faktors, was in beiden Fällen gemäß Gleichung (20) in einer Steigerung des Figure of Merit resultiert. Im folgenden Abschnitt werden die gängigsten Theorien zur Steigerung des Figure of Merit in niederdimensionalen thermoelektrischen Wandler-Systemen aufgeführt und erläutert. Anschließend erfolgt eine Diskussion über die Fragestellung ab welchen Strukturgrößen diese Effekte auftreten.

Tabelle 2: Thermoelektrische Wandler mit niederdimensionalen Materialien als Thermobein



Balandin et al. [98] [99] begründen in ihrer theoretischen Arbeit die Steigerung des Figure of Merit [99] in einer niederdimensionalen freistehenden Halbleiterstruktur (Quantentopf) aus Si [98] bzw. Bi_2Te_3 [99] durch eine verringerte thermische Leitfähigkeit [98] [99]. Die Reduktion wird neben der Phononenstreuung an Grenzflächen und Fehlstellen mit einer Änderung der Phononen-Moden begründet. Letzteres zeigt sich in einer Variation der Phononen-Dispersion und somit der Gruppengeschwindigkeit [84], was sich in einer Abnahme der Relaxationszeit der Phononenstreuung äußert. Da diese Relaxationszeiten proportional zur thermischen Leitfähigkeit des Gitters sind, lässt sich schließlich die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit erklären. [98] [99]

Der Ansatz der erhöhten Grenzflächenstreuung bei niederdimensionalen Strukturen wird ebenfalls in der Arbeit von Yongho et al. [100], Hochbaum et al. [88] sowie Martin et al. [101] aufgegriffen. Die Abnahme der thermischen Leitfähigkeit bei Skalierung des Si-Toplayers eines SOI (Silicon On Insulator)-Substrates wird hier ebenfalls durch die diffuse Grenzflächenstreuung zwischen Silizium und Siliziumdioxid erklärt. [100]

Gemäß den Untersuchungen von Hochbaum et al. [88] ist die Steigerung des Figure of Merit von rauen Silizium-Nanodrähten gegenüber dem Bulk-Material vor allem mit einer verringerten thermischen Leitfähigkeit bei unveränderten elektrischen Eigenschaften zu erklären. Die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit wird dabei über Streueffekte innerhalb eines breiten Spektrums begründet. Diese resultieren aus dem geringen Durchmesser der Nanodrähte in Kombination mit einer hohen Rauheit sowie einem vermehrten Auftreten von Fehlstellen und Defekten. [88] Martin et al. [101] ergänzen diese Erklärung der reduzierten thermischen Leitfähigkeit um die Beobachtung, dass der Effekt bei geringen Durchmessern der Silizium-Nanodrähte zunimmt [101].

G. Chen [102] konkretisiert die Thematik der Grenzflächenstreuung und begründet die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit eines zweidimensionalen Quantentopf-Übergitters aus Galliumarsenid und Aluminiumarsenid über die Rauheit der Grenzflächen im atomaren Bereich. An der Grenzfläche kommt es neben der spiegelnden Reflexion, die keinen relevanten Einfluss auf die thermische Leitfähigkeit des Materials besitzt, aufgrund der Rauheit ebenfalls zu einer diffusen Streuung sowie zu einer Brechung der Phononen von einem Material ins andere. Da bei der diffusen Streuung die Phononenbewegung in Vorzugsrichtung (von der warmen zur kalten Seite) reduziert wird, entsteht hierbei eine verringerte thermische Leitfähigkeit des Gitters. Die Brechung der Phononen ändert zudem die Komponente der Phononenbewegung in Vorzugsrichtung: Diese kann, je nachdem, ob das Phonon vom Material mit der kürzeren oder längeren freien Weglänge kommt, verstärkt oder gesenkt werden. Demnach erhöht sich die thermische Leitfähigkeit des einen Materials, während die des anderen verringert wird. Aufgrund eines Ungleichgewichts zwischen Reduktion in dem einen und Zunahme in dem anderen Material, kann gemäß Chen [102] eine verringerte thermische Leitfähigkeit des Schichtenstapels erreicht werden. Dieser Effekt steigt bei Reduzierung der Schichtstärke an und es kommt im zweidimensionalen Quantentopf-Übergitter zu einer verstärkten Abnahme der thermischen Leitfähigkeit. [102]

Des Weiteren dokumentieren Pudal et al. [103], Toprak et al. [104] sowie Li et al. [105] eine reduzierte thermische Leitfähigkeit bei der Verwendung nanokristalliner Bulk-Materialien aus Bismut-Antimon-Tellurid [103], CoSb_3 -Skutterudit [104] und Bismuttellurid [105], welche zu einem gesteigerten Figure of Merit führt [103] [104]. Die Abnahme der thermischen Leitfähigkeit resultiert aus einer starken Streuung der Phononen an den Grenzflächen der Nanokörnung [103] [104] [105], den Defektstellen [103] sowie durch eine erhöhte Porosität [104] [105]. Zusätzlich stellen Pudal et al. [103] eine Reduktion des sogenannten Bipolar-Effektes fest. Diese wird mit einem auftretenden Zwischenpotential an den Grenzflächen erklärt, welches zu einer Zunahme der Elektronen- gegenüber der Löcherstreuung führt [103].

Der Bipolar-Effekt tritt in einem Material auf, in dem sowohl Löcher- als auch Elektronenleitung herrscht. Liegt ein Temperaturgradient an diesem Material an, entstehen die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Thermodiffusionsströme beider Ladungsträger, wobei aufgrund der unterschiedlichen Polarität nur Wärme und keine Ladung übertragen wird, was schließlich mit einer Reduktion des Seebeck-Effektes gleichzusetzen ist. [106, p. 521]

Neben der Reduktion der thermischen Leitfähigkeit des Gitters durch eine reduzierte longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit der langwelligen Phononen-Moden [107] begründen Boukai et al. [22] die Steigerung des Figure of Merit bei Silizium-Nanodrähten durch einen gesteigerten Seebeck-Koeffizienten. Beim Übergang der Phononenbewegung von einer dreidimensionalen zu einer eindimensionalen Ausbreitung treten vermehrt Stoßprozesse zwischen Ladungsträgern und Phononen auf. Diese führen zu einer gesteigerten Phonon-Drag Komponente des Seebeck-Effektes und resultieren in einem Anstieg des Seebeck-Koeffizienten. [22]

Die Verwendung von $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 2D-Mehrfach-Quantentöpfen ermöglicht gemäß den Arbeiten von Hicks et al. [91] und Harman et al. [92] eine Zunahme des Figure of Merit durch eine Steigerung der Zustandsdichte pro Volumen in der 2D-PbTe-Schicht. Die Zustandsdichte pro Volumen multipliziert mit der Fermifunktion ergibt die Ladungsträgerdichte n_q [108]. Diese hat gemäß Gleichung (21) einen proportionalen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Folglich kann die Zunahme der Zustandsdichte pro Volumen in einer Steigerung des Power-Faktors $S^2 n_q$ [91] bzw. $S^2 \sigma$ [92] resultieren (s. Abbildung 7). Während Hicks et al. [91] von einer konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit im Bulk- und 2D-Material ausgehen, berichten Harman et al. [92] von einer Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit und somit einer weiteren Begründung für eine Zunahme des Figure of Merit. [91] [92]

H. J. Goldsmid [109] erläutert, dass es beim Übergang zu niederdimensionalen Materialien zu Bandveränderungen kommt, welche in verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften resultieren können. Entsteht beim Übergang von dreidimensionalen zu eindimensionalen Strukturabmessungen eine vergrößerte Bandlücke, ergibt sich daraus ein verstärkter Power-Faktor aufgrund eines steigenden Seebeck-Koeffizienten (s. Abbildung 6). [109] Die theoretischen Untersuchungen von Lin et al. [110] zu Bismut-Nanodrähten und von Hicks et al. [111] zu zweidimensionalen Bismut-Schichten verdeutlichen dieses Phänomen. Bismut zählt als Bulkmaterial zu der Gruppe der Halbmetalle und besitzt folglich einen geringen Seebeck-Koeffizienten. Wird es jedoch als niederdimensionale Struktur in Form eines Nanodrahtes mit einem kleinen Durchmesser oder als Schicht mit einer geringen Stärke realisiert, so kommt es zum Halbmetall-Halbleiter-Übergang und Bismut bildet eine Bandlücke aus. Der Effekt des Halbmetall-Halbleiter-Übergangs ist stark temperatur- und kristallrichtungsabhängig und tritt bei Nanodrähten ab Durchmessern von etwa 50 nm bei 77 K [110] und bei 2D-Schichten ab Schichtstärken von circa 30 nm bei 300 K auf [111]. Diese Bandlücke resultiert schließlich in einem steigenden Seebeck-Koeffizienten aufgrund des reduzierten Bipolar-Effektes [108]. [110] [111]

Nach den vielfältigen Erläuterungen zur Steigerung des Figure of Merit durch Skalierung stellt sich unumgänglich die Frage, ab welchen Strukturgrößen eine solche Steigerung aufgrund eines erhöhten Power-Faktors oder einer reduzierten thermischen Leitfähigkeit zu erzielen ist.

Die ersten Werte präsentieren L. D. Hicks und M. S. Dresselhaus [17] [16] in ihren grundlegenden theoretischen Arbeiten zur Verwendung niederdimensionaler Strukturen in der Thermoelektrik. Eine Steigerung des Figure of Merit durch einen erhöhten Power-Faktor ist demnach

für Mehrfach-Quantentöpfe [17] bzw. Nanodrähte [16] aus Bi_2Te_3 für Schichtdicken bzw. Durchmesser ab 6 - 8 nm zu erwarten [17] [16]. Ähnliche Ergebnisse zeigen die Berechnungen von Pichanusakorn et al. [84] und Broido et al. [112]. Ein Anstieg des Power-Faktors wird für ein- und zweidimensionale Strukturen aus Bi_2Te_3 [84], PbTe [84] [112] oder SiGe [84] ebenfalls erst für Abmessungen zwischen 3,8 und 8 nm erzielt [84] [112]. Dass für eine Erhöhung des Power-Faktors Abmessungen im Sub-10 nm-Bereich erreicht werden müssen, bestätigen die experimentellen Arbeiten [90] [91] [92]: Für 2D-Mehrfach-Quantentöpfe aus $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ wird ein Anstieg des Power-Faktors für elektrisch aktive Schichten im Bereich von 1 bis 5,5 nm und Barrieren zwischen 30 und 60 nm erzielt [91] [92]. Ein gesteigerter Seebeck-Koeffizient wird für 0D-Quantenpunkt-Übergitter aus $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{PbTe}$ bei 10 bis 15 nm Periodenlänge dokumentiert [90].

Die Abmessungen, bei denen eine Steigerung des Figure of Merit durch eine reduzierte thermische Leitfähigkeit zu erwarten ist, ist weniger eindeutig als beim Power-Faktor. Wie zuvor bereits ausführlich erläutert, wird die thermische Leitfähigkeit in niederdimensionalen Materialien vor allem durch eine veränderte Phononendispersion, dem Einfluss spiegelnder und diffuser Streuung an Grenzflächen sowie der allgemeinen Zunahme der Grenzflächenstreuung verändert. Diese Faktoren können den zwei Längenmaßen Wellenlänge und mittlere freie Weglänge der Phononen im Bulkmaterial zugeordnet werden. Die Wellenlänge nimmt insbesondere entscheidenden Einfluss darauf, ob es zu spiegelnder oder diffuser Streuung an den Grenzflächen kommt und ist von Relevanz für die Veränderung der Phononendispersion. Die mittlere freie Weglänge im Bulk beeinflusst die Grenzflächenstreuung und somit eine Reduktion der mittleren freien Weglänge im niederdimensionalen Material. [113]

Die Wellenlänge für typische thermoelektrische Materialien liegt im Bereich 0,5 - 3 nm bei Raumtemperatur [101] [113] [114], wodurch eine Veränderung der Phononendispersion nur durch Strukturen in dieser Größenordnung erreicht werden kann [113]. Die diffuse Streuung an der Grenzfläche und die damit einhergehende Reduktion der thermischen Leitfähigkeit im nanoskaligen Material tritt bereits bei einer Rauheit von einem Zehntel der Wellenlänge auf [113] [114]. Da die meisten Nanostrukturen eine Rauheit im Bereich von 1 nm [113] [115] aufweisen ist von einer diffusen Streuung auszugehen.

Für eine reduzierte thermische Leitfähigkeit in niederdimensionalen Materialien muss die charakteristische Abmessung der Nanostruktur kleiner sein als die freie Weglänge der Phononen im Bulk [114]. Dabei besitzen die für den Wärmetransport relevanten Phononen in thermoelektrischen Materialien freie Weglängen, die über zwei Größenordnungen variieren können [113]. Die mittlere freie Weglänge der Phononen in Si, CoSb_3 und SiGe liegen beispielsweise bei ~260 nm [116], ~85 nm [104] und 2 - 300 nm [117]. Für PbTe wird 80% der Wärme von Phononen mit einer mittleren freien Weglänge zwischen 6 und 860 nm [113] transportiert.

In einer Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten wird die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit sowie die zugehörigen charakteristischen Abmessungen der niederdimensionalen Materialien dokumentiert. Beispielsweise wird dieser Effekt für Si-Nanodrähte bei

Durchmessern von 8 nm [20] und 56 nm [101] theoretisch sowie 20 nm [22] und 50 nm [88] experimentell gezeigt. Liebmann et al. [118] dokumentieren eine abfallende thermische Leitfähigkeit für Sb-Drähte in einkristallinem InSb bereits bei Durchmessern im μm -Bereich. Für Bi_2Te_3 -Nanodrähte ist eine leichte Reduktion der thermischen Leitfähigkeit für Durchmesser zwischen 200 und 400 nm belegt [44]. In zweidimensionalen Strukturen wird ein Rückgang der thermischen Leitfähigkeit bei Abmessungen von 74 - 500 nm für Si- [98] [119] [120] und etwa 50 nm für Bi_2Te_3 -Schichten [99] sowie 100 nm für GaAs/AlAs Quantentopf-Übergitter [102] nachgewiesen. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass eine reduzierte thermische Leitfähigkeit in nanokristallinen Bulk-Materialien aus Bi_2Te_3 [105] und CoSb_3 [104] für Korngrößen von circa 40 nm und 771 nm festgestellt wurde. Es ist zu erkennen, dass die charakteristischen Größen der niederdimensionalen Strukturen deutlich schwanken. Das liegt zum einem an den verschiedenen Materialien und Strukturen und zum anderen daran, dass in einigen Arbeiten ausschließlich die kleinsten (realisierbaren) Strukturabmessungen untersucht werden. Die Größe, ab der eine Reduktion der thermischen Leitfähigkeit auftritt, wird in diesen Arbeiten nicht exakt definiert.

Zusammenfassend kann eine reduzierte thermische Leitfähigkeit niederdimensionaler Strukturen im Bereich einiger weniger 100 nm erwartet werden. Neben der Steigerung des Figure of Merit ermöglicht die Nanostrukturierung eine Vielzahl von Thermopaaren auf kleinsten Flächen zu realisieren, wodurch selbst kleine Temperaturdifferenzen ausreichen, um eine verwertbare Thermospannung zu erzeugen [121].

2.2.3 Herstellungsverfahren eindimensionaler Bi_2Te_3 -Strukturen

Zunächst wird eine Übersicht und Charakterisierung der bisher bekannten Herstellungsverfahren für eindimensionale Bi_2Te_3 -Strukturen gezeigt. Bi_2Te_3 gehört zu den besten thermoelektrischen Materialien bei Raumtemperatur (s. Tabelle 1). Da in dieser Arbeit in-plane TEG hergestellt werden sollen, wird anschließend die Eignung der Herstellungsprozesse für einen solchen TEG-Typ erörtert. Darauf aufbauend wird die Notwendigkeit des in dieser Arbeit eingeführten Depositions- und Rückätzverfahrens erläutert.

Die Galvanotechnik unter Verwendung einer porösen Vorlage stellt das am häufigsten verwendete Verfahren zur Herstellung eindimensionaler Bi_2Te_3 -Strukturen dar [48]. Die Vorlage, z.B. aus Aluminiumoxid [43] [44] [122] [123] [124] oder Polycarbonat [125], wird für die Galvanotechnik einseitig elektrisch leitfähig beschichtet [126] und definiert Anzahl, Durchmesser und Länge der Nanodrähte (s. Abbildung 8 a. Übliche Abmessungen liegen zwischen 25 nm [124] und 400 nm [44] für den Durchmesser und einigen 10 μm [43] [123] in der Länge. [43] [44] [122] [123] [124] Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, dass bei der Herstellung prozessbedingt, senkrecht zur Substratoberfläche, ein ganzes Array mit parallelen Nanodrähten entsteht. Dabei sind Strukturdichten im Bereich $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ zu erzielen [43]. Neben der häufig thematisierten Herausforderung der vollständigen Füllung aller Poren der Vorlage [43] [125] [127] werden vereinzelt auch Probleme bei der Herstellung einkristalliner [124] und ideal stöchiometrischer [125] Bi_2Te_3 -Strukturen erwähnt.

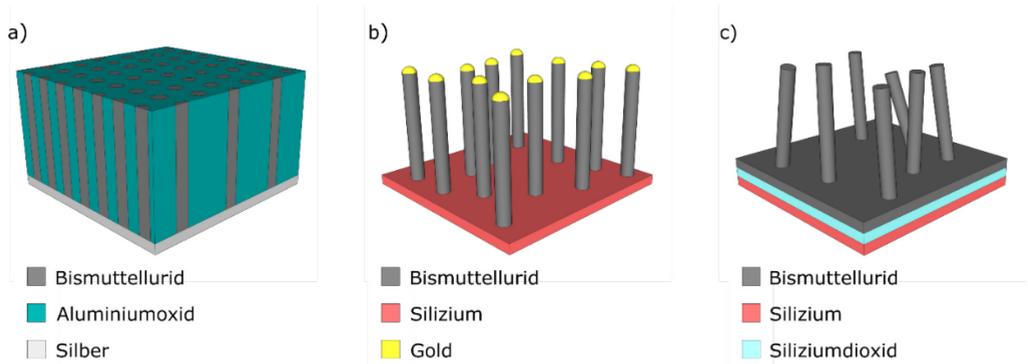


Abbildung 8: Herstellungsverfahren für Bi_2Te_3 -Nanodrähte: a) Galvanotechnik, eigene Darstellung nach [43], b) VLS-Methode, eigene Darstellung nach [126], c) OFF-ON-Methode, eigene Darstellung nach [132]

Die Hochdruck-Injektions (high pressure injection, HPI)-Technik stellt ein alternatives vorlagenbasiertes Verfahren dar. Bei der HPI-Technik für Bi_2Te_3 -Nanodrähte wird hochreines Bi_2Te_3 -Granulat aufgeschmolzen ($\sim 650^\circ\text{C}$) und unter hohem Druck in die Poren der Vorlage gepresst. [45] [46] Nach dem Abkühlen und der Reduktion des Drucks wird der Prozess mit einem mechanischen Polierschritt abgeschlossen [45] [46]. Der benötigte Druck steigt mit sinkendem Porendurchmesser [128] und liegt für Bi_2Te_3 in einem Aluminiumoxid Template mit 200 nm Porendurchmesser bei circa 1 kbar [45] [46]. Die Vorlagen der HPI-Technik ähneln denen der Galvanotechnik, wobei sie zusätzlich bei hohem Druck und großen Temperaturen die Strukturtreue garantieren müssen [126]. Hinsichtlich des benötigten hohen Drucks wird die Galvanotechnik gegenüber dem HPI-Verfahren für kleine Strukturen (≤ 20 nm) favorisiert [126]. Eine weitere Herausforderung folgt aus den unterschiedlichen Oberflächenspannungen von Bi und Te: Selbst bei der Verwendung von ideal stöchiometrischen Bi_2Te_3 -Pellets ist die Stöchiometrie der Nanodrähte nicht gewährleistet [45].

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung qualitativ hochwertiger Bi_2Te_3 -Nanodrähte ist die vaporliquid-solid-(VLS) Methode [47]. Dabei wird ein Katalysator, meist Gold [47] [48], über eine erhöhte Temperatur in die flüssige Phase gebracht. Anschließend wird das Nanodraht-Material über die Gasphase hinzugegeben. Die erhöhte Adsorption des Katalysators resultiert in einer Legierung aus dem Katalysator und dem Nanodraht-Material. Schließlich entsteht der Nanodraht durch die Kristallisation des vom Katalysator adsorbierten Materials am Übergang zum Substrat. [129] Wie in Abbildung 8 b dargestellt, bleibt der Katalysator als Verunreinigung an der Spitze des Drahtes bestehen [126]. Die VLS-Methode liefert Nanodrähte mit ähnlichen Durchmessern wie die Galvanotechnik, wobei die Längen meist unter $20\ \mu\text{m}$ liegen [47] [48]. Eine große Herausforderung liegt in der exakten Wahl der Prozessparameter Temperatur [47], Gasfluss des Nanodrahtmaterials [48] und Abstand der Katalysatorpartikel [48]. Bei kleinen Abweichungen von den idealen Größen entstehen entweder keine Bi_2Te_3 -Drähte oder Bi_2Te_3 -Partikel anderer Form und Größe [47] [48]. Bisher scheint die VLS-Methode für Bi_2Te_3 die hohe Strukturdichte und Parallelität der vorlagenbasierten Verfahren nicht zu erreichen.

Die on-film formation of nanowires (OFF-ON)-Methode ist eine alternative Technik zur Herstellung paralleler Bi_2Te_3 -Nanodrähte. Dieses Verfahren funktioniert ohne Katalysator und poröse Vorlage, indem eine dünne BiTe-Schicht (40 - 60 nm) auf einem thermisch oxidierten Silizium-Substrat auf 350°C erwärmt wird. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Si, SiO_2 und BiTe führen zu thermischen Spannungen. Daraus resultieren Verschiebungen in der polykristallinen BiTe-Schicht entlang der Korngrenzen, woraus sich ein spontanes Wachstum von Bi_2Te_3 -Nanodrähten ergibt (s. Abbildung 8 c). Die Abmessungen der Nanodrähte sind mit einigen $10\ \mu\text{m}$ in der Länge und wenigen $10\ \text{nm}$ im Durchmesser ähnlich zu den aus den oben genannten Verfahren. Das Problem der OFF-ON-Methode ist, dass sowohl die Strukturdichte [130] und die exakte Positionierung der Nanodrähte als auch die Abmessungen der Strukturen [131] schwer bis gar nicht kontrollierbar sind. [132]

Mit der Flüssigphasensynthese existiert ein weiteres Verfahren zur Herstellung eindimensionaler Bi_2Te_3 -Strukturen, welches sich deutlich von den vier zuvor genannten unterscheidet. Wie der Name bereits impliziert, werden die Nanodrähte in der flüssigen Phase und damit unabhängig vom Substrat generiert. Hierbei besteht die Möglichkeit eines ein- [133] oder zweischrittigen [134] [135] Prozesses. Deng et al. [133] dokumentieren einen einschrittigen solvothermischen Prozess, bei dem mit Wasser verdünntes Bismuttrichlorid (BiCl_3), Te-Pulver, Kaliumhydroxid (KOH) und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) für 27 h auf 180°C erhitzt werden. Die entstehenden Bi_2Te_3 -Nanodrähte besitzen einen Durchmesser zwischen 10 und 60 nm und Aspektverhältnisse > 10 . [133] Bei den zweistufigen Prozessen werden im ersten Schritt aus Lösungen mit Tellurtetrachlorid (TeCl_4) [135] oder Tellurdioxid (TeO_2) [134] Te-Nanodrähte gewonnen [134] [135]. Diese reagieren im zweiten Schritt bei 160°C in Bismut(III)-nitrat- $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$ [134] oder Bismuttriphenyl- (BiPh_3) [135] Lösungen zu Bi_2Te_3 -Nanodrähten. Die ein- [135] oder polykristallinen [134] Bi_2Te_3 -Nanodrähte besitzen durchschnittliche Durchmesser im Bereich von 8 nm [134] bis 68 nm [135] und haben eine Länge von einigen Mikrometern [135].

Alle bisher vorgestellten Methoden verfügen über das Potential qualitativ hochwertige Bi_2Te_3 -Nanodrähte zu generieren. Sie eignen sich jedoch nicht zur Herstellung von in-plane thermoelektrischen Generatoren. Bei den vorlagenbasierten Verfahren sowie der VLS- und der OFF-ON-Methode entstehen die Nanodrähte senkrecht zur Oberfläche, was sie auf die Herstellung von cross-plane TEG beschränkt (s. Kapitel 2.2). Das Problem bei der Flüssigphasensynthese, bzw. allgemein bei Nanodrähten in einem flüssigen Medium, ist die Positionierung der Drähte aus der Lösung auf den vorgesehenen Stellen des Substrats. In den bisherigen Untersuchungen werden die Nanodrähte zufällig auf dem Substrat platziert und die Beschaltung wird anschließend auf die willkürliche Positionierung angepasst [122] [132]. Eine Alternative stellt die Deposition der Nanodrähte auf vorgefertigten Gitterelektroden dar, allerdings wird auch bei diesem Verfahren die Beschaltung anhand der zufälligen Lage der Drähte festgelegt [45] [125]. Beide Verfahren eignen sich nicht für die Herstellung von thermoelektrischen Generatoren, da für eine maximale Effizienz die Thermoelemente sowohl parallel zueinander als auch zum Temperaturgradienten verlaufen müssen.

Das Standardvorgehen der Planartechnologie in Form einer Bi_2Te_3 -Deposition gefolgt von einem Lithographieschritt zur Maskierung und einem anschließendem Ätzschritt ist aufgrund der gewünschten kleinen Strukturgrößen (~ 100 nm) keine sinnvolle Option, da Strukturen in dieser Größenordnung nur mit einem komplexen Lithographieverfahren erreicht werden können. Das vorgestellte Verfahren zur Herstellung eindimensionaler Bi_2Te_3 -Strukturen auf Basis des Depositions- und Rückätzverfahrens erreicht die gewünschten Strukturgrößen unter Verwendung eines gebräuchlichen Lithographieschrittes. Außerdem benötigt es keine kontaminierenden Vorlagen wie die Galvanotechnik oder das HPI-Verfahren. Sowohl die Anzahl als auch die Positionierung der Strukturen ist frei wählbar. Zusätzlich sind die Abmessungen über die Prozessparameter regulierbar. Zusammenfassend bietet das in Kapitel 3 eingeführte Verfahren die Möglichkeit in-plane thermoelektrische Generatoren mit eindimensionalen Thermobeinen herzustellen.

3 Herstellung nanostrukturierter thermoelektrischer Wandler

In diesem Kapitel wird das erste Forschungsthema – die Entwicklung eines grundlegenden Prozesses zur Herstellung nanostrukturierter thermoelektrischer Wandler auf Basis des Depositions- und Rückätzverfahrens – untersucht. Die Erkenntnisse aus der zugrundeliegenden Masterthesis [39] werden an dieser Stelle erweitert und vertiefend untersucht. Zum besseren Verständnis werden die Ergebnisse der Masterthesis [39] bezüglich der trockenchemischen Nanostrukturierung von Bi_2Te_3 und dem daraus entwickelten Depositions- und Rückätzverfahren in Kapitel 3.1 und 3.2 als Grundlage für den zu entwickelnden Herstellungsprozess verwendet. Das Depositions- und Rückätzverfahren dient zur Herstellung eindimensionaler Bi_2Te_3 -Strukturen und somit als Alternative zu den in Kapitel 2.2.3 vorgestellten Methoden. Um die Funktionsfähigkeit des Herstellungsprozesses kontrollieren und bewerten zu können, wurde bereits in [39] eine elektrische Charakterisierung der Strukturen vorgenommen. Auf Basis dieser Ergebnisse wird in der vorliegenden Arbeit der Einfluss von Temperschritten auf das Material analysiert. Darüber hinaus wird die Skalierung der eindimensionalen Bi_2Te_3 -Strukturen ohne Veränderung des Maskendesigns und ohne aufwendige und kostenintensive Lithographieprozesse gezeigt. Abschließend wird der Prozess zur Herstellung thermoelektrischer Wandler mit eindimensionalen Thermobeinen erweitert sowie dessen Funktionsfähigkeit anhand weiterer elektrischer Messungen untersucht.

3.1 Trockenchemische Nanostrukturierung von Bi_2Te_3

Zur Herstellung von thermoelektrischen Wandlern auf Basis von nanostrukturierten Bismutellurid-Thermopaaren ist zu Beginn ein geeignetes Depositionsverfahren zu wählen. Gemäß Huang et al. [136] bestehen die Möglichkeiten des thermischen Verdampfens, der MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), der Molekularstrahlepitaxie und der elektrochemischen Abscheidung. Diese Verfahren sind entweder kostenintensiv oder benötigen einen besonderen sogenannten Seed-Layer. Sowohl in dieser Arbeit als auch in der Massenproduktion wird deshalb das RF-Magnetron-Sputtern zur Herstellung qualitativ hochwertiger Schichten verwendet. [136]

Des Weiteren ist ein geeigneter Ätzprozess zu entwickeln. Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit und Präzision sowie der Möglichkeit der Variation der Anisotropie und Selektivität durch die Prozessparameter und -gase eignet sich das reaktive Ionenätzen (reactive ion etching, RIE) für diese Arbeit besonders. [137, pp. 156-159] [138, pp. 152-153]

In diesem Zusammenhang zeigen Untersuchungen von Diliberto et al. [139], dass eine reaktive Ionenätzung von Bi_2Te_3 mit für die Planartechnologie üblichen Prozessgasen wie Ar, O_2 , CH_4 , SF_6 oder CHF_3 Ätzraten von 60 nm/min erzielen. Zur Verifizierung dieser nicht explizit definierten Prozessgaskombinationen werden für die vorliegende Arbeit einige Standardprozesse (s. Tabelle 3) des Lehrstuhls Intelligente Mikrosysteme (IMS) der TU Dortmund hinsichtlich ihrer Eignung zur Bismutellurid-Strukturierung untersucht.

Tabelle 3: Standardätzprozesse des Lehrstuhls IMS

Gasfluss [sccm]	Druck [mbar]	Leistung [W]	Standardätzprozess
20,00 N ₂ 32,20 SiCl ₄	8,0·10 ⁻²	300	Ist ein Standardprozess zur Silizium- und Polysilizium-Strukturierung, wobei das Siliziumtetrachlorid die flüchtige Verbindung mit dem zu ätzenden Substrat eingeht. [140, p. 68] [141, pp. 259-260] Die Zugabe von Stickstoff erhöht die Selektivität zu Siliziumdioxid. [140, p. 68]
19,47 Cl ₂ 32,20 SiCl ₄	1,1·10 ⁻¹	165	Wird am Lehrstuhl IMS für die Strukturierung von Titanitrid verwendet.
2,96 O ₂ 26,45 CHF ₃	4,0·10 ⁻²	225	Das Prozessgas Fluoroform dient der Strukturierung von Siliziumnitrid. Durch die Zugabe von Sauerstoff ergibt sich eine erhöhte Selektivität zu Silizium. [142, p. 211]
23,99 Ar 26,45 CHF ₃	4,0·10 ⁻²	225	Dieser Prozess dient als Standardprozess zur Strukturierung von Siliziumdioxid. Das Fluoroform stellt die zur Ätzung benötigten Komponenten Fluor und Kohlenstoff sowie Wasserstoff für eine erhöhte Selektivität zu Silizium zur Verfügung. [143, p. 39] Das Argon dient zur Steigerung der Anisotropie. [140, p. 69]
24,30 SF ₆	2,0·10 ⁻²	300	Reines Schwefelhexafluorid wird zur anisotropen Strukturierung von Polysilizium mit einer hohen Ätzrate eingesetzt. [140, p. 68] [144, p. 303]
32,20 SiCl ₄	1,3·10 ⁻²	300	Ist ein stark physikalischer Strukturierungsprozess zur Entfernung des stabilen, nativen Aluminiumoxides. Wird zumeist als Vorbereitung eines trockenchemischen Aluminium-Ätzschrittes genutzt. [140, p. 70] [145, p. 129]
19,79 Cl ₂ 24,15 SiCl ₄ 0,73 CH ₄	1,1·10 ⁻¹	300	Das Chlor ermöglicht eine isotrope Strukturierung von Aluminium. Das Siliziumtetrachlorid bewirkt eine Passivierung der senkrechten Kanten und sorgt für eine Steigerung der Anisotropie. Dieser Effekt wird durch die Zugabe von Methan weiter verstärkt. [146, p. 48]
4,94 O ₂ 26,45 CHF ₃ 16,20 SF ₆	4,0·10 ⁻²	300	Kombiniert die Prozessgase der Polysilizium- und Nitridstrukturierung und wird am Lehrstuhl IMS zur Reinigung der Substratrückseite von Siliziumdioxid und Nitrid sowie Polysilizium verwendet.
9,88 O ₂	1,1·10 ⁻¹	90	Wird vorwiegend zur anisotropen Strukturierung von Polymeren verwendet: Die Bestandteile der Polymere (C, H, F, Cl, O) gehen flüchtige Verbindungen untereinander oder mit dem Sauerstoff ein. [142, p. 220]
4,94 O ₂ 13,23 CHF ₃ 21,62 Ar	4,0·10 ⁻²	240	Ist eine Erweiterung des o.g. Prozesses zur anisotropen Strukturierung von Polymeren. Der Sauerstoff bildet dabei die flüchtigen Verbindungen mit den Polymerbestandteilen. Das Fluoroform verhindert die Bildung alkalischer Ätzrückstände und das Argon stabilisiert das Plasma. [142, p. 220]

Die Eignungsuntersuchungen der Standardprozesse aus Tabelle 3 werden auf 2 cm × 2 cm großen Silizium Bruchstücken durchgeführt. Um einen möglichst großen optischen Kontrast zum im Folgenden abgeschiedenen silbrigen Bi₂Te₃ zu garantieren, werden die Proben zuerst thermisch oxidiert. Tabelle 4 fasst die Prozessparameter für eine 100 nm starke, blaue Oxidschicht zusammen. Der schematische Querschnitt wird in Abbildung 9 a) gezeigt.

Tabelle 4: Reduzierter dry-wet-dry Oxidationsprozess

Prozesstemperatur	1024°C
Prozesszeit: nasse Oxidation	7,5 min
Prozesszeit: trockene Oxidation	5 min

Die Abfolge einer thermisch nassen Oxidation für ein schnelles Schichtwachstum, gefolgt von einer thermisch trockenen Oxidation für eine geringe Verunreinigungskonzentration an der Grenzfläche zum Bi₂Te₃, ist eine Reduktion des typischerweise verwendeten dry-wet-dry-Oxidationsprozesses. Auf die anfängliche trockene Oxidation wird aus zeitlichen Gründen verzichtet. [147, p. 56]

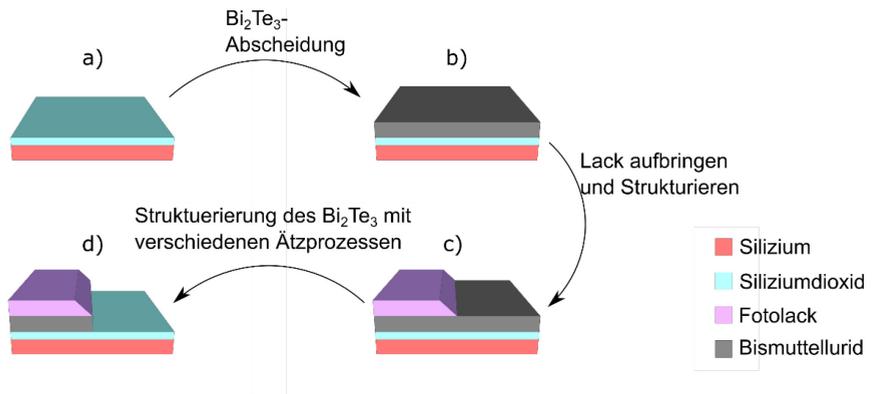


Abbildung 9: Schematischer Ablauf des Ätztests, eigene Darstellung nach [39]

Die anschließende n- sowie p-Bi₂Te₃-Deposition auf jeweils einer Hälfte der Probenmenge erfolgt in der Sputteranlage *Ardenne LS500*. Bei einer Prozesszeit von 83,3 Minuten und einer Abscheiderate von 6,6 nm/min ergibt sich mit den Prozessparametern aus Tabelle 5 eine Schichtstärke von 550 nm (s. Abbildung 9 b).

Tabelle 5: Prozessparameter der p- und n-dotierten Bi₂Te₃-Deposition mit der Magnetron-Sputteranlage *Ardenne LS500*

Druck	Temperatur	Gasfluss	Leistung
3·10 ⁻⁶ mbar (bei Gaseinlass)	110°C	55 sccm Ar	60 W
1,4·10 ⁻³ mbar (während der Abscheidung)			

Das p-dotierte Material ist mit Antimon dotiert und das n-dotierte mit Selen. Die Elementzusammensetzung als Ergebnis einer Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX)-Analyse ist in Tabelle 6 dokumentiert.

Tabelle 6: EDX-Analyse der beiden Bi_2Te_3 -Dotierungen, Atomverhältnis in %

	Te	Bi	Se	Sb
p-Bi_2Te_3	58,12	12,10	-	29,78
n-Bi_2Te_3	55,63	43,50	0,88	-

Die Probenvorbereitung für die Ätztests wird mit einer halbseitigen Passivierung der Proben beendet. Die hierzu notwendigen Prozessschritte der Fotolithographie sind in Tabelle 7 aufgelistet. Für einen hohen Durchsatz von verwendbaren Proben werden diese halbseitig mit gebrochenen Wafern abgedeckt und parallel in einem Platinenbelichter belichtet. Der so entstehende Abstand zwischen Probe und Maske resultiert in einer abgeflachten Lackstruktur. Diese ist in Abbildung 9 c schematisch und in den beiden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen) in Abbildung 10 a und b zu sehen. Da die ersten Versuche ausschließlich der Findung eines Ätzprozesses und nicht der exakten Strukturübertragung dienen, wird die Problematik der abgeflachten Kanten an dieser Stelle vernachlässigt. Bevor die Qualifizierung der Standardätzprozesse aus Tabelle 3 zur anisotropen Strukturierung von Bismutellurid (s. Abbildung 9 d) untersucht wird, sollen an dieser Stelle die sieben Prozessschritte der verwendeten Positiv-Lithographie erläutert werden (s. Tabelle 7).

Der Lithographieprozess beginnt mit einem Temperaturschritt, dem sogenannten Dehydration Bake. Dieser dient dem Abdampfen von haftungsminderndem Wasserstoff und OH^- -Molekülen. Ebenfalls zur Steigerung der Lackhaftung folgt das Auftragen eines Primers, meist Hexamethyldisilazan (HMDS). Aus der nur einige Atomlagen starken HMDS-Schicht resultiert eine hydrophobe Oberfläche, welche eine ideale Lackhaftung gewährleistet. [140, p. 37] [142, p. 121] [148]

Das anschließende Auftragen des lichtempfindlichen Resists wird in einer Lackschleuder durchgeführt. Hierbei wird das Substrat rückseitig mithilfe einer Vakuumsaugung fixiert und eine definierte Dosis des Fotolacks mittig auf das Substrat aufgebracht (Static Dispense). Durch Rotation des Substrates bei mehreren tausend Umdrehungen pro Minute und den damit verbundenen Zentrifugalkräften wird eine homogene Lackschicht generiert. [140, p. 37] [142, p. 121] [148]

Um die Vorgänge während des weiteren Lithographieprozesses verstehen zu können, ist der grundlegende Aufbau eines Positivresists zu erläutern. Positivresists bestehen im Wesentlichen aus drei Bestandteilen: 20% Matrixmaterial, 10% Sensitizer und 70% Lösungsmittel. Beim Matrixmaterial handelt es sich in der Regel um Novolak, welcher als feste Struktur dient und das Temperaturverhalten des Lacks definiert. Der Sensitizer stellt die photoaktive Komponente dar und sorgt im unbelichteten Zustand dafür, dass der Novolak im Entwickler schwer löslich ist. In

den üblichen Positivlacken handelt es sich bei dem Sensitizer um Diazonaphthochinon (DNQ). Den größten Anteil des Lacks machen die Lösungsmittel aus. Es handelt sich zumeist um Ester aus Alkoholen oder Carbonsäuren. Sie definieren die Viskosität des Lacks. [140, p. 36] [142, p. 118] [148]

Der aufgeschleuderte Lack ist aufgrund seines hohen Volumenanteils an Lösungsmitteln weich, weshalb durch einen Temperaturschritt, dem sogenannten Softbake, die Lösungsmittel ausgetrieben werden. [140, p. 38]

Bei der anschließenden UV-Belichtung des Lacks reagiert das DNQ unter Stickstoffabspaltung und Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft zu einer Indencarbonsäure. Diese verursacht im Gegensatz zum DNQ eine erhöhte Löslichkeit im Entwickler, womit sich die belichteten Bereiche im Entwickler lösen. Die unbelichteten Bereiche bleiben gegenüber dem Entwickler resistent. Um die beiden Bereiche trennen zu können, wird bei der optischen Lithographie die Lackschicht durch eine Strukturvorlage in Form einer Chrom-Quarzglasmaske belichtet. [140, pp. 36-39] [148] Die Entwicklung findet als Sprüh- oder Tauchentwicklung statt und wird mit deionisiertem Wasser gestoppt. Die für Positivlacke typischen Entwickler sind verdünnte Lauge wie Natriumhydroxid- oder Tetramethylammoniumhydroxid-Lösungen. [140, p. 51] [149, pp. 74-75]

Tabelle 7: Prozessparameter zum Lithographieprozess des als Positivlack verwendeten AZ 5214 E zur halbseitigen Passivierung der Ätztest-Proben

Schritt des Lithographieprozesses	Durchführung
1. Dehydrierung der Waferoberfläche	30 min im Ofen bei 150°C
2. Aufdampfen von HMDS zur Haftvermittlung	5 min Auftragen von HMDS 5 min mit Stickstoff spülen
3. Aufschleudern des Fotoresists	Auftragen des als Positiv-Fotoresist verwendeten AZ 5214 E im Belackungssystem SPS Polos Spincoater für 60 s bei 4000 Umdrehungen/min
4. Reduktion der Lösemittelkonzentration durch Softbake	60 s bei 110°C auf der Heizplatte
5. Belichtung des Fotoresists	Kontaktbelichtung im Platinenbelichter für 25 s mit gebrochenen Wafern als Maskierung
6. Entwicklung des Fotoresists	Entwicklung der Lackstruktur in einer Lösung aus AZ-Developer und deionisiertem Wasser im Verhältnis 2:1. Die Entwicklung wird nach 60 s mit deionisiertes Wasser gestoppt.
7. Hardbake	Auf den Hardbake wird aufgrund der mangelnden Relevanz der Lackstabilität für diese Voruntersuchungen verzichtet

Der Lithographieprozess wird mit einem weiteren Temperaturschritt, dem sogenannten Hardbake, beendet. Dieser dient sowohl der Festigung der Lackstrukturen gegenüber nachfolgenden Ätzplasma- und -lösungen als auch zur weiteren Verbesserung der Haftung und zur Austreibung von Restfeuchtigkeit sowie ungewünschter Lösungsmittel. [148] [149, pp. 75-76]

Von den geprüften 10 Standardprozessen aus Tabelle 3 klassifiziert sich keiner als geeignet: Entweder es wird kein bzw. kein ausreichender Abtrag des Bismutellurides erzielt oder es entsteht ein unkontrolliertes großflächiges Ablösen des Bi_2Te_3 vom unterliegenden Siliziumdioxid aufgrund von Haftungsproblemen. Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 10 zeigen beispielhaft diese Haftungsproblematik anhand der Proben, die für fünf Minuten mit dem Cl_2 - SiCl_4 - bzw. dem O_2 -Prozess aus Tabelle 3 strukturiert wurden. Es wird deutlich, dass sich das Bi_2Te_3 großflächig vom darunterliegenden Siliziumdioxid ablöst und sich dieses Abplatzen bis unter die Resistmaskierung fortsetzt. Dieser Effekt ist sowohl bei einem Ätzprozess mit einer starken physikalischen Komponente (Cl_2 - SiCl_4 -Prozess, s. Abbildung 10 a) als auch bei einem mit einem schwachen physikalischen Anteil (O_2 -Prozess, s. Abbildung 10 b) zu beobachten. Das ungewollte Ablösen von Bi_2Te_3 vom thermischen Oxid wird in den Untersuchungen von B. Morgan und P. Taylor [150] ebenfalls beschrieben. Als Lösung für diese Haftungsprobleme stellt sich die Verwendung eines Isolators mit einer raueren Oberfläche heraus, weshalb für die Untersuchungen nach den Ätztests ein PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)-Oxid verwendet wird.

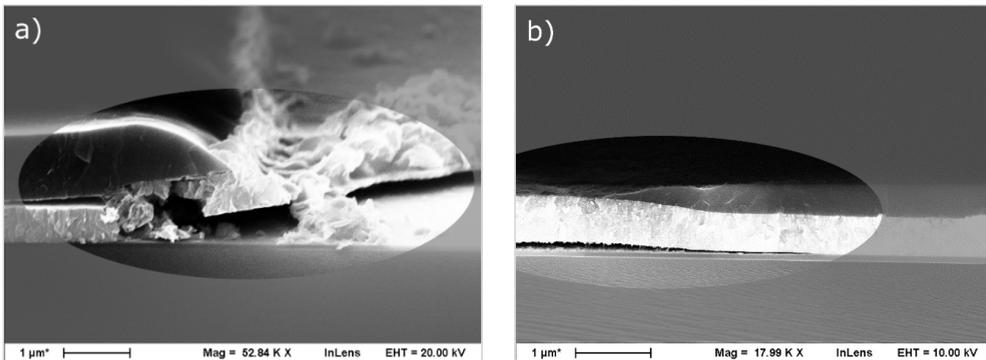


Abbildung 10: REM-Aufnahmen nach der Bismutellurid-Strukturierung. Ablösen des $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ vom darunterliegenden SiO_2 a) nach dem $\text{Cl}_2\text{-SiCl}_4$ -Prozess, b) nach dem O_2 -Prozess

Die REM-Aufnahme in Abbildung 11 a veranschaulicht die strukturelle Veränderung des n -Bismutellurides bis unter die Maskierung nach einem fünfminütigen $\text{O}_2\text{-CHF}_3\text{-SF}_6$ -Ätzschritt gemäß Tabelle 3. Die Aufnahme in Abbildung 11 b zeigt die Auswirkungen desselben Prozesses auf das p -dotierte Material. Die zu beobachtende starke chemische Reaktion ist vor allem den Fluor-Radikalen der Prozessgase SF_6 und CHF_3 zuzuordnen. Dies korrespondiert mit den Untersuchungen von C. Shafai und M. J. Brett [151], die eine zerstörende Auswirkung eines reaktiven Ionenätzschrittes mit einem SF_6 -Plasma auf das Bismutellurid eines Peltier-Elementes dokumentieren. Dass der Einfluss der Dotierungen einen enormen Einfluss besitzt, zeigt der direkte Vergleich beider Aufnahmen: Das n -dotierte Material wird außerhalb der Maskierung nahezu

vollständig abgetragen (s. Abbildung 11 a), wohingegen das p-dotierte Material zwar deutliche strukturelle Veränderungen, jedoch nur einen geringen Abtrag der Bismutellurid-Schicht aufweist (s. Abbildung 11 b). Dieser Unterschied verdeutlicht, dass eine separate Betrachtung von n-dotiertem und p-dotiertem Bismutellurid notwendig ist.

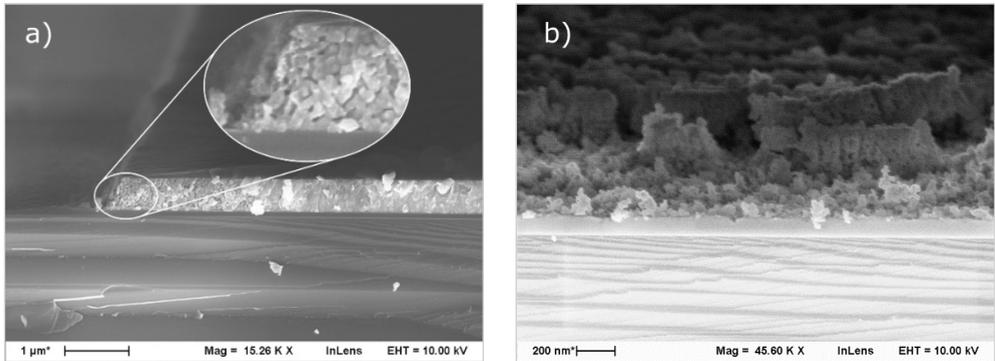


Abbildung 11: REM-Aufnahmen nach der Bismutellurid-Strukturierung. a) strukturelle Veränderung des $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ unter der Lackkante nach dem $\text{O}_2\text{-CHF}_3\text{-SF}_6$ -Prozess, vgl. [39], b) strukturelle Veränderung des $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ohne Abtrag des Materials, vgl. [39]

Die in Tabelle 3 aufgeführten Standardätzprozesse erfüllen nicht die Kriterien eines Ätzprozesses hinsichtlich reproduzierbarer und anisotroper Strukturierung des Materials, weshalb weitere Prozessgas-Kombinationen untersucht werden. Als Grundlage dient die Arbeit von B. Morgan und P. Taylor [150], die eine erfolgreiche Strukturierung von Bismutellurid in einer induktiv gekoppelten Plasma-Ätzanlage aufzeigen. Unter Verwendung der Prozessgase CH_4 , H_2 und Ar bei einer Elektrodenleistung von 100 W sowie einer Spulenleistung von 600 W ergibt sich bei einem Prozessdruck von $2,7 \cdot 10^{-2}$ mbar eine Ätzrate von 470 nm/min. Der Gasfluss der Prozessgase beträgt jeweils 10 sccm. [150]

Zur Verifikation dieser Ergebnisse wird die reaktive Ionenätzanlage *Oxford PlasmaLab Dual 80* derart modifiziert, dass ein Ätzprozess mit der Gaskombination von Argon und Methan durchführbar ist. Da der von B. Morgan und P. Taylor verwendete Wasserstoff vermutlich dem Binden und dem Abtransport der entstehenden Reaktionsprodukte dient wird auf den vermeidbaren Aufwand eines weiteren Umbaus der Ätzanlage verzichtet. Im Austausch für den molekularen Wasserstoff werden die reaktionsfreudigen Prozessgase Fluor [152, p. 15] und Chlor [153, p. 303] in Form von Schwefelhexafluorid CHF_3 und Chlor Cl_2 verwendet.

Tabelle 8 zeigt die beiden resultierenden Prozessparametersätze auf Basis der Arbeit von B. Morgan und P. Taylor [150]. Der Gasfluss der drei Prozessgase wird aus zwei Gründen auf 8,08 sccm reduziert: Einerseits wird bei der verwendeten reaktiven Ätzanlage *Oxford PlasmaLab Dual80* nur durch einen verringerten Gasfluss ein zum Ausgangsprozess vergleichbarer Prozessdruck erreicht. Andererseits ist der maximale Gasfluss des Massendurchflussreglers für Methan auf 8,08 sccm begrenzt, weshalb für ein identisches Mischungsverhältnis alle Prozessgase auf diesen Wert reduziert werden.

Tabelle 8: Parameter des Ar-Cl₂-CH₄ und des Ar-SF₆-CH₄-Ätzprozesses [39]

Gasfluss			Druck	Leistung
8,08 sccm Ar	8,08 sccm Cl ₂	8,08 sccm CH ₄	2,6·10 ⁻² mbar	150 W
8,08 sccm Ar	8,08 sccm SF ₆	8,08 sccm CH ₄	5,3·10 ⁻² mbar	150 W

Eine zweiminütige Strukturierung mit dem Ar-Cl₂-CH₄-Prozess verursacht beim n-dotierten Bismutellurid einen Abtrag von 35 nm/min. Die REM-Aufnahme in Abbildung 12 a zeigt, dass ein inhomogener Ätzabtrag zu einer unebenen Oberfläche führt. Das p-dotierte Material weist neben einem Ätzabtrag von 100 nm eine deutliche strukturelle Veränderung des Materials aufgrund einer starken chemischen Komponente des Ätzprozesses auf. Die REM-Aufnahme in Abbildung 12 b verdeutlicht, dass sich diese auch leicht unter die Lackkante fortsetzt, wodurch sich der Prozess nicht zur Nanostrukturierung von p-dotierten Bismutellurid eignet.

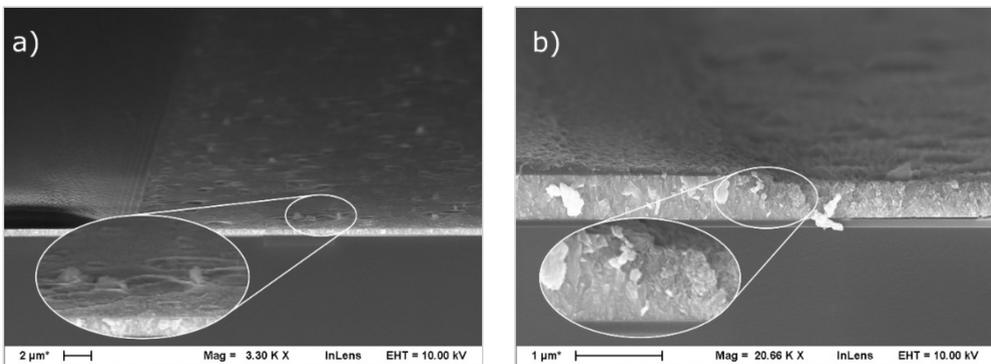


Abbildung 12: REM-Aufnahme nach der Bismutellurid-Strukturierung nach zweiminütiger Strukturierung mit dem Ar-Cl₂-CH₄-Prozess, a) unebene Oberfläche des n-dotierten Bi₂Te₃, vgl. [39], b) strukturelle Veränderung des p-dotierten Bi₂Te₃, vgl. [39]

Die Verwendung des Ar-SF₆-CH₄-Prozesses stellt sich als geeignet zur Strukturierung von n- und p-dotierten Bismutellurid heraus: Bei beiden Dotierungstypen kommt es zu einer ausreichend anisotropen Strukturübertragung. Die Ätzraten fallen mit 76 nm/min für p-dotiertes und 33 nm/min für n-dotiertes Bismutellurid erneut unterschiedlich aus. Einzig bei der n-dotierten Probe zeigt sich, wie in der REM-Aufnahme in Abbildung 13 a zu sehen ist, eine leichte lokale Partikelbildung. Dass es trotz der Verwendung des Prozessgases SF₆ mit dem reaktiven Fluor zu keiner, wie oben beschriebenen, strukturellen Veränderung des Bismutellurides kommt, kann durch den reduzierten Fluss des fluorhaltigen Prozessgases erklärt werden.

In Bezug auf diese aussichtsreichen Ergebnisse wird bei zwei weiteren Proben die vollständige Entfernung der 550 nm starken Bismutellurid-Schicht untersucht. Hierzu erfolgt eine schrittweise Steigerung der Prozesszeit bis das unterliegende blaue Siliziumdioxid vollständig sichtbar ist. Die vollständige Entfernung benötigt beim n-dotierten Material 18 min und beim p-dotierten 8 min, womit sich die Ätzzeiten aus dem Vorversuch im Rahmen von Prozessschwankungen

verifizieren lassen. Dabei sind auf den Proben beider Dotierungstypen Verunreinigungen zu detektieren. Die REM-Aufnahme in Abbildung 13 b zeigt einen Teil der homogen auf der Oberfläche verteilten Verunreinigungen. Diese prägen sich in der Form von zylindrischen Säulen mit einer Höhe von etwa 350 nm und einem Durchmesser von 150 nm aus. Die Verunreinigungen auf den n-dotierten Proben weisen ein flacheres und breiteres kegelförmiges Profil auf, wobei ein vermehrtes Auftreten im Bereich des Resist zu erkennen ist.

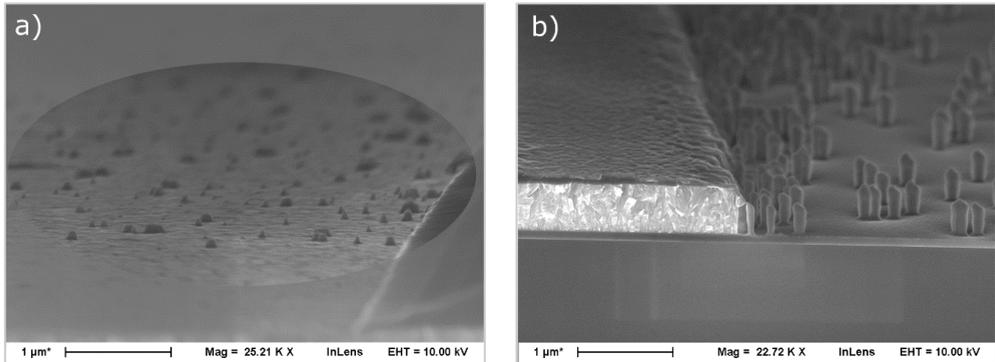


Abbildung 13: REM-Aufnahme nach Bismutellurid-Strukturierung, a) geringere Verunreinigung nach zweiminütiger Strukturierung des $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, vgl. [39], b) homogen verteilte säulenförmige Verunreinigung nach achtminütiger Strukturierung des $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, vgl. [39]

Die Generierung lokaler säulenförmiger Verunreinigungen wird gemäß der Fachliteratur durch unterschiedliche Konstellationen begünstigt. Die meisten Begründungen basieren auf einer Mikromaskierung in Kombination mit einer Polymerisation. Im Folgenden sind einige Theorien zur Entstehung von zylindrischen Partikeln bei der reaktiven Ionenätzung aufgeführt.

Die Arbeit von Feng et al. [154] dokumentiert eine säulenförmige Partikelgenerierung bei einem reaktiven Ionenätzprozess von Galliumnitrid mit Bortrichlorid und Schwefelhexafluorid. Eine Analyse der Oberfläche mithilfe einer Energiedispersiven Röntgenspektroskopie ergibt, dass sich auf den zylindrischen Verunreinigungen eine Schicht aus Aluminiumfluorid bzw. -oxid befindet. Diese verursacht eine Mikromaskierung während des Ätzprozesses und wird durch das Absputtern der verwendeten Aluminiumelektrode und anschließender Reaktion der gelösten Aluminiumteilchen mit den im Plasma befindlichen Rest- und Prozessgaskomponenten hervorgerufen. [154]

Ein ähnlicher Effekt tritt in der Arbeit von A. J. Steckl und P. H. Yih [155] auf, die mit Trifluormethan und Sauerstoff mittels reaktivem Ionenätzen Siliziumcarbid strukturieren. Einzelne von der Aluminiumelektrode gelöste Teilchen fungieren hier ebenfalls als Mikromaskierung und bewirken die Bildung der zylindrischen Strukturen. [155]

Eine andere Begründung für die Verunreinigungen zeigen Y. Ozaki und K. Hirate [156] auf. Diese dokumentieren das Auftreten der Verunreinigung beim reaktiven Ionenätzen von Phosphorsilikatglas (PSG) und Siliziumdioxid mit den Prozessgasen Tetrafluormethan und Wasserstoff. Dabei zeigt eine Röntgenphotoelektronenspektroskopie der geätzten Oberfläche Kohlenstoff-

Wasserstoff und Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen, welche eine Mikromaskierung und somit die beobachteten Verunreinigungen verursachen. Die Entstehung dieser Kohlenstoffverbindungen wird durch eine Plasmapolymersation erklärt, wobei Rückstände der entwickelten Lackschicht als Katalysator für die Plasmapolymersation dienen. [156]

Einen weiteren Ansatz zur Erklärung der zylindrischen Verunreinigungen ist in der Arbeit von Anderson et al. [157] formuliert. Das Auftreten der Partikel bei einer Oxidstrukturierung durch reaktives Ionenätzen mit den Prozessgasen Fluoroform in Kombination mit Tetrafluormethan bzw. Hexafluorethan wird durch eine kettenförmige Ansammlung des abgetragenen Materials und anschließender Ausrichtung im elektrischen Feld erklärt. Die Analyse der Partikel zeigt eine Zusammensetzung aus Silizium, Sauerstoff, Kohlenstoff und Fluor, was auf eine Polymerisation hinweist. [157]

Aufgrund der oben genannten Erklärungen handelt es sich bei den zylindrischen Verunreinigungen entweder um mikromaskiertes Bismuttellurid und/oder um eine Kohlenstoffverbindung durch eine Polymerisation. Mithilfe eines Sauerstoffplasmas im Barrel-Reaktor und einer nasschemischen Ätzlösung soll sowohl die Entfernung der säulenförmigen Partikel analysiert als auch eine weitere Charakterisierung dieser durchgeführt werden.

Zur Überprüfung, ob es sich bei den Verunreinigungen um mikromaskiertes Bismuttellurid handelt, wird eine für Bismuttellurid geeignete nasschemische Ätzlösung aus zehn Teilen deionisiertem Wasser, drei Teilen 37%-iger Salzsäure und einem Teil Salpetersäure untersucht [158]. Die Oberflächenanalyse mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie zeigt, dass es weder beim n-dotierten noch beim p-dotierten Material nach einem 60-sekündigen Ätzschritt zu einem Abtrag oder zu einer Veränderung der Verunreinigungen gekommen ist (s. Abbildung 14). Deshalb ist Bismuttellurid als Material für die zylindrischen Verunreinigungen auszuschließen.

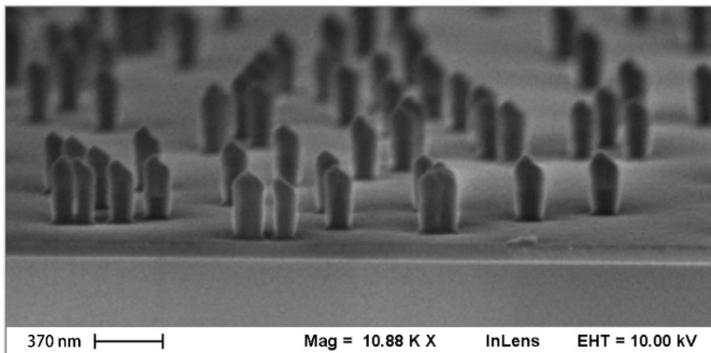


Abbildung 14: Unveränderte zylindrische Verunreinigungen nach der 60-sekündigen Behandlung mit Salpetersäure:Salzsäure:destl. Wasser (1:3:10), vgl. [39]

Des Weiteren wird der Einfluss eines 60-minütigen Ätzschrittes im Barrel-Reaktor auf die zylindrischen Verunreinigungen untersucht. Die aus dem Prozessgas Sauerstoff generierten freien Radikale besitzen flüchtige Verbindungen mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

und dienen bevorzugt zur Entfernung polymerisierter Fotolacke [140, p. 54] [159, p. 176]. Die Verunreinigungen auf den Proben mit n-dotierten Bismutellurid weisen keine Veränderung nach dem Strukturierungsprozess auf. Beim p-dotierten Material ist, wie die REM-Aufnahme in Abbildung 15 darstellt, eine Verformung der zylindrischen Strukturen, jedoch kein Abtrag zu erkennen. Die Art der Verformung lässt auf ein Erweichen der Verunreinigungen aufgrund der Prozess Temperatur von circa 200°C im Barrel-Reaktor schließen. Da diese Temperatur weit unterhalb der Schmelztemperatur von Bismutellurid (573°C [160, p. 163]) liegt, wird einerseits die These, dass es sich nicht um mikromaskiertes Bismutellurid handelt gestützt. Andererseits weist die Verformung bei 200°C auf eine niedrigschmelzende Kohlenstoffverbindung hin.

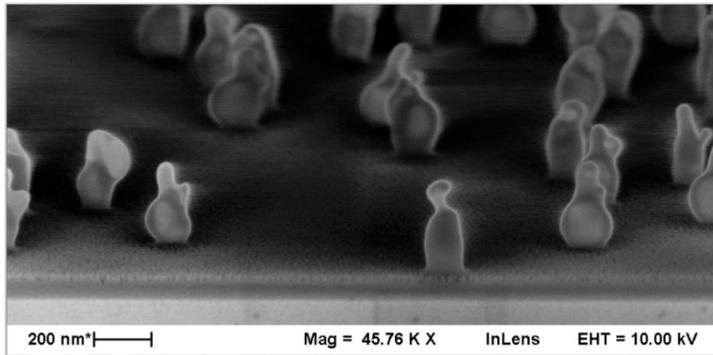


Abbildung 15: Verformung der zylindrischen Verunreinigung auf den Proben mit p-dotierten Bismutellurid, vgl. [39]

Basierend auf dieser Annahme wird zur Reduktion bzw. Verhinderung der Verunreinigungen die Menge an kohlenstoffhaltigen Prozessgasen verringert. Die modifizierten Prozessgase mit einer halbierten Methankonzentration sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Parameter des modifizierten Ar-SF₆-CH₄-Prozesses [39]

Gasfluss			Druck	Leistung
8,08 sccm Ar	8,08 sccm SF ₆	4,04 sccm CH ₄	5,3·10 ⁻² mbar	150 W

Diese Variation führt zu dem gewünschten Ergebnis und unterbindet die Partikelgenerierung. Simultan reduziert sich die Ätzrate des n-dotierten Bismutellurides reproduzierbar um zwei Drittel auf 11 nm/min. Die Ätzrate des p-dotierten Materials unterliegt starken Schwankungen. Zudem entstehen beim n-dotierten Bismutellurid die oben beschriebenen strukturellen Veränderungen unterhalb der Lackkante aufgrund der chemischen Reaktion des Fluors mit dem Bismutellurid (ähnlich zu den strukturellen Veränderung in Abbildung 11). Dass der Effekt ausschließlich beim Ar-SF₆-CH₄-Prozesses mit halbiertes Methan-Konzentration stattfindet, ist durch die fehlenden Reaktionspartner für die Fluor-Radikale aufgrund des veränderten Gasgemisches zu erklären. Die verhältnismäßig höhere Anzahl der Fluor-Radikale findet im Bismutellurid neue Reaktionspartner und es entsteht die strukturelle Veränderung in Form einer porösen Schicht.

Aufgrund der mangelnden Reproduzierbarkeit und der Dotierungsabhängigkeit der chemischen Komponente des Ar-SF₆-CH₄-Prozesses wird ein rein physikalischer Trockenätzschritt unter Verwendung des Inertgases Argon in der reaktiven Ionenätzanlage *Oxford PlasmaLab Dual80* analysiert. Die zugehörigen Prozessparameter sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Parameter zur Strukturierung von Bi₂Te₃ mithilfe eines Sputterätzprozesses in der Oxford PlasmaLab Dual80 [39]

Druck	Temperatur	Gasfluss	Leistung	Biasspannung
7·10 ⁻² mbar	20°C	150 sccm Ar	300 W	450 V

Das Sputterätzen ist eine spezielle Variante des Trockenätzens, bei dem ausschließlich eine physikalische Komponente zur Strukturübertragung verwendet wird. Argon als inertes Prozessgas verhindert eine ungewollte chemische Reaktion mit dem Bi₂Te₃. Außerdem zeichnet sich das Sputterätzen, durch eine hohe Anisotropie und somit der Realisierbarkeit senkrechter Strukturanten aus. Die beiden Herausforderungen dieses Verfahrens sind zum einen die geringe Selektivität, welche zu einem Abtrag der Resistmaskierung führen kann und zum anderen die Redeposition des bereits abgelösten Materials. Zweiteres wird durch den Mangel an Reaktionspartnern im Plasma begründet. [144, pp. 137-144] [149, pp. 112-113]

Aufgrund der Problematik bezüglich der mangelnden Selektivität des Sputterätzens muss auf das vereinfachte Lithographieverfahren unter Verwendung des Platinenbelichters mit den dabei entstehenden flachen Lackkanten (s. Tabelle 7) verzichtet werden. Stattdessen wird das optische Belichtungssystem *Suess Microtec MA4* für eine Kontakt-Belichtung benutzt. Die verwendete Chrom-Quarzglasmaske (s. Anhang A, Abbildung 71) stammt aus dem Bestand des Lehrstuhls IMS und bietet sich aufgrund der großen Strukturabmessungen und der damit verbundenen einfachen optischen Kontrolle der Ätzungen an. Die Verwendung des Fotolacks *AZ 5214 E* mit den Prozessparametern aus Tabelle 11 resultiert in einer Schichtstärke von 1,3 µm [161]. Diese große Schichtstärke ermöglicht trotz der geringen Selektivität des Sputterätzens eine Maskierung ohne die Verwendung einer Hartmaske.

Der Sputterätzprozess wird hinsichtlich der kompletten Entfernung der 550 nm starken Bi₂Te₃-Schicht untersucht. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 16 a bzw. b zeigen die erfolgreiche partikelfreie Entfernung des p- bzw. n-dotierten Materials. Bei der unterhalb des Bismuttellurides erkennbaren dunkleren Schicht handelt es sich um Titanitrid, welches als Haftschrift zum Einsatz kommt. Titanitrid eignet sich durch seine goldene Farbe und dem damit einhergehenden hervorragenden optischen Kontrast zum silbrigen Bismuttellurid als unterliegende Schicht für Ätztests. Zusätzlich besitzt es eine hohe Härte und folglich einen geringen Ätzabtrag durch den physikalischen Sputterätzprozess.

Tabelle 11: Prozessparameter zum Lithographieprozess des als Positivlack verwendeten AZ 5214 E [140, p. 33] [162, p. 16]

Schritt des Lithographieprozesses	Durchführung
1. Dehydrierung der Waferoberfläche	30 min im Ofen bei 150°C
2. Aufdampfen von HMDS zur Haftvermittlung	5 min Auftragen von HMDS 5 min mit Stickstoff spülen
3. Aufschleudern des Fotoresists	Auftragen des als Positiv-Fotoresist verwendeten AZ 5214 E im Belackungssystem SPS Polos Spincoater für 30 s bei 4400 Umdrehungen/min
4. Reduktion der Lösemittelkonzentration durch Softbake	60 s bei 100°C auf der Heizplatte
5. Belichtung des Fotoresists	Vakuumkontaktbelichtung für 13 s
6. Entwicklung des Fotoresists	Entwicklung der Lackstruktur in einer Lösung aus AZ-Developer und deionisiertem Wasser im Verhältnis 2:1. Die Entwicklung wird nach 60 s mit deionisiertem Wasser gestoppt.
7. Hardbake	45 min im Ofen bei 125°C

Die Ätzraten des Bismuttellurides betragen reproduzierbar 90 nm/min für das p-dotierte und 110 nm/min für das n-dotierte Material, wobei darauf zu achten ist, dass die Bias-Spannung einen konstanten Wert von 450 V annimmt. Die Aufnahmen in Abbildung 16 verdeutlichen, dass es einerseits zu keiner vollständigen Entfernung des Resists kommt, wodurch die Herausforderung der mangelnden Selektivität des Ätzprozesses zum Fotolack gelöst ist. Andererseits ist eine deutliche Redeposition des Bismuttellurides an den senkrechten Lackkanten zu erkennen. Weitere Untersuchungen in Kapitel 3.3 zeigen, dass bei dem später verwendeten Verfahren abgeflachte Lackkanten ausreichen, um ungewollte elektrische Verbindungen zu verhindern. Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass mit dem Sputterätzen ein Trockenätzprozess mit einer hohen Anisotropie und ausreichender Ätzrate für die folgenden Prozesse gefunden ist.

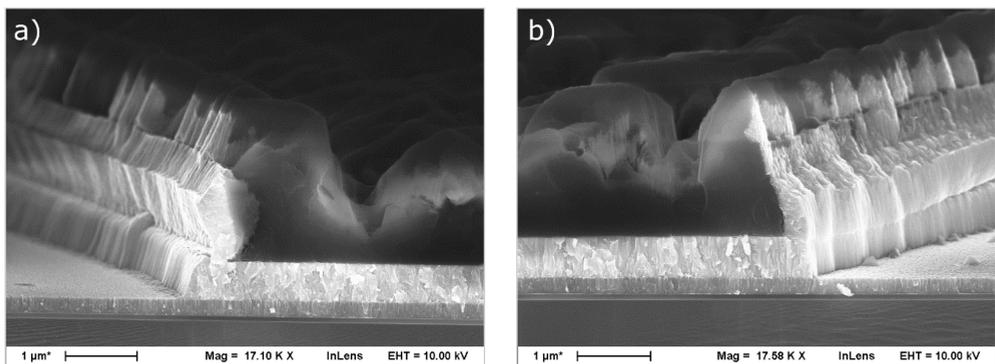


Abbildung 16: REM-Aufnahme der vollständigen und partikelfreien Entfernung des Bismuttellurides, a) p-dotiertes Bi_2Te_3 [39], b) n-dotiertes Bi_2Te_3 [39]

3.2 Depositions- und Rückätzverfahren zur Herstellung von Bi_2Te_3 -Spacern

Das im vorherigen Kapitel auf Eignung geprüfte Ätzverfahren wird im Folgenden zur lithographieunabhängigen Strukturierung von Bi_2Te_3 verwendet. Die resultierenden eindimensionalen Bi_2Te_3 -Strukturen werden im Folgenden als Spacer bezeichnet. Der in dieser Arbeit verwendete Prozessablauf ähnelt den ersten Schritten des sogenannten positive self-aligned double patterning [163, pp. 245-249] [164, pp. 31-32] bzw. dem am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme verwendeten Depositions- und Rückätzverfahren zur Maskierung von Aktivgebieten in der MOS (Metal Oxide Semiconductor)-Technologie [165, pp. 26-33] [166, pp. 49-53]. Die Variation besteht neben der Wahl des thermoelektrischen Materials Bi_2Te_3 anstelle von Siliziumdioxid oder -nitrid als Spacer-Material ebenfalls in der Verwendung der entstehenden Spacer als potenzielles Thermobein des TEG.

Der Prozessablauf beginnt mit einer Oxid-Abscheidung mithilfe der PECVD-Anlage *Oxford PlasmaLab 80Plus* auf einer Silizium-Probe (s. Abbildung 17 a). Mit den zugehörigen Prozessparametern aus Tabelle 12 ergibt sich bei einer Prozesszeit von 10 Minuten und 26 Sekunden eine Schichtstärke von 890 nm. Dabei werden die chemischen Verbindungen Silan (SiH_4) und Distickstoffmonoxid (N_2O) durch thermische Energie und eine Hochfrequenz-Gasendladung zur Pyrolyse angeregt. Die so entstehenden flüchtigen Komponenten werden bei 350°C auf der Siliziumoberfläche adsorbiert und bilden die nichtflüchtige Silizium-Sauerstoff-Verbindung SiO_2 . Die zusätzlich entstehenden flüchtigen Komponenten Wasserstoff (H_2) und Stickstoff (N_2) werden über ein Vakuumssystem abgepumpt. Die Oxidschicht dient zum einem als elektrische Isolierung zum Substrat und zum anderen als Hilfsschicht zur im Folgenden erläuterten Spacer-Strukturierung. [140, p. 107] [146, pp. 32-33] [167, p. 298]

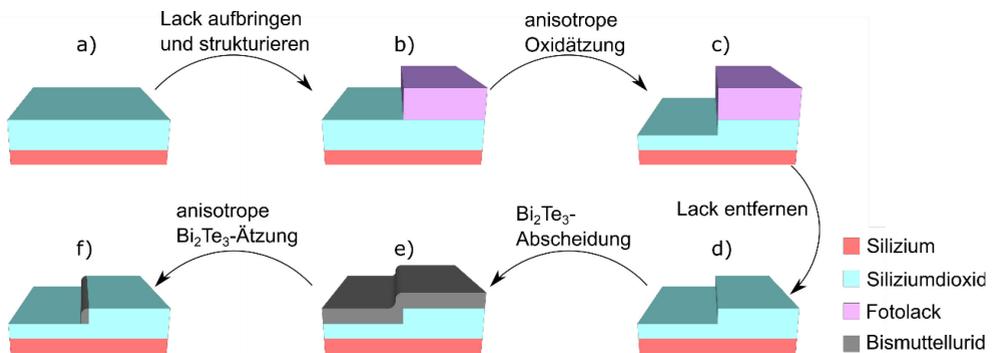


Abbildung 17: Depositions- und Rückätzverfahren zur Erzeugung von Spacer-Strukturen, eigene Darstellung nach [39]

Tabelle 12: Prozessparameter für die Deposition von Siliziumdioxid in der Oxford PlasmaLab 80Plus

Druck	Temperatur	Gasfluss	Leistung (HF/LF)	Reaktionsgleichung
1,33 mbar	350°C	400 sccm 2% SiH ₄ in Ar 710 sccm N ₂ O	150 W/0 W	SiH ₄ + 2N ₂ O → SiO ₂ + 2H ₂ + 2N ₂ [149, p. 230]

Die partielle Maskierung der planaren Siliziumdioxid-Hilfsschicht (s. Abbildung 17 b) erfolgt durch die in Tabelle 13 aufgelisteten sieben Schritte der Fototechnik. Für die weitere Prozessierung ist eine anisotrope Übertragung der Maskierung in die Hilfsschicht notwendig, weshalb für dieses Lithographieverfahren der hochauflösende Resist AZ MIR 701 [168] ausgewählt wird. Dieser zeichnet sich durch geringe Abschattungseffekte aus, da er im Vergleich zum im vorherigen Kapitel verwendeten AZ 5214 E eine geringere Schichtdicke von 770 nm sowie nahezu senkrechte Lackflanken besitzt [168].

Tabelle 13: Prozessparameter zum Lithographieprozess mit dem Positivlack AZ MIR 701 [140, p. 33] [162, p. 16]

Schritt des Lithographieprozesses	Durchführung
1. Dehydrierung der Waferoberfläche	30 min im Ofen bei 120°C
2. Aufdampfen von HMDS zur Haftvermittlung	5 min Auftragen von HMDS 5 min mit Stickstoff spülen
3. Aufschleudern des Fotoresists	Auftragen des Positiv-Fotoresists AZ MIR 701 im Belackungssystem SPS Polos Spincoater für 30 s bei 3500 Umdrehungen/min
4. Reduktion der Lösemittelkonzentration durch Softbake	50 s bei 100°C auf der Heizplatte
5. Belichtung des Fotoresists	Vakuumkontaktbelichtung für 25 s
6. Entwicklung des Fotoresists	Entwicklung der Lackstruktur in einer Lösung aus AZ-Developer und deionisiertem Wasser im Verhältnis 2:1. Die Entwicklung wird nach 50 s mit deionisiertem Wasser gestoppt.
7. Hardbake	60 min im Ofen bei 120°C

Für eine anisotrope Strukturübertragung wird das reaktive Ionenätzen mit den Parametern aus Tabelle 14 genutzt. Das verwendete Trifluormethan (CHF₃) eignet sich als Fluor-Kohlenstoffverbindung grundlegend zur Oxidstrukturierung, neigt jedoch aufgrund des Kohlenstoffanteils zur Polymerbildung auf der Oberfläche. Die Zugabe von Wasserstoff erhöht die Selektivität zu Silizium, verursacht aber bei einer zu hohen Konzentration eine weitere Verstärkung der Polymerisation. Der physikalische Ätzabtrag der Argonionen verhindert eine Polymerbildung an waagerechten Oberflächen. Die Passivierung der senkrechten Kanten durch das Polymer resultiert schließlich in einer Erhöhung der Anisotropie. [140, pp. 68-69] [169, p. 441]

Um eine elektrische Isolierung zwischen Substrat und dem anschließend abgeschiedenen Bi_2Te_3 zu gewährleisten, wird eine Prozesszeit von 10 Minuten und 45 Sekunden gewählt, sodass eine Oxidschicht von 380 nm bestehen bleibt (s. Abbildung 17 c).

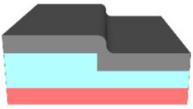
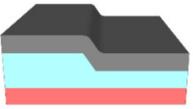
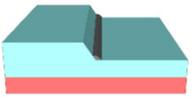
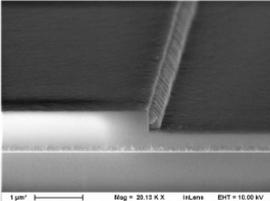
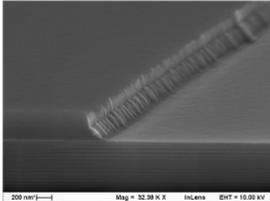
Tabelle 14: Prozessparameter zur Strukturierung von SiO_2 mithilfe des reaktiven Ionenätzens in der Oxford PlasmaLab Dual80

Druck	Temperatur	Gasfluss	Leistung	Biasspannung
$4 \cdot 10^{-2}$ mbar	20°C	23,99 sccm Ar 26,45 sccm CHF_3	225 W	410 V

Die anschließende Entfernung des Fotoresists erfolgt in einem Ultraschallbad unter Verwendung von Aceton und Isopropanol (s. Abbildung 17 d). Die entstehende senkrechte Oxidkante definiert den Bereich, in dem sich die Spacer-Strukturen ausbilden. Die anschließende Deposition der 220 nm starken Bi_2Te_3 -Schicht erfolgt mit den Prozessparametern aus Tabelle 5 und einer Prozessdauer von 33 Minuten (s. Abbildung 17 e). Durch den abschließenden Rückätzschritt, gemäß der Parameter aus Tabelle 10, wird das Bi_2Te_3 anisotrop entfernt. Dabei ist zu beachten, dass die Schichtstärke senkrecht zur Oberfläche an der vertikalen Oxidkante deutlich größer ist als auf den horizontalen Flächen. Darauf basierend wird die Prozesszeit so gewählt, dass das Bi_2Te_3 nur von den horizontalen Flächen vollständig entfernt wird. Das an den vertikalen Flächen verbleibende Bi_2Te_3 (s. Abbildung 17 f) wird als Spacer bezeichnet. Die Spacer-Breite wird durch die Multiplikation aus Bi_2Te_3 -Schichtstärke und Konformität der Abscheidung bestimmt. Die Höhe des Spacers ergibt sich wiederum aus der Tiefe der Ätzung in die Hilfschicht. Dementsprechend ist eine nanoskalige Dimensionierung beider Abmessungen ohne einen kostenintensiven Lithographieprozess oder eine Änderung des Maskendesigns möglich.

Nach der Beschreibung des Prozessablaufes wird die oben erwähnte Notwendigkeit der senkrechten Kante der Oxid-Hilfsstruktur zur Spacer-Erzeugung aufgezeigt. In Tabelle 15 ist der Prozessablauf mit einer senkrechten und einer nicht senkrechten Oxidkante gegenübergestellt. In der linken Spalte wird der ideale Prozessablauf vor und nach dem Rückätzschritt sowie eine REM-Aufnahme der erzeugten Spacer gezeigt. Die rechte Spalte hingegen veranschaulicht die Problematik bei einer ungenügend anisotropen Strukturierung der Oxid-Hilfsschicht. Das Fehlen der senkrechten Oxidkante bewirkt eine annähernd konstante Bi_2Te_3 -Schichtstärke senkrecht zur Scheibenoberfläche. Somit folgt mit dem anisotropen Rückätzschritt eine nahezu vollständige Entfernung des thermoelektrischen Materials.

Tabelle 15: Gegenüberstellung der Spacer-Erzeugung mit einer senkrechten und einer nicht senkrechten Oxidkante, unten links [170], unten rechts [39]

	senkrechte Oxidkante	nicht senkrechte Oxidkante
vor dem Rückätzschritt		
nach dem Rückätzschritt		
REM-Aufnahme		

3.2.1 Skalierung

Ein großer Vorteil des Depositions- und Rückätzverfahrens ist die einfache Variation der Spacer-Abmessungen. Sowohl die Höhe als auch die Breite der Spacer lassen sich unabhängig von Lithographieprozess und Masken-Design ändern, was eine enorme Variabilität in der Spacer-Herstellung gewährleistet. Wie bereits in Kapitel 3.2 erläutert, wird die Spacer-Höhe durch die Ätztiefe in die Hilfsschicht und die Spacer-Breite durch das Produkt aus Bi_2Te_3 -Schichtstärke und Konformität der Abscheidung definiert.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 18 verdeutlichen die Vielfältigkeit des Prozesses: Unter Verwendung der in Kapitel 3.2 angegebenen Parameter entstehen Spacer mit Breiten von ~ 200 nm und Höhen von ~ 400 nm (s. Abbildung 18 a). Durch eine verkürzte Prozesszeit bei der Strukturierung der Siliziumdioxid-Hilfsschicht (1,5 min), einer verringerten Bi_2Te_3 -Depositionszeit (10 min) und einer angepassten Rückätzzeit (50 s) lassen sich Spacer mit Abmessungen im Sub-100 nm Bereich erzeugen (s. Abbildung 18 b). Mithilfe einer verlängerten Ätzzeit der Hilfsschicht (12 min) und einer geringeren Bi_2Te_3 -Abscheidung lassen sich wiederum hohe und schmale Spacer, wie in Abbildung 18 c) gezeigt, generieren. Insgesamt besitzen die Spacer Maße bei denen, gemäß Kapitel 2.2.2, eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften zu erwarten ist.

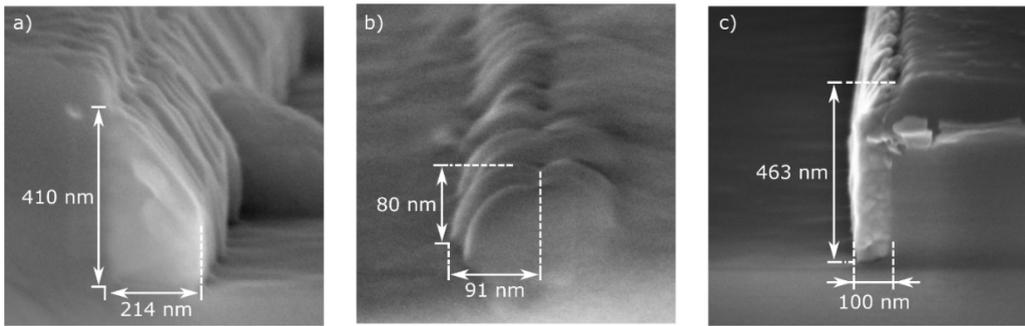


Abbildung 18: Spacer-Strukturen verschiedener Abmessungen

a) n - Bi_2Te_3 -Spacer, Herstellung mit Parametern aus Kapitel 3.2,

b) n - Bi_2Te_3 -Spacer, Herstellung mit verkürzter Ätzeit der Hilfsschicht und geringerer Bi_2Te_3 -Abscheidung,

c) p - Bi_2Te_3 -Spacer, Herstellung mit erhöhter Ätzeit der Hilfsschicht und geringerer Bi_2Te_3 -Abscheidung

Am stabilsten stellen sich die Spacer heraus, die in Form und Abmessungen der in Abbildung 18 a gezeigten Struktur entsprechen [171]. Folglich werden für die elektrische Charakterisierung (Kapitel 3.2.2), die Untersuchung des Einflusses von Temperschritten (Kapitel 3.2.3) sowie die FEM-Simulation thermoelektrischer Generatoren (Kapitel 4) Spacer dieser Form und Abmessung verwendet.

Die Frage, ob sich das Depositions- und Rückätzverfahren für Strukturen mit geringeren Abmessungen und somit einer weiteren Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften eignet, beantworten die bisherigen Anwendungen der Spacer in der Planartechnologie. Als Teil des self-aligned double patterning (auch als spacer mask patterning, frequency doubling oder pitch-halving bekannt [172]), werden Spacer für die Gate-Längen-Definition von MOSFETs [173] [174] oder die Herstellung der charakteristischen Finnen des FinFETs [175] verwendet. Dabei bestehen die Spacer zumeist aus einem Dielektrikum [172] [174] [175] [176] und können Abmessungen bis in den Sub-30 nm- [172] [174] [176] oder Sub-10 nm-Bereich [175] aufweisen. Aufgrund der für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Technologie ist die Spacer-Herstellung in diesen Größenordnungen nicht möglich. Hierbei ist besonders das Fehlen eines moderneren Plasmaätzers mit der benötigten Endpunktdetektion [173] zu erwähnen. Ungeachtet dessen verdeutlichen die oben aufgeführten Anwendungen das Potential des Depositions- und Rückätzverfahrens zur weiteren Verkleinerung der in Abbildung 18 gezeigten Spacer.

3.2.2 Elektrische Charakterisierung

Mithilfe einer weiteren Fototechnik wird das Depositions- und Rückätzverfahren dahingehend erweitert, dass eine Überprüfung auf Intaktheit der Spacer durch eine elektrische Messung ermöglicht wird. Des Weiteren erlaubt die elektrische Messung die Bestimmung der Konduktivität der Bi_2Te_3 -Spacer. Die Grundvoraussetzung hierfür ist eine Kontaktierung der Messnadeln mit den dünnen Spacern, weshalb diese um zwei Kontaktpads ergänzt werden.

Aus diesem Grund werden nach der Bi_2Te_3 -Abscheidung (s. Abbildung 17 e bzw. Abbildung 19 a) mit einer weiteren Fototechnik zwei Eckpunkte der Hilfsstruktur, wie in Abbildung 19 b dargestellt, maskiert. Mit dem abschließenden anisotropen Rückätzschritt gemäß Tabelle 10 bilden sich neben den Spacern (unmaskiert) ebenfalls die Kontaktpads (maskiert) aus. Mithilfe eines Ultraschallbades unter Verwendung von Aceton und Isopropanol wird der Lack entfernt, sodass die in Abbildung 19 c dargestellte Struktur entsteht.

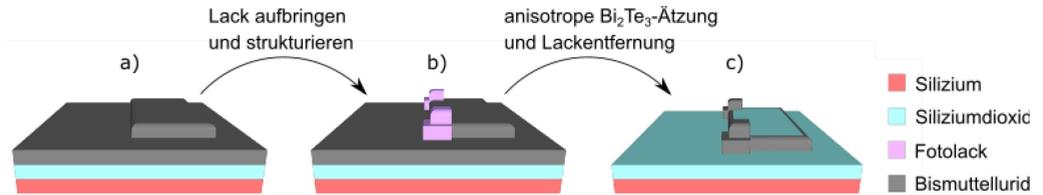


Abbildung 19: Erweiterung des Depositions- und Rückätzverfahrens um Kontaktpads zur elektrischen Vermessung, eigene Darstellung nach [39] [179]

Die Abmessungen der strukturierten Oxidschicht betragen $1640\ \mu\text{m}$ in der Breite und $1290\ \mu\text{m}$ in der Länge, wobei die quadratischen Kontaktpads eine Kantenlänge von $200\ \mu\text{m}$ besitzen. Die Draufsicht in Abbildung 20 a veranschaulicht die Überlappung der Kontaktflächen mit den ein-dimensionalen Bi_2Te_3 -Strukturen, wodurch zwei elektrisch parallel verlaufende Spacer mit einer Länge von $L_{S1} = 4020\ \mu\text{m}$ und $L_{S2} = 1240\ \mu\text{m}$ entstehen.

Zur Berechnung der Konduktivität der Strukturen fehlt neben der Aufnahme der U-I-Charakteristik die Querschnittsfläche der Spacer. Diese wird, wie die REM-Aufnahme in Abbildung 20 b zeigt, durch ein Rechteck und ein Dreieck mit den zugehörigen Abmessungen approximiert.

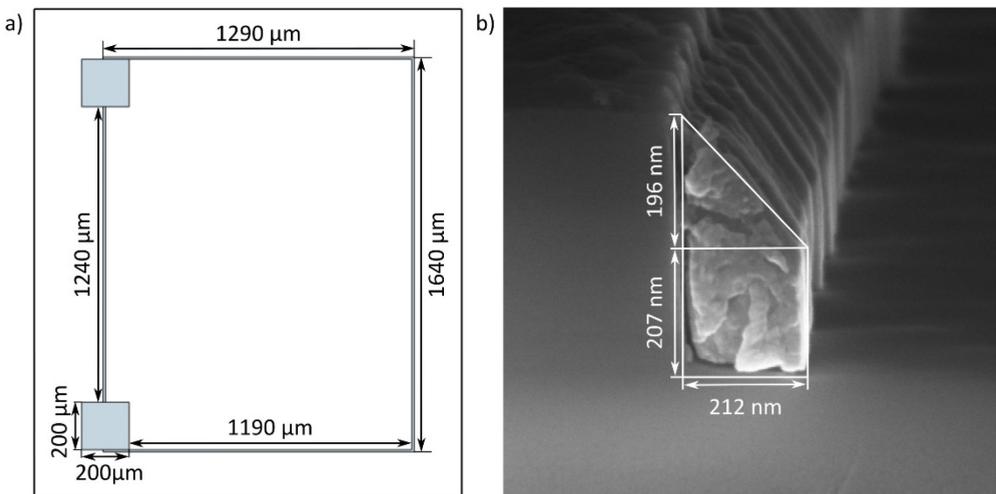


Abbildung 20: a) Draufsicht der Struktur mit Spacern und Kontaktpads sowie den zugehörigen Abmessungen, eigene Darstellung nach [39] [179], b) REM-Aufnahme zur Approximation der Querschnittsfläche mit einem Recht- und einem Dreieck, eigene Darstellung nach [39] [179]

Die elektrische Messung der Spacer wird im Spitzenmessplatz *Karl Suess SOM 4* unter Verwendung eines Parameter Analyzers *Agilent 4156C* durchgeführt. Hierfür wird über die mit den Messnadeln verbunden Kontaktpads sowohl eine Spannung zwischen minus und plus zehn Volt eingepreßt als auch simultan der herrschende Stromfluss gemessen. Auf jeder der Proben befinden sich dabei zwei zu vermessende Strukturen. Die in Abbildung 21 a und b dargestellten U-I-Diagramme zeigen ein ohmsches Verhalten, woraus sich schließen lässt, dass die Spacer unbeschädigt sind. Die Variation in der Steigung der Kennlinien ist mit Schwankungen der Prozessparameter während der Herstellung zu begründen. Speziell beim Rückätzschritt des Bismuttellurides führen leichte Parameterschwankungen bereits zu Beschädigungen der Spacer, welche zu einem erhöhten Widerstandswert führen.

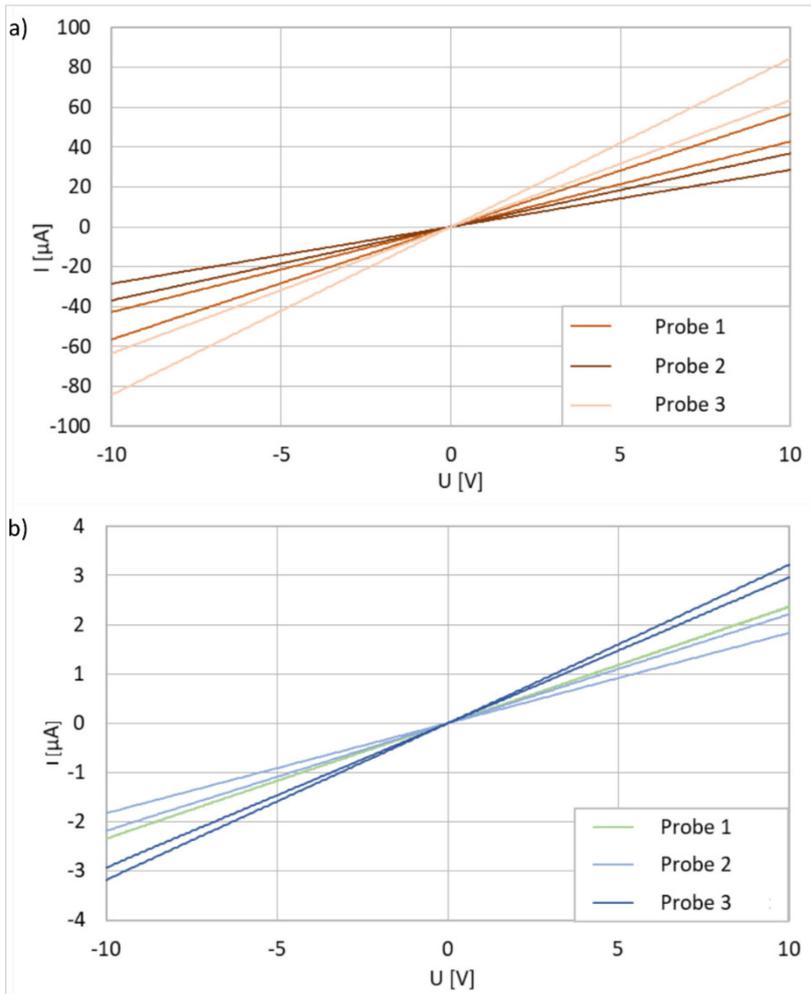


Abbildung 21: U-I-Diagramme a) der n-dotierten und b) p-dotierten Bismuttellurid Spacer, eigene Darstellung nach [39]

Als Grundlage zur Berechnung der Konduktivität der Spacer wird die bekannte Gleichung für den Ersatzwiderstand R_{ges} zweier parallel geschalteter Widerstände R_{S1} und R_{S2} verwendet, es gilt [177, p. 120]

$$R_{ges} = \frac{1}{\frac{1}{R_{S1}} + \frac{1}{R_{S2}}} \quad (27)$$

Wird in grober Näherung von einer homogenen Stromverteilung innerhalb des Spacers ausgegangen, so wird der Widerstand eines Spacers R_S

$$R_S = \frac{L_S}{A_S \cdot \sigma} \quad (28)$$

über den Quotienten aus der Spacerlänge L_S und dem Produkt aus Querschnittfläche A_S und Konduktivität des Spacers σ beschrieben. [178, p. 26] Durch einsetzen der Gleichung (28) in (27) sowie einfache Äquivalenzumformungen ergibt sich die Konduktivität schließlich zu:

$$\sigma = \frac{1}{\frac{R_{ges}}{A_S} + \frac{A_S}{L_{S1} + L_{S2}}} \quad (29)$$

Unter Verwendung von Gleichung (29) mit den Längen $L_{S1} = 1240 \mu\text{m}$, $L_{S2} = 4020 \mu\text{m}$ und einer durchschnittlichen Querschnittsfläche von $A_S = 62313,5 \text{ nm}^2$ sowie den aus Abbildung 21 a und b gewonnenen Widerstandswerten wird schließlich die elektrische Konduktivität der Spacer ermittelt. Hierbei wird aufgrund der hohen Aspektverhältnisse der Spacer und den damit verbundenen großen Widerstandswerten der Kontaktwiderstand zum Messequipment vernachlässigt. Die in Tabelle 16 aufgelisteten Mittelwerte ergeben sich durch sechs Messungen auf jeweils drei Proben. Es wird deutlich, dass die elektrische Leitfähigkeit des n-dotierten Bismutellurides um den Faktor 20 größer ist als die der p-dotierten Proben. Da die elektrische Leitfähigkeit der n- und p-dotierten Spacer im Bereich der am Lehrstuhl IMS verwendeten Targetmaterialien liegt (s. Tabelle 16), nimmt das Depositions- und Rückätzverfahren keinen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials.

Tabelle 16: Elektrische Konduktivität der Spacer, des Targetmaterials sowie weiterer vergleichender Quellen

	p-Bi₂Te₃ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	n-Bi₂Te₃ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]
Spacer-Strukturen [39] [179]	$3,78 \cdot 10^3$	$79,23 \cdot 10^3$
Targetmaterial [170] [179]	$3,72 \cdot 10^3$	$110,00 \cdot 10^3$
H. J. Goldsmid [75]	$140,00 \cdot 10^3$	$165,50 \cdot 10^3$
G. J. Snyder [180]	$107,87 \cdot 10^3$	$42,02 \cdot 10^3$
D. Bourgault [181]	$0,22 \cdot 10^3 - 0,27 \cdot 10^3$	$1,45 \cdot 10^3 - 41,67 \cdot 10^3$

Ein Vergleich der gemessenen mit den in der Fachliteratur angegebenen Konduktivitäten zeigt, dass die Konduktivität des n-dotierte Bismutellurides in einer den Literaturwerten entsprechenden Größenordnung liegt (s. Tabelle 16). Das p-dotierte Material hingegen fällt gegenüber den meisten Literaturwerten ab. Um das volle Potential der verwendeten Materialien zu nutzen, wird im Kapitel 3.2.3 der Einfluss von Tempersritten auf die elektrischen Eigenschaften des Bismutellurides analysiert.

3.2.3 Einfluss von Tempersritten

Da eine hohe Konduktivität zu den Grundvoraussetzungen eines guten thermoelektrischen Materials gehört (s. Gleichung (20)), wird im Folgenden der Einfluss eines Temperschnittes auf die elektrischen Eigenschaften der Spacer untersucht. Hierzu werden die Spacer-Strukturen bei 200°C für 2 h im Ofen *Nabertherm L 15/13/P 320* ausgeheizt. Nach einer Konduktivitätsmessung der Spacer wird eine Temperung bei 225°C durchgeführt und die Messung anschließend wiederholt. Die in Abbildung 22 gezeigte Kastengrafiken (engl. Boxplot) basieren auf 33 Messungen und veranschaulichen die Veränderung der Konduktivitäten: Der Kasten markiert den Bereich zwischen dem ersten und dem dritten Quartil der Messreihe. Der waagerechte Strich innerhalb des Kastens markiert den Median, das Kreuz \times kennzeichnet den Mittelwert und der untere bzw. obere Whisker markieren den Minimal- bzw. Maximalwert. Das p-dotierte Material in Abbildung 22 a weist nach der ersten Temperung eine um den Faktor 3 größere Konduktivität auf ($11,38 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), welche jedoch nachdem zweitem Temperschnitt auf das 1,3-fache des Ausgangswertes zurückfällt. Im Gegensatz zum p-dotierten Material, welches ein starkes Maximum ausprägt, wird die Leitfähigkeit des n-dotierten Materials nach beiden Temperungen reduziert (s. Abbildung 22 b). Dabei sinkt die Konduktivität nach der zweiten Temperung auf 29,5% des ursprünglichen Wertes ab.

Sowohl für die Steigerung als auch für die Reduktion der Konduktivität infolge einer Temperung finden sich Erklärungen in der Literatur. Einerseits ist die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund eines Annealing-Schrittes mit einer Rekristallisation in Form von vermehrtem Kornwachstum [40] [136] sowie einer Reduktion der Defektstellen [40] [136] [182] zu begründen. Die damit einhergehende Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit hat gemäß Gleichung (21) einen proportionalen Zusammenhang zur Konduktivität [40]. Eine weitere Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit entsteht beim Sublimieren von Tellur-Atomen, die nicht an Bismut-Atome gebunden sind [183]. Das Ausdampfen dieser Defektstellen bewirkt demnach eine Reduzierung der Streuzentren und führt ebenfalls zu einer erhöhten Konduktivität [183].

Andererseits verringert sich die Ladungsträgerdichte aufgrund der Kristallisation und der damit einhergehenden Reduzierung der Fehlstellen und Korngrenzen. Durch den proportionalen Zusammenhang der Ladungsträgerdichte zur elektrischen Leitfähigkeit gemäß Gleichung (21) ist demnach eine Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund einer Temperung zu erklären. [184] [185] Als zusätzliche Ursache für eine sinkende elektrische Leitfähigkeit nach einem Temperschnitt ist ein thermischer Schock aufgrund verschiedener thermischer Ausdehnungskoeffizienten anzuführen [122].

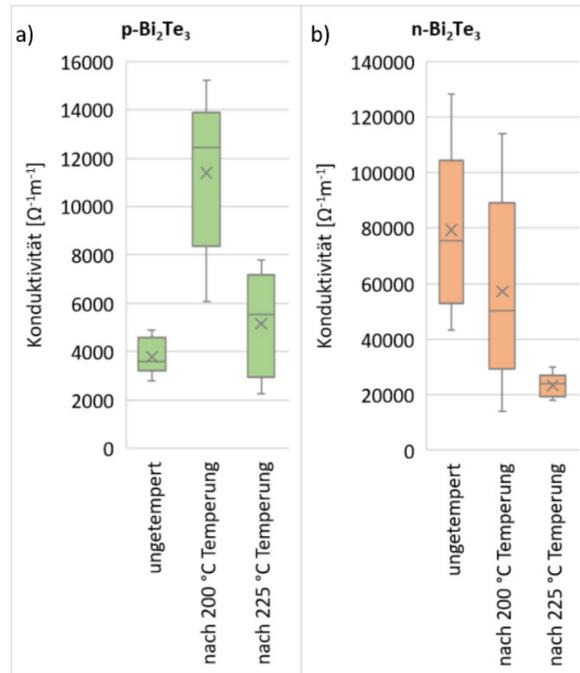


Abbildung 22: Einfluss von Tempersritten auf die Konduktivität der n- und p-dotierten Spacer

Des Weiteren hängt der Einfluss einer Temperung auf die Konduktivität von Bi₂Te₃ sowohl von der Dotierungsmenge [184] [186] als auch vom dem Bi/Te-Verhältnis [187] ab. Zusätzlich berichten O. Yamashita und S. Sugihara [188], dass eine Temperung abhängig vom Dotierungstyp zu einer Steigerung oder Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit führen kann [188]. Da in dieser Arbeit die beiden Dotierungstypen ebenfalls gegensätzlich auf die Temperung reagieren, ist davon auszugehen, dass für das n- und das p-dotierte Bi₂Te₃ unterschiedliche physikalische bzw. chemische Phänomene dominieren. In diesem Kontext sind die verschiedenen Schmelzpunkte der beiden Dotierstoffe Antimon und Selen zu erwähnen. Selen hat mit einer Schmelztemperatur von 221°C [189, p. 87] das größere Potential einen Einfluss auf das n-Bi₂Te₃ zu nehmen als Antimon mit 631°C [190, p. C35] auf das p-Bi₂Te₃. Zur Überprüfung dieser Theorie werden 250 - 300 nm Bismutellurid-Schichten auf Silizium aufgetragen und unter einer N₂-Atmosphäre bei 150°C, 200°C und 250°C getempert. Tabelle 17 fasst die Ergebnisse einer EDX-Analyse der Proben zusammen: Es werden keine signifikanten Veränderungen der Atomverhältnisse durch den Temperschnitt festgestellt, sodass ein Ausdampfen des Bismuts oder Tellurs bzw. des Selen oder Antimons ausgeschlossen wird.

Tabelle 17: EDX-Analyse der getemperten Bi_2Te_3 -Schichten, Atomverhältnis in % [179]

	Temperatur	Te	Bi	Se	Sb
p-dotiertes Bi_2Te_3	ungetempert	58,12	12,10	-	29,78
	150°C	58,27	11,46	-	30,26
	200°C	57,57	12,05	-	30,39
	250°C	57,66	11,64	-	30,70
n-dotiertes Bi_2Te_3	ungetempert	55,63	43,50	0,88	-
	150°C	56,21	42,37	1,43	-
	200°C	54,97	41,38	3,65	-
	250°C	55,09	41,98	2,93	-

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 23 werden hinsichtlich struktureller Veränderungen der Schichten analysiert. Der Vergleich der Bruchkanten des ungetemperten und des bei 200°C getemperten n- Bi_2Te_3 in Abbildung 23 a und b verdeutlicht eine Zunahme der Kristallinität für das getemperte Material. Dies kann, wie oben beschrieben, zu einer Abnahme der Ladungsträgerdichte führen und stellt eine Erklärung für die Abnahme der Leitfähigkeit des n-dotierten Bi_2Te_3 dar. Obwohl die REM-Aufnahmen der Bi_2Te_3 -Schichten keine Hinweise auf einen thermischen Schock, z.B. in Form von Rissen zeigen, ist dies für die Spacer nicht auszuschließen. So berichten Chen et al. [122], dass das Annealing eine Reduktion der Leitfähigkeit durch einen thermischen Schock ausschließlich für eindimensionale Bi_2Te_3 -Nanodrähte hervorruft. Das Annealing von 2D- Bi_2Te_3 -Schichten bewirkt hingegen eine Steigerung der Leitfähigkeit [122]. Die REM-Aufnahmen des p-dotierten Bi_2Te_3 in Abbildung 23 c und d zeigen leicht ausgeprägtere Korngrenzen nach dem Temperschritt. Das stärker ausgeprägte Kornwachstum könnte der Grund für eine Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit sein und dient als Erklärung für die gemessene Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit.

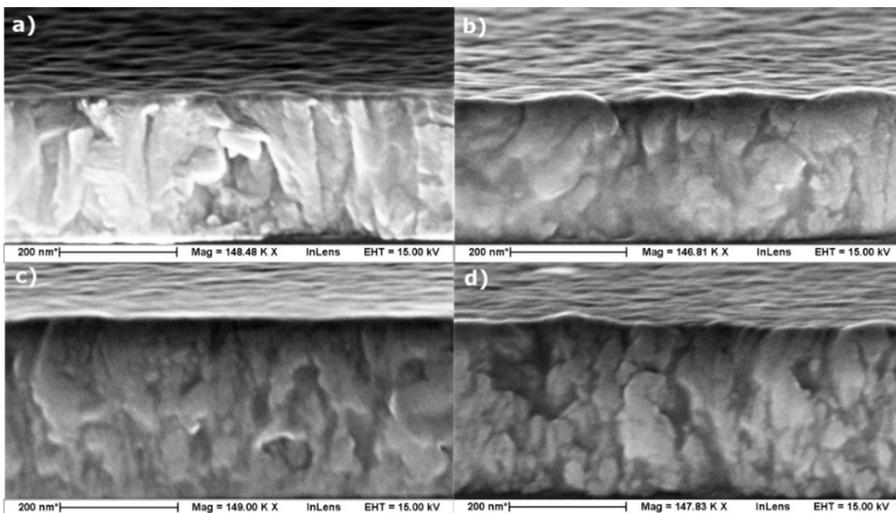


Abbildung 23: REM-Aufnahme in einem 85° Winkel für a) ungetempertes n- Bi_2Te_3 [179], b) n- Bi_2Te_3 nach 200°C Temperung [179], c) ungetempertes p- Bi_2Te_3 [179], d) p- Bi_2Te_3 nach 200°C Temperung

Eine weitere Prozessreihe zur Spacer-Herstellung mit leicht modifizierten Herstellungsparametern in Form einer drei Minuten kürzeren Bi_2Te_3 -Abscheidung und einer daraus resultierenden Spacer-Weite von 170 nm (vermessen am Rasterelektronenmikroskop) wird zur Verifizierung der oben gezeigten Ergebnisse durchgeführt. Hierbei findet der Annealing-Schritt in einer reduzierenden Atmosphäre (N_2) statt. Sowohl das n- als auch das p-dotierte Material zeigen denselben Effekt auf die beiden Temperungen: N-dotiertes Bi_2Te_3 verringert seine Konduktivität durch das Annealing, wohingegen das p-dotierte Material ein lokales Maximum nach der ersten Temperung aufweist [171]. Bei einigen Proben entsteht durch den Annealing-Schritt jedoch eine Veränderung der U-I-Charakteristik von einem idealen linearen Verhalten zu einer im niedrigen Spannungsbereich deutlich abgeflachten Kennlinie. Diese, an eine U-I-Charakteristik eines Varistors (voltage-dependent Resistor) erinnernde Kennlinie, tritt vereinzelt sowohl bei p- als auch bei n-dotierten Materialien auf (s. Abbildung 24 a und b). Vor allem beim n-dotiertem Material wird deutlich, dass die Varistor-Charakteristik mit steigender Annealing Temperatur weiter zunimmt.

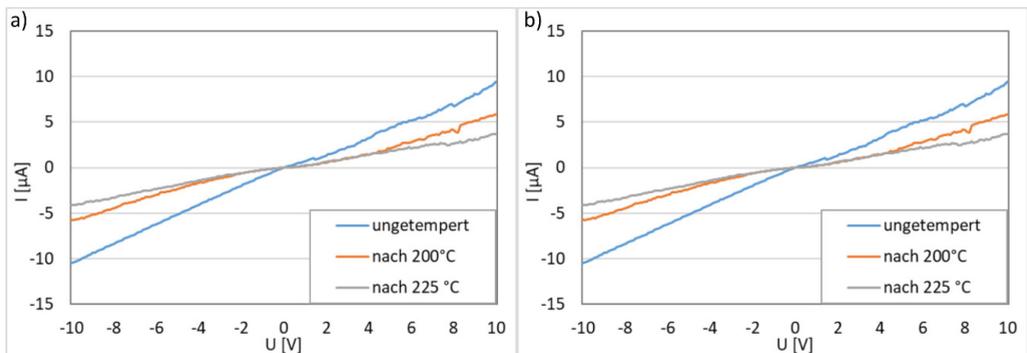


Abbildung 24: U-I-Charakteristik a) eines p-dotierten und b) eines n-dotierten Spacers vor und nach dem Annealing.

Varistoren basieren auf Zinkoxid- bzw. Siliziumcarbidkörnern und einem Bindemittel, wobei die typische Varistor-Charakteristik aufgrund der Berührungsstellen der Körner entsteht [191, p. 150]. Das nichtlineare Verhalten der Siliziumcarbid (SiC)-Varistoren wird sowohl durch zwischen den Körnern entstehende PN-Übergänge [192, p. 281] als auch durch dünne Oxidschichten erklärt [191, pp. 155-156]. Bei den Zinkoxid (ZnO)-Varistoren entstehen an den Oberflächen der Körner Fehlstellen, welche als Akzeptoren für oberflächennahe Elektronen dienen. Die daraus resultierende Ladungsverteilung wirkt wie zwei in Reihe verschaltete, aber gegensätzlich gepolte Schottky-Dioden. [191, pp. 151-152]

Demnach ist die Grenzfläche der einzelnen Kristallkörner zu betrachten, um die Ursache der Varistor-Charakteristik für Bismutellurid zu ermitteln. Dass eine starke Körnung besteht, beweisen die oben gezeigten REM-Aufnahmen. Insbesondere in Abbildung 20 b ist diese deutlich zu erkennen. Durch die Temperung entstehen zusätzlich mikrostrukturelle Veränderungen des Bismutellurides, die sich sowohl in einem vermehrten Kristallwachstum [193] [194] und einer Verbesserung der Kristallqualität [193] als auch in einer Änderung der Defektdichte [182] [194]

oder Wandlung der Fehlernatur von elektrisch inaktiv zu aktiv [194] äußern kann. Kommt es bei diesen strukturellen Änderungen an den Oberflächen der Kristallkörner zu unbesetzten Fehlstellen, so könnten diese, wie beim ZnO-Varistor, die Varistor-Charakteristik verursachen. Eine alternative Erklärung basiert darauf, dass der Temper-Schritt und die damit einhergehenden strukturellen Veränderungen und Temperaturspannungen bei den betroffenen Proben in einem thermischen Schock resultieren. Dies könnte zur Beschädigung der Spacer durch nanoskalige Unterbrechungen zwischen den einzelnen Kristallkörnern führen. Bei geringen Spannungen würden diese Unterbrechungen eine Reduktion der Leitfähigkeit zur Folge haben, wohingegen bei erhöhtem Potentialunterschied die Unterbrechung in Form eines Funkenstroms überbrückt würde.

Zum Abschluss dieses Abschnitts wird die Reaktion des Bismutellurides auf einen Annealing-Schritt in einer Sauerstoffatmosphäre im Barrel-Reaktor *IPC S2100* der Firma *Branson* untersucht. Dies prüft einerseits die Verwendung eines Lackveraschungsschrittes nach der Bi_2Te_3 -Abscheidung und andererseits die Reaktion des Materials auf die reaktionsfreudigen Sauerstoffradikale bei erhöhten Temperaturen. Die p- und n-dotierten Proben werden hierfür einem typischen 30-minütigen Lackveraschungsschritt ausgesetzt. Prozessbedingt ergibt sich ein Temperaturprofil wie in Tabelle 18 aufgeführt mit einer maximalen Temperatur von 188°C.

Tabelle 18: Temperaturprofil einer Resist-Entfernung im Barrel-Reaktor

Zeit	0 min	7,5 min	15 min	22,5 min	30 min
Temperatur	20°C	157°C	180°C	185°C	188°C

Bando et al. [195] zeigen in diesem Kontext ein auf Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen basierendes Oxidationsmodell für einkristallines p-dotiertes Bi_2Te_3 bei Raumtemperatur. Der langsame Oxidationsprozess resultiert in einer dünnen amorphen Oxidschicht. Die gemessene Schichtstärke beträgt nach 5700 h unter 3 nm. [195]

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 25 zeigen die Bruchkanten von 250 - 300 nm starken Bismutellurid-Schichten nach dem Lackveraschungsschritt. Zum besserem Vergleich mit den ungetemperten Proben sind in Abbildung 25 Teile der REM-Aufnahmen aus Abbildung 23 a und c eingebunden. Die strukturellen Veränderungen des Bismutellurides gegenüber dem ungetemperten Material sind deutlich zu erkennen. Die dunkle Färbung beim n- und p-dotierten Bi_2Te_3 weist auf eine Oxidation der gesamten Schicht hin. Insbesondere das n-dotierte Material zeigt eine Färbung von silber zu goldbraun sowie Haftungsprobleme zum unterliegenden Silizium. Demnach führt die hohe Temperatur in Kombination mit den reaktionsfreudigen Sauerstoffradikalen und der amorphen Struktur des verwendeten Bismutellurides zu einer deutlich gesteigerten Oxidationsrate im Vergleich zum Modell von Bando [195].

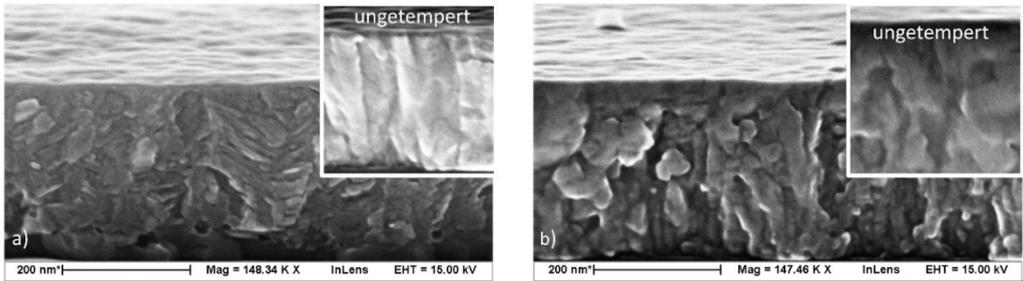


Abbildung 25: REM-Aufnahme nach der Lackveraschung: a) $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ [179], b) $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ [179]

Diese erhöhte Oxidationsrate äußert sich ebenfalls in der elektrischen Leitfähigkeit des Materials. Abbildung 26 zeigt die Konduktivität der Spacer nach dem Lackveraschungsschritt unter O_2 -Atmosphäre G_1 im Verhältnis zum Initialwert G_0 . Vergleichend wird der Einfluss auf die Leitfähigkeit des Bismutellurides bei demselben Temperaturprofil und unter N_2 -Atmosphäre dargestellt. Die Konduktivität der n- und p-Spacer wird durch den Veraschungsschritt stärker reduziert als durch einen Tempersschritt unter N_2 -Atmosphäre. Demnach ist die Abnahme der Konduktivität nicht ausschließlich mit dem Einfluss des Temperaturverlaufes zu begründen, sondern resultiert aus der Kombination aus erhöhter Temperatur und der Reaktion mit Sauerstoffradikalen. Die Leitfähigkeit des n- und p-dotierten Materials beträgt nach dem Veraschungsschritt im Durchschnitt weniger als 10 % des Ursprungswertes, weshalb eine Lackveraschung nach der Bismutellurid-Abscheidung unbedingt zu vermeiden ist.

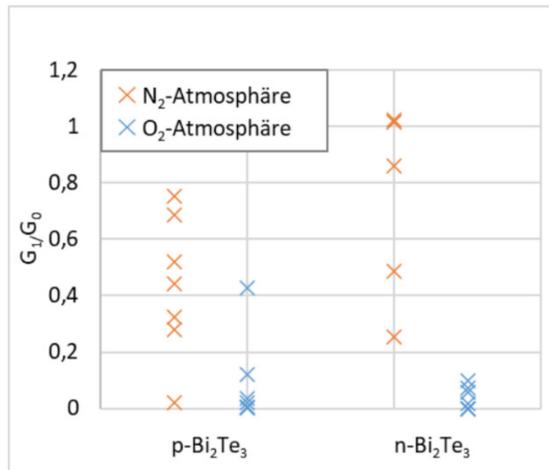


Abbildung 26: Einfluss eines Lackveraschungsschrittes unter O_2 -Atmosphäre und eines Temperschlittes bei N_2 -Atmosphäre auf die Leitfähigkeit von Bi_2Te_3 [179] [272]

3.3 Prozessierung thermoelektrischer Wandler

Zur Prozessierung thermoelektrischer Wandler wird der Prozessablauf so modifiziert, dass die Bismuttellurid-Spacer beider Dotierungstypen auf einem Substrat vorhanden sind. Darüber hinaus müssen die Spacer über Metallbrücken zu einer Mäanderstruktur verbunden werden. Abbildung 27 zeigt hierzu den schematischen Ablauf der Herstellung des Wandlers auf Basis des Depositions- und Rückätzverfahrens. Da an dieser Stelle ausschließlich die grundlegende Funktionalität des Prozessablaufes überprüft werden soll, wird aus Kostengründen auf eine speziell designte Chrom-Quarzglasmaske verzichtet und das Layout auf Basis einer Maske aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme aufgebaut. Der Prozessablauf wurde in Kooperation mit P. U. Lilienthal [196] im Rahmen einer Masterthesis realisiert.

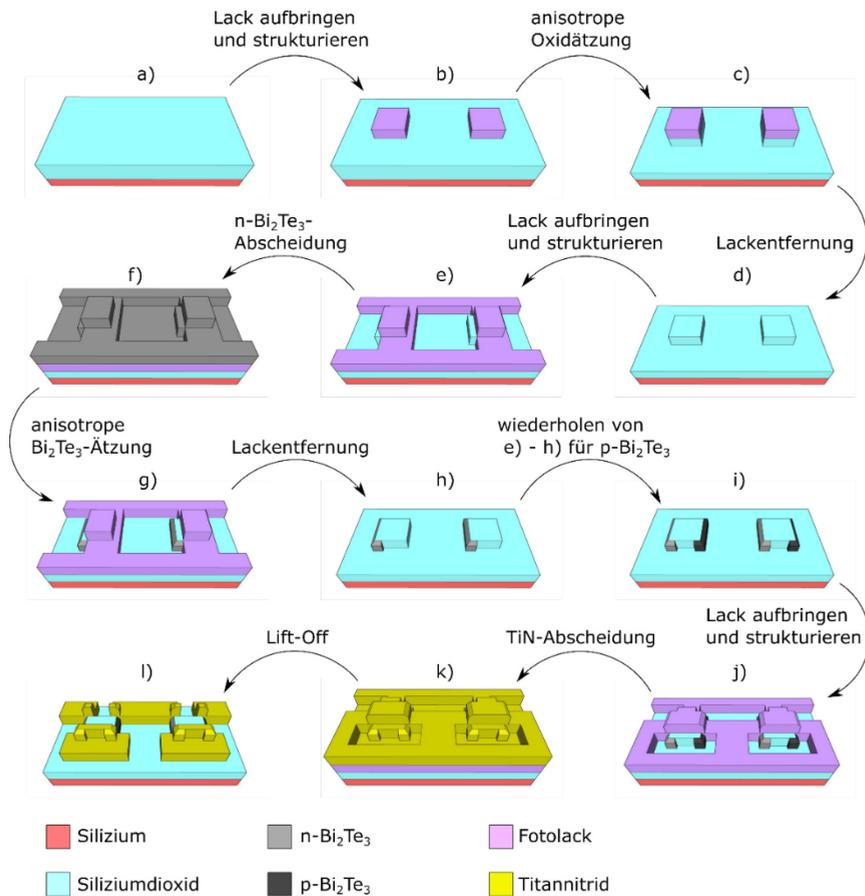


Abbildung 27: Prozessablauf zur Erstellung eines thermoelektrischen Wandlers mithilfe des Depositions- und Rückätzverfahrens, eigene Darstellung nach [170] [196]

Zu Beginn des Prozesses wird gemäß der Parameter aus Tabelle 12 eine 860 nm dicke PECVD-Oxidschicht auf die 2 cm × 2 cm großen Siliziumproben abgeschieden (s. Abbildung 27 a). Diese dient, wie beim einfachen Depositions- und Rückätzverfahren, sowohl als Hilfsschicht zur Spacergenerierung als auch zur elektrischen Isolierung zum Substrat. Zur Maskierung der Hilfsstrukturen wird der Fotolack *AZ MIR 701* aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften bezüglich Lackdicke und Kantensteilheit verwendet [168]. Die zugehörigen Prozessparameter sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die benutzte Chrom-Quarzglasmaske beinhaltet neun, in einem Array angeordnete, Quadrate mit einer Kantenlänge von 3,2 mm und einem Abstand von 5,5 mm (s. Anhang A, Abbildung 72). In Abbildung 27 b sind exemplarisch zwei der neun Quadrate abgebildet. Eine 10-minütige anisotrope reaktive Ionenätzung des Siliziumdioxides gemäß der Parameter aus Tabelle 14 resultiert in einer nahezu senkrechten Kante mit einer Stufenhöhe von etwa 340 nm (s. Abbildung 27 c). Um im Folgenden eine vollständige Lackentfernung zu gewährleisten, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, vor der Reinigung im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol eine halbstündige Lackveraschung im Barrel-Reaktor durchzuführen. Die resultierende strukturierte und gereinigte Oxidoberfläche ist in Abbildung 27 d skizziert.

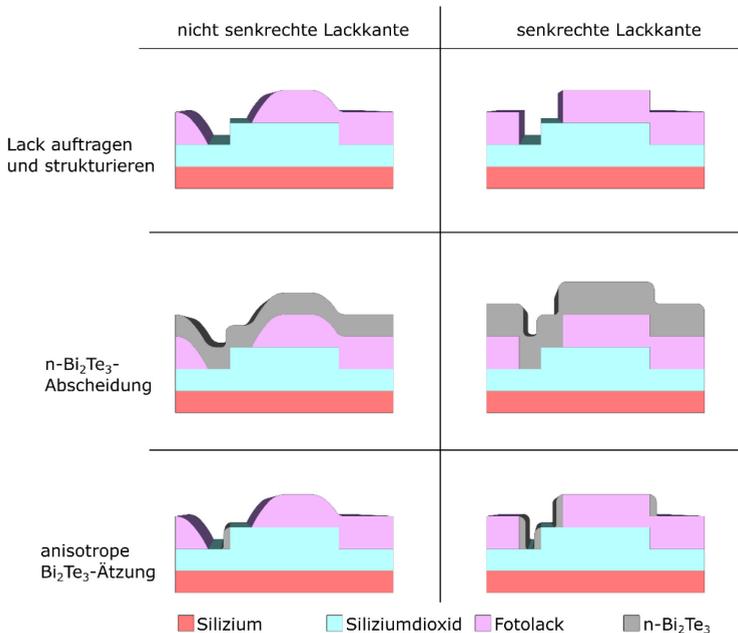
Im Anschluss werden die Bereiche der Hilfsschicht, in denen kein Spacer entstehen soll, mit dem Fotolack *AZ 5214 E* maskiert. Diese Maskierung begrenzt die Spacergenerierung auf eine der senkrechten Oxidkanten der Hilfsstruktur. Abbildung 27 e verdeutlicht diesen Prozessschritt, wobei die linken senkrechten Kanten der Oxidquader zur Spacer-Erzeugung ausgewählt werden. Die hierzu verwendete Folienmaske befindet sich im Anhang A in Abbildung 73-4. Nach der Deposition einer 220 nm starken n-Bi₂Te₃-Schicht gemäß der Parameter aus Tabelle 5 erfolgt der Rückätzschritt mithilfe des Ar-Prozesses (s. Abbildung 27 f und g). Für diesen Ätzschritt werden die in Tabelle 10 dokumentierten Parameter verwendet. Der Gasfluss wird aufgrund einer veränderten Vakuumtechnik auf 35 sccm reduziert.

Die rechte Spalte aus Tabelle 19 hebt die Problematik bei der Verwendung einer senkrechten Lackflanke bei der Maskierung der Hilfsstruktur hervor. Neben dem gewünschten Spacer an der linken senkrechten Oxidkante entstehen ebenfalls Spacer an allen senkrechten Lackkanten, was zu ungeplanten elektrischen Verbindungen führen würde. Da die Spacer nur an nahezu senkrechten Kanten entstehen, ist durch einen Lithographieschritt mit abgeflachten Lackflanken die unerwünschte Spacergenerierung vermeidbar (s. Tabelle 19, linke Spalte).

Basierend auf dem Lithographieprozess des Fotoresists *AZ 5214 E* und den zugehörigen Prozessparametern aus Tabelle 11 werden zwei verschiedene Modifikationen mit dem Ziel der Generierung von abgeflachten Lackkanten untersucht. Die erste Möglichkeit beruht auf einem Reflow des Fotolacks durch einen Hardbake auf der Hotplate mit einer erhöhten Temperatur von 130°C für 80 s [196]. Diese Temperatur ist gemäß Herstellerangaben [197, p. 64] die untere Grenze für einen Reflow, sollte aber aufgrund der nachfolgenden Lackentfernung mit Aceton nicht überschritten werden. Eine weitere Steigerung der Temperatur würde zu einer starken Vernetzung des Lacks führen, was die Verwendung eines aggressiveren Removers oder eines reaktiven Sauerstoffplasmas im Barrel-Reaktor zur Lackentfernung notwendig machen würde [198, p. 13]. Wie im vorherigen Kapitel 3.2.3 erläutert resultiert ein Lackveraschungsschritt im

Barrel-Reaktor in einer Oxidation des Bi_2Te_3 und einer drastischen Senkung der elektrischen Leitfähigkeit. Um diese Problematik zu vermeiden wird daher auf eine Hardbake-Temperatur von über 130°C verzichtet. Aufgrund der weniger transparenten Folienmaske wird die Belichtungszeit auf 25 Sekunden festgelegt. Zusätzlich wird die Lithographie als Proximitybelichtung durchgeführt. Die damit einhergehenden stärkeren Beugungseffekte [140, pp. 40-41] verursachen einen flacheren Intensitätsverlauf (Hell-Dunkel-Übergang) [142, pp. 140-141] und schließlich flachere Lackflanken. Die REM-Aufnahme in Abbildung 28 a zeigt die entstandene abgeflachte Lackkante. Die zweite Variante zur Erzeugung abgeflachter Resist-Strukturen kombiniert die Abstandsbelichtung mit einer Überbelichtung von 45 Sekunden. Das daraus resultierende flache Intensitätsprofil ermöglicht die Hardbake-Temperatur auf 120°C (60 s auf der Hotplate) zu reduzieren [196]. Die REM-Aufnahme in Abbildung 28 b zeigt den Erfolg dieser Modifikationen.

Tabelle 19: Gegenüberstellung der Spacergenerierung bei senkrechten und nicht senkrechten Lackkanten



Da beide Varianten den gewünschten Effekt der abgeflachten Lackflanken zeigen, wird in Folge die mit der geringeren Hardbake-Temperatur gewählt, um eine Vernetzung des Lacks zu vermeiden. Die Strukturierung der n-dotierten Bismutellurid-Spacer kann daher mit der Entfernung des Fotesists in einem Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol beendet werden (s. Abbildung 27 h). Zur Generierung des p-dotierten Spacers wird der Prozessablauf bestehend aus Fototechnik, p-Bismutellurid-Abscheidung, trockenchemischen Rückätzschritt und Lackentfernung auf der gegenüberliegenden Seite der Oxid-Hilfsstruktur wiederholt (s. Abbildung 27 i).

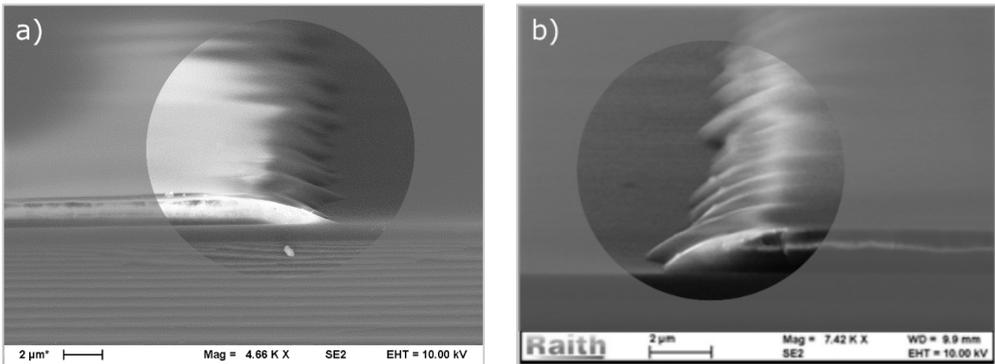


Abbildung 28: Abgeflachte Lackkante a) nach der Abstandsbelichtung und einem 130°C-Reflow-Schritt, vgl. [196], b) nach der Abstandsbelichtung mit zusätzlicher Überbelichtung

Die REM-Aufnahme in Abbildung 29 a zeigt die erfolgreiche Prozessierung des p-dotierten Spacers an der senkrechten Oxidkante. Abbildung 29 a dokumentiert die Vermeidung eines Spacers an der Stelle, an der sich die Lackkante befand. Die zu erkennenden wenigen Bi_2Te_3 -Reste führen zu keiner elektrischen Verbindung.

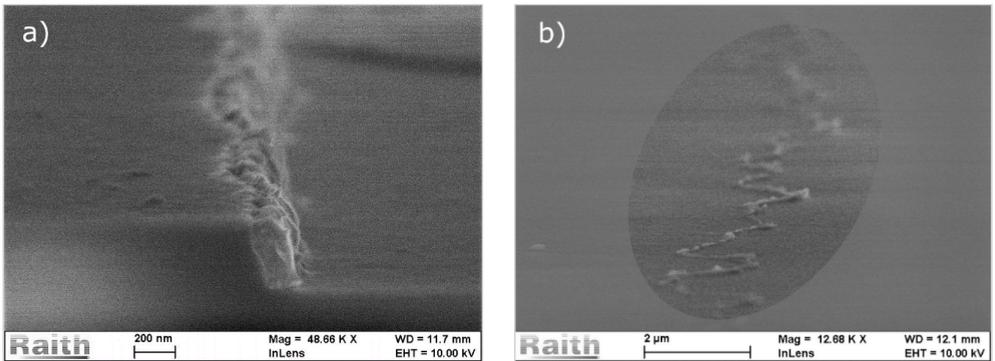


Abbildung 29: a) p-dotierter Bi_2Te_3 -Spacer an der senkrechten Oxidkante der Hilfsstruktur, b) Vermeidung eines ungewollten Bi_2Te_3 -Spacers an der Fotolack-Kante (Fotolack bereits entfernt)

Die Prozessierung wird mit einem Lift-Off-Verfahren abgeschlossen. Dieses verbindet die einzelnen Bismutellurid-Spacer über Titannitrid-Brücken zur typischen Mäanderstruktur. Hierzu wird mithilfe der in Tabelle 20 aufgeführten Parameter eine, wie in Abbildung 27 j gezeigte, Resist-Struktur mittels Umkehrfototechnik aufgebracht.

Ähnlich zur Positiv-Fototechnik (s. Kapitel 3.1) beginnt die Lithographie der Umkehrfototechnik mit einer Dehydrierung der Oberfläche und dem Aufbringen von HMDS als Haftvermittler sowie dem Aufschleudern des Fotoresists und dem Softbake. Die erste Belichtung wird mit dem Negativ der gewünschten Lackstruktur gemäß der Folienmaske (s. Anhang A, Abbildung 74-7) durchgeführt. Der Bereich der Lackstruktur, der dadurch im Entwickler löslich geworden ist, wird durch den anschließenden Umkehrbackschrift vernetzt und verliert die Entwickelbarkeit. Eine zweite, maskenlose Flutbelichtung führt dazu, dass ausschließlich die Bereiche im Entwick-

ler löslich werden, welche bei der ersten Belichtung maskiert waren. Die nach dem Entwicklungsschritt bestehende Resistschicht entspricht dem Negativ der Folienmaske. [140, p. 34] [197, pp. 65-69]

Tabelle 20: Prozessparameter zur Umkehrfototechnik mit dem Fotoresist AZ 5214 E

Schritt des Lithographieprozesses	Durchführung
1. Dehydrierung der Waferoberfläche	30 min im Ofen bei 150°C
2. Aufdampfen von HMDS zur Haftvermittlung	5 min Auftragen von HMDS 5 min mit Stickstoff spülen
3. Aufschleudern des Fotoresists	Auftragen des als Umkehr-Fotoresist verwendeten AZ 5214 E in dem Belackungssystem SPS Polos Spincoater für 40 s bei 4000 Umdrehungen/min
4. Reduktion der Lösemittelkonzentration durch Softbake	45 s bei 90°C auf der Heizplatte
5. Belichtung des Fotoresists	Softkontaktbelichtung für 30 s
6. Umkehrbackschritt	45 s bei 120°C auf der Heizplatte
7. Flutbelichtung	Belichtung ohne Maskierung für 50 s
8. Entwicklung	Entwicklung der Lackstruktur in einer Lösung aus AZ-Developer und deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:1. Die Entwicklung wird nach 45 s mit deionisiertem Wasser gestoppt.

Die anschließende Titanitrid-Abscheidung wird mithilfe der reaktiven Magnetron-Sputteranlage *Oxford PlasmaLab System 400* durchgeführt (s. Abbildung 27 k). Mit den Prozessparametern aus Tabelle 21 und einer Prozesszeit von 16 Minuten und 40 Sekunden ergibt sich eine Schichtdicke von 200 nm. Abschließend wird der Lift-Off-Prozess durch ein Aceton-Bad beendet. Hierbei löst das Aceton den als Opferschicht fungierenden vergrabenen Fotoresist, wodurch sich das aufliegende Titanitrid ablöst. In Abbildung 27 l ist der vollständig prozessierte thermoelektrische Wandler abgebildet.

Tabelle 21: Prozessparameter zur Abscheidung von Titanitrid mit der Magnetron-Sputteranlage *Oxford PlasmaLab System 400*

Druck	Temperatur	Gasfluss	Leistung
1·10 ⁻⁸ mbar	20°C	43 sccm Ar 7 sccm N ₂	2000 W

Tabelle 22 stellt abschließend den Lift-Off-Prozess mit der favorisierten Umkehrfototechnik und einer üblichen Positiv-Fototechnik gegenüber. Bei der Positiv-Technik werden die nahezu senkrechten Lackflanken besputtert, sodass ein Angriff des Acetons erschwert oder unmöglich wird und der Lift-Off-Prozess erfolglos bleibt. Die aus der Umkehrfototechnik resultierenden unterschrittenen Lackflanken werden während des Sputterprozesses nicht vollständig oder nur sehr dünn beschichtet, wodurch das Aceton den vergrabenen Resist lösen kann und der Lift-Off-Prozess begünstigt wird. [197, pp. 65-69]

Tabelle 22: Gegenüberstellung des Lift-Off Prozesses basierend auf einer Umkehr- und einer Positiv-Fototechnik

	Lift-Off-Schritt mit Umkehrfototechnik	Lift-Off-Schritt mit Positiv-Fototechnik	
Oxidhilfsstruktur mit n- und p-dotiertem Spacer			Oxidhilfsstruktur mit n- und p-dotiertem Spacer
Auftragen des Fotolacks			Auftragen des Fotolacks
Belichten der negativ-Brückenstruktur und Umkehrbackschrift			Belichten der Brückenstruktur
Flutbelichtung			
Entwickeln des Fotolacks			Entwickeln des Fotolacks
TiN-Deposition			TiN-Deposition
Lift-Off-Schritt in Aceton			gescheiterter Lift-Off-Schritt in Aceton

Silizium	Siliziumdioxid	p-Bi ₂ Te ₃	n-Bi ₂ Te ₃
TiN	unbehandelter Fotolack	durch Belichtung im Entwickler löslicher Fotolack	durch Umkehrbackschrift vernetzter und im Entwickler unlöslicher Fotolack

Zur Analyse der Funktionalität des Prozessablaufs und der damit einhergehenden Intaktheit der Spacer wird, wie in Kapitel 3.2.2, eine elektrische Messung am Spitzenmessplatz *Karl Suess SOM 4* mithilfe des Parameter Analyzers *Agilent 4156C* durchgeführt. Aufgrund der ausreichenden Größe der Titanitrid-Brücken von mindestens 2 mm × 3,6 mm fungieren diese als Kontaktpads. Das Verwenden der verschiedenen Kontaktpads ermöglicht die Aufnahme der U-I-Charakteristik einzelner Spacer sowie von bis zu drei in Reihe geschalteten Thermopaaren.

Abbildung 30 stellt die Widerstandswerte für n- und p-Spacer sowie für die Thermopaare in Form einer Kastengrafik dar. Das Diagramm basiert auf der Auswertung von über 30 U-I-Charakteristika für jede Kategorie und verdeutlicht, dass die Summe der Widerstände für p- und n-dotierte Spacer annähernd dem der Thermopaare entspricht. Folglich sind Kontaktwiderstände und die Widerstände der Titanitrid-Brücken gegenüber den Spacer-Widerständen zu vernachlässigen. Darüber hinaus werden die Messungen aus Kapitel 3.2.2 bestätigt, da die Leitfähigkeit des p-dotierten Materials um ein Vielfaches geringer ist als die des n-dotierten Bi_2Te_3 . Wie Kapitel 3.2.3 gezeigt hat, lässt sich diese Differenz durch einen Temperschnitt reduzieren.

Insgesamt wird in Kapitel 3 das erste Forschungsziel – die Entwicklung eines Herstellungsprozesses für thermoelektrische Wandler mit eindimensionalen Thermobeinen – erreicht. Der Prozess beruht auf dem Ätzschritt für Bi_2Te_3 sowie dem Depositions- und Rückätzverfahren aus der vorangegangenen Masterthesis [39]. Durch die elektrischen Messungen konnte die Intaktheit der Bi_2Te_3 -Spacer gezeigt und somit der Prozessablauf verifiziert werden. Da die großen Abmessungen der Proben in Kombination mit den hohen Aspektverhältnissen der Spacer in großen Innenwiderständen der Wandler resultieren (s. Abbildung 30), ist eine thermoelektrische Analyse dieser Proben unpraktikabel. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel thermoelektrische Simulationen der Probengeometrie durchgeführt. Darüber hinaus dienen die prozessierten Proben, insbesondere die Spacer, als Vorlage zur Generierung von Modellen mit kleineren Abmessungen und somit geringeren Innenwiderständen. Anhand dieser Modelle wird in Kapitel 4 der Einfluss verschiedener Geometrieparameter mithilfe von FEM-Simulationen untersucht.

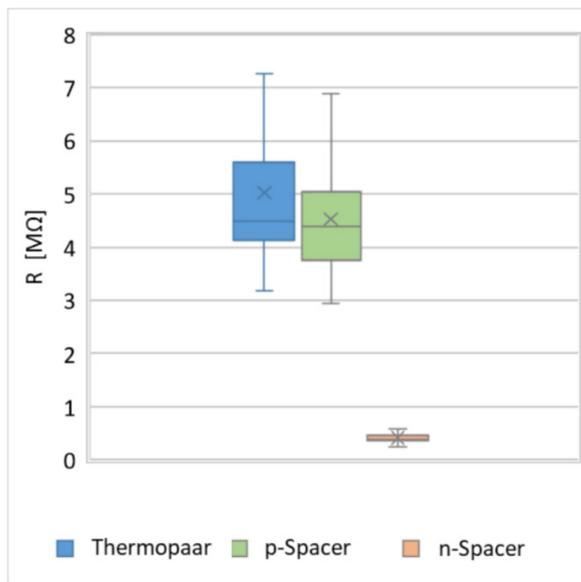


Abbildung 30: Kastengrafik der aus den U-I-Charakteristika ermittelten Widerstandswerte

4 Simulation thermoelektrischer Generatoren

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht der zweite Forschungsbereich in Form von FEM-Simulationen zur Untersuchung des Wandlers als thermoelektrischer Generator mit anschließender Diskussion des Einflusses verschiedener Geometrieparameter. Als Grundlage und zum besseren Verständnis werden zu Beginn des Kapitels die drei Segmente einer Finite-Elemente-Methode (FEM) erläutert sowie die zur Simulation grundlegenden Gleichungen vorgestellt.

Die FEM beginnt mit der Modellbildung, auch Pre-Processing genannt. Unter diesen Abschnitt fällt sowohl die Idealisierung als auch zumeist die Simplifizierung des realen Modells in dem Maße, in dem die Problemstellung noch ausreichend abgebildet wird. Darüber hinaus werden Elementtypen sowie die Materialparameter definiert und das Modell in Form eines Finite-Elemente-Netztes diskretisiert. Im Kern der FEM, dem Solution-Processing oder Algorithmus-Abschnitt, werden zunächst die Randbedingungen sowie der Analyse-Typ ausgewählt. Anschließend wird aus dem Finite-Elemente-System das Gleichungssystem aufgestellt und gelöst. Die Auswertung der Lösungen wird im Post-Processing durchgeführt. Hier besteht die Möglichkeit die Ergebnisdaten quantitativ in Form von graphischen Ausgaben oder qualitativ in tabellarischer Form für bestimmte diskrete Knoten des Netztes zu analysieren und zu verifizieren. Abbildung 31 fasst den Ablauf der FEM zusammen. [199, pp. 45-47] [200, pp. 3-5] [201, pp. 25-26]

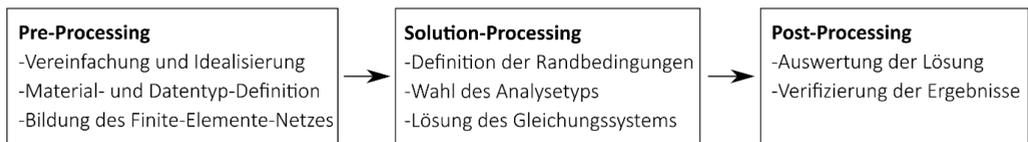


Abbildung 31: Schematischer Ablauf der FEM

Im Folgenden werden die zur Simulation grundlegenden Gleichungen thermoelektrischer Materialien definiert. Neben der stationären Kontinuitätsgleichung der Ladung in Formel (30) wird die Energieerhaltung in Gleichung (31) benötigt [202] [203]:

$$\nabla \cdot \vec{J} = 0, \quad (30)$$

$$\nabla \cdot \vec{q} = \dot{q}_v = \vec{J} \cdot \vec{E}. \quad (31)$$

Die Kontinuitätsgleichung wird dabei über die Divergenz der Stromdichte \vec{J} beschrieben. Die Divergenz der Wärmestromdichte \vec{q} , also die Wärmeentstehung pro Volumeneinheit \dot{q}_v , wird durch das Produkt aus Stromdichte und elektrischer Feldstärke \vec{E} definiert. [202] [203] Die Wärmestromdichte lässt sich mithilfe des Wärmestromes aufgrund des Peltier-Effektes (s. Gleichung (5), (6) und (8)) sowie des Fourierschen Gesetzes als [202] [204]

$$\vec{q} = S \cdot T \cdot \vec{J} - \kappa \cdot \nabla T \quad (32)$$

darstellen. Dabei ist S der Seebeck-Koeffizient, T die Temperatur und κ die thermische Leitfähigkeit des Materials. [202] [204]

Unter einem Temperaturgradienten ∇T lässt sich die Stromdichte im thermoelektrischen Material mithilfe des Seebeck-Effektes und des ohmschen Gesetzes zu [202] [203] [204]

$$\vec{j} = \frac{1}{\rho} \cdot (\vec{E} - S \cdot \nabla T) \quad (33)$$

bestimmen. Der spezifische Widerstand wird mit ρ gekennzeichnet. [202] [203] [204] Des Weiteren gilt für das elektrische Potential φ in einem statischen elektrischen Feld [202]

$$-\nabla\varphi = \vec{E} \quad (34)$$

Schließlich ergeben sich durch das Einsetzen der Gleichungen (32) bis (34) in die Gleichungen (30) und (31) die beiden grundlegenden Gleichungen (35) und (36) zur Beschreibung des thermischen und elektrischen Feldes in thermoelektrischen Materialien: [202] [205] [206]

$$\nabla \cdot (S \cdot T \cdot \vec{j}) - \nabla \cdot (\kappa \cdot \nabla T) = \dot{q}_v \quad (35)$$

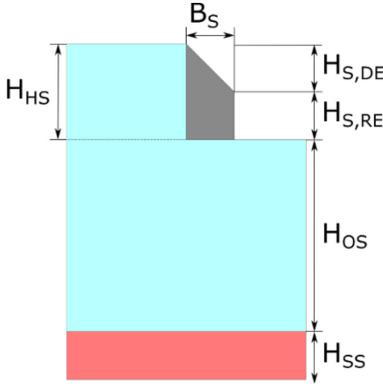
$$\nabla \cdot \left(\frac{\nabla\varphi}{\rho} \right) + \nabla \cdot \left(\frac{S \cdot \nabla T}{\rho} \right) = 0. \quad (36)$$

4.1 Simulation der Probengeometrie

Die in dieser Arbeit durchgeführten thermoelektrischen Simulationen werden mit der Finite-Elemente-Methode unter Verwendung der Simulationssoftware *ANSYS Workbench 18.2* durchgeführt. Dass sich die Finite-Elemente-Methode zur Simulation thermoelektrischer Generatoren eignet, zeigen u.a. die Arbeiten [207] [208]. Zu Beginn der Simulation wird im *ANSYS DesignModeler* ein parametrisiertes Modell erstellt. Dieses erlaubt eine schnelle Variation des Modells, um einen idealen Parametersatz zu ermitteln. Neben der Anzahl der elektrisch in Serie verschalteten Thermopaare n sind die wichtigsten Parameter in Abbildung 32 a und b veranschaulicht. Die in den zugehörigen Tabellen aufgeführten Werte basieren auf den im Kapitel 3.3 erstellten Proben. Die Länge L_{SM} und Breite B_{SM} des Simulationsmodells betragen $7000 \mu\text{m}$ und sind an die Abmessungen eines Thermopaars angepasst. Auf einem p-dotierten Wafer ($\rho = 12,5 \Omega\text{cm}$) der Stärke H_{SS} von $525 \mu\text{m}$ wird eine Oxidschicht aufgetragen, welche ganzflächig eine Höhe H_{OS} von 800 nm besitzt. Somit ist die Oxidschicht in der Simulation circa doppelt so hoch wie bei den prozessierten Proben. Diese Modifikation der Schichtstärke dient einzig einer verbesserten Vernetzung des Modells während der Simulation und entspricht keiner thermoelektrischen Optimierung. Die in das Oxid übertragene Hilfsstruktur hat eine Länge L_{HS} und Breite B_{HS} von jeweils $3200 \mu\text{m}$ und eine Höhe H_{HS} von 400 nm . Der Querschnitt der Spacergeometrie lässt sich mithilfe der Höhe des Rechtecks $H_{S,RE}$ sowie des Dreiecks $H_{S,DE}$ und der Breite des Spacers B_S zu je 200 nm bestimmen. Hinzu kommt eine Spacerlänge L_S von $4198 \mu\text{m}$, die

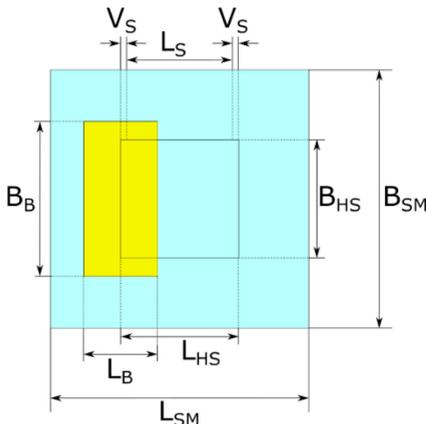
aus einer beidseitigen Verkürzung des Spacers V_S von $1\ \mu\text{m}$ gegenüber der Hilfsstruktur resultiert. Die Titanitrid-Brücke wird mit einer Länge L_B von $2000\ \mu\text{m}$, einer Breite B_B von $4200\ \mu\text{m}$ und einer Höhe H_B von $800\ \text{nm}$ festgelegt.

a)



Parameter	Wert
H_{HS}	400 nm
B_S	200 nm
$H_{S,DE}$	200 nm
$H_{S,RE}$	200 nm
H_{OS}	800 nm
H_{SS}	525 μm

b)



Parameter	Wert
B_B	4200 μm
V_S	1 μm
L_S	4198 μm
B_{HS}	3200 μm
B_{SM}	7000 μm
L_{HS}	3200 μm
L_B	2000 μm
L_{SM}	7000 μm

Abbildung 32: Parameterdefinition für die Simulation eines Thermopaars: a) Frontansicht der Hilfsstruktur mit Spacer b) Draufsicht eines Thermopaars

Die Simulation wird als thermisch-elektrische Analyse durchgeführt. Während des Pre-Processing sind für die verwendeten Materialien die relevanten Materialparameter in Form der thermischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizients und des spezifischen Widerstandes zu hinterlegen (s. Tabelle 23). Dabei wird sowohl für das n-dotierte als auch für das p-dotierte Material der ermittelte spezifische Widerstand aus Kapitel 3.2.2 übernommen. Für die thermische Leitfähigkeit sowie den Seebeck-Koeffizienten werden temperaturabhängige Werte aus der Literatur [180] gewählt (s. Abbildung 33 a und b). Ähnlich zu den Arbeiten [209] [210] wird ausschließlich den Materialien, die als Thermosäule fungieren, ein Seebeck-Koeffizient zugeordnet. Der thermoelektrische Einfluss der übrigen Materialien ist zu vernachlässigen ist.

Tabelle 23: Materialparameter für die thermoelektrische Analyse eines Thermopaars

Material	thermische Leitfähigkeit [Wm ⁻¹ °C ⁻¹]	Seebeck-Koeffizient [V °C ⁻¹]	spezifischer Widerstand [Ωm]
Si	156 Wm ⁻¹ °C ⁻¹ [211] [212]	-	0,125 Ωm
SiO ₂	1,4 Wm ⁻¹ °C ⁻¹ [213]	-	1 · 10 ¹³ Ωm [214]
TiN	19,2 Wm ⁻¹ °C ⁻¹ [215, p. 193]	-	2 · 10 ⁻⁷ Ωm [215, p. 193]
n-Bi ₂ Te ₃	s. Abbildung 33 b	s. Abbildung 33 a	1,262 · 10 ⁻⁵ Ωm
p-Bi ₂ Te ₃	s. Abbildung 33 b	s. Abbildung 33 a	2,646 · 10 ⁻⁴ Ωm

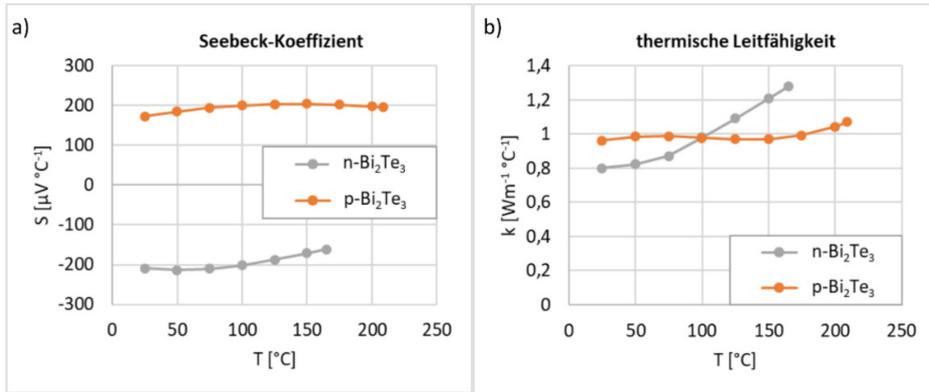


Abbildung 33: Temperaturabhängigkeit a) des Seebeck-Koeffizienten und b) der thermischen Leitfähigkeit für n- und p-Bi₂Te₃ [180]

Als thermische Randbedingung des thermoelektrischen Generators wird eine Temperaturdifferenz ΔT_S zwischen der Front und der Rückseite des Silizium-Substrats angenommen: Bei einer festen kalten Temperatur T_k von 21°C an der Rückseite wird die Fronttemperatur T_h zwischen 21,1°C und 71°C variiert. Die Temperaturdifferenz zwischen den Stirnflächen eines Thermopaars wird als ΔT_{TP} und der Temperaturunterschied über dem freiliegenden Thermobein als ΔT_B bezeichnet. Als elektrische Randbedingung wird die Rückseite des Substrats sowie die Frontfläche eines Thermobeines mit Massepotential definiert, wobei an der Frontfläche des zweiten Thermobeines die Thermospannung U_{Thermo} gemessen wird (s. Abbildung 34).

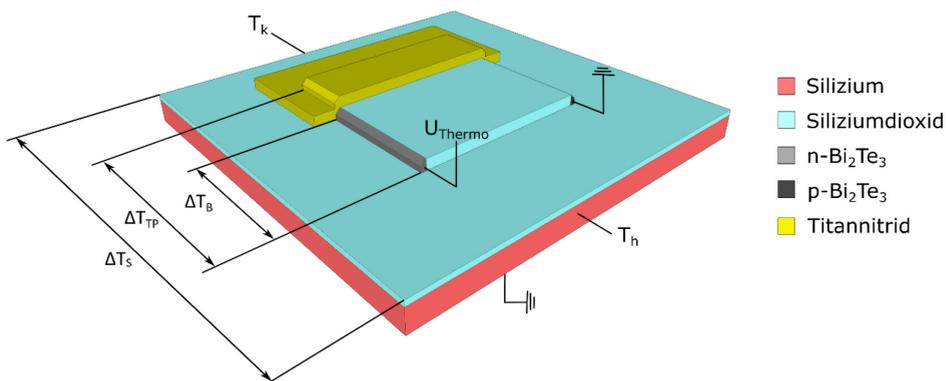


Abbildung 34: Definition der Randbedingungen und der zu untersuchenden Parameter

In Abbildung 35 ist auf der Primärachse die Temperaturdifferenz über dem Thermopaar ΔT_{TP} gezeigt. Zusätzlich wird auf der Sekundärachse die Thermospannung über die Temperaturdifferenz der Probe aufgetragen. Der Faktor zwischen der Temperatur der gesamten Probe und der des Thermopaars liegt in dieser Simulationsreihe bei $\Delta T_S/\Delta T_{TP} = 45,7\%$. Ähnlich zu den Simulationsergebnissen für makroskopische TEG [208] [216] zeigt sich bei Betrachtung der Thermospannung eine lineare Abhängigkeit zur Temperatur: Die zugehörige Steigung beträgt $258,56 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Somit resultiert eine Temperaturdifferenz über dem Thermopaar von $\Delta T_{TP} = 0,046^\circ\text{C}$ in einer Thermospannung $U_{Thermo} = 12 \mu\text{V}$. Der simulierte Maximalwert ergibt sich bei $\Delta T_{TP} = 22,8^\circ\text{C}$ zu $U_{Thermo} = 5,9 \text{ mV}$.

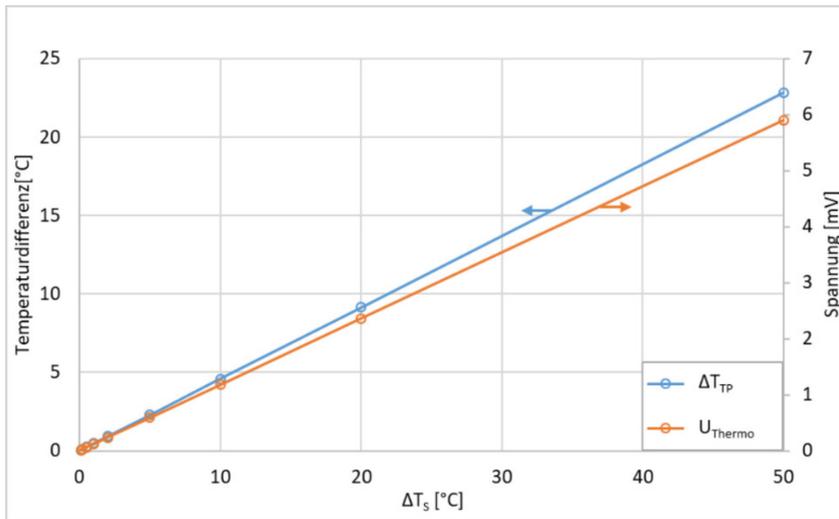


Abbildung 35: Thermospannung und Temperaturunterschied am Thermopaar aufgetragen über die eingeprägte Temperaturdifferenz

4.2 Geometrieoptimierung

Der Innenwiderstand eines Thermopaars liegt im einstelligen $\text{M}\Omega$ -Bereich (s. Abbildung 30). In Kombination mit dem Aspekt der Leistungsanpassung wird deutlich, dass ein thermoelektrischer Generator der Abmessungen aus Kapitel 3.3 nur zur Prüfung des grundlegenden Herstellungsprozesses dient. Aufgrund der großen Differenz zwischen Last- und Innenwiderstand eignen sich thermoelektrische Generatoren dieser Abmessungen, ungeachtet der Simulationsergebnisse aus dem vorherigen Kapitel mit Thermospannungen im mV -Bereich, nicht zur Versorgung niederohmiger Lasten oder gebräuchlicher Aufwärtswandler.

Es wird eine Reduktion der Thermobeinlängen L_n und L_p vorgenommen, um den immensen Innenwiderstand des thermoelektrischen Generators aus Kapitel 3.3 bzw. 4.1 zu begrenzen. Hierzu wird die Summe aller Spacerwiderstände des TEG $R_{S,ges}$ auf $40 \text{ k}\Omega$ begrenzt.

$R_{S,ges}$ setzt sich dabei aus dem Widerstand der n- und p-dotierten Spacer R_n und R_p zusammen, es gilt

$$R_{S,ges} = R_n + R_p = 40 \text{ k}\Omega. \quad (37)$$

Unter der Annahme eines symmetrischen thermoelektrischen Wandlers mit gleich langen n- und p-dotierten Thermobeinen L_n und L_p gilt

$$L_n = L_p. \quad (38)$$

Wird, wie in Kapitel 3.2.2, eine homogene Stromverteilung innerhalb des Spacers angenommen, so lässt sich Gleichung (38) mithilfe der Gleichung (28) wie folgt umschreiben:

$$R_n \cdot A_n \cdot \sigma_n = R_p \cdot A_p \cdot \sigma_p, \quad (39)$$

wobei A_n und A_p die Querschnittsflächen und σ_n und σ_p die Konduktivitäten der beiden Dotierungstypen definieren. Da für beide Spacertypen die gleiche Querschnittsfläche angestrebt wird lässt sich die Gleichung (39) folgendermaßen umstellen

$$R_n = R_p \cdot \frac{\sigma_p}{\sigma_n}. \quad (40)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (40) in Gleichung (37) lassen sich die Widerstände R_n und R_p bestimmen. Mit Gleichung (28) und der in Kapitel 3.2.2 bestimmten Querschnittsfläche $A = 62313,5 \text{ nm}^2$ werden schließlich die zugehörigen Längen L_n und L_p berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Zusätzlich befinden sich in der unteren Zeile der Tabelle 24 die resultierenden Längen und Widerstände, wenn die Leitfähigkeit der p-Spacer durch einen Temperschritt von 2 h bei 200°C erhöht wird (s. Kapitel 3.2.3). Im Folgenden werden die Werte für getempertes p-dotiertes Bi_2Te_3 verwendet. Die Gesamtlänge der Spacer L_{ges} entspricht demnach etwa 50 μm .

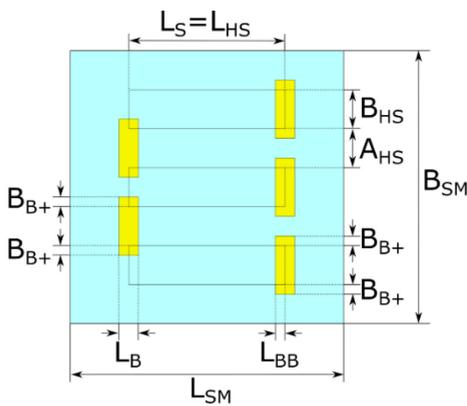
Tabelle 24: Spacerlängen bei vorgeschriebenen Innenwiderstand von $R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$

	R_p	R_n	$L_p = L_n$	L_{ges}
ungetempert $\sigma_n = 79,23 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, $\sigma_p = 3,78 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	38179 Ω	1821 Ω	9 μm	18 μm
p-Spacer getempert $\sigma_n = 79,23 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, $\sigma_p = 11,38 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	34976 Ω	5024 Ω	24,8 μm	49,6 μm

Unter der Annahme vernachlässigbarer Widerstände der Titanitrid-Brücken (s. Kapitel 3.3) und keinem Überstand der Brücken auf die Spacer-Strukturen ist $R_{S,ges} \approx R_{Gen}$. In Kapitel 4.2.3 wird erläutert, dass der prozessbedingte Überstand eine nicht zu vernachlässigende Rolle für den Innenwiderstand des TEG einnimmt.

4.2.1 Thermopaaranzahl und Thermobeinlänge

Die erste Simulationsreihe für TEG mit $R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$ dient der Analyse des Einflusses der Thermopaaranzahl n auf die generierte Thermospannung. Hierfür werden die Parameter gemäß Abbildung 36 modifiziert. Insbesondere wird neben der notwendigen Angabe des Abstandes zwischen den Hilfsstrukturen $A_{HS} = 3 \text{ }\mu\text{m}$, die Definition der Brückenstrukturbreite angepasst. Diese ist jeweils um $B_{B+} = 1 \text{ }\mu\text{m}$ breiter als die Hilfsstruktur B_{HS} bzw. der Abstand der Hilfsstrukturen A_{HS} . Zudem wird der Überstand der Titanitrid-Brücke auf die Hilfsstruktur mit $L_{BB} = 1 \text{ }\mu\text{m}$ definiert. Aufgrund der verringerten Thermobeinlänge werden alle in Abbildung 36 gezeigten Größen reduziert, wohingegen die Spacer-Dimensionierung aus Abbildung 32 a konstant bleibt. Einzig die Silizium-Schichtstärke ($H_{SS} = 10 \text{ }\mu\text{m}$) und die ganzflächige Oxidschichtstärke ($H_{OS} = 400 \text{ nm}$) werden modifiziert.



Parameter	Wert
B_{B+}	1 μm
V_S	0 μm
L_S	2,5 - 25 μm
B_{HS}	3 μm
B_{SM}	35 μm (bis 6 Thermopaare) 60 μm (ab 7 Thermopaare)
L_{HS}	2,5 - 25 μm
L_B	2 μm
L_{BB}	1 μm
L_{SM}	35 μm
A_{HS}	3 μm

Abbildung 36: Parameterdefinition für die Simulation mehrerer Thermopaare (Draufsicht)

Eine Übersicht der mit der Thermopaarzahl variierenden Thermopaarlänge ist in Tabelle 25 aufgelistet. Dabei gibt es keine Verkürzung des Spacers V_S gegenüber der Hilfsstrukturlänge, wodurch die Länge der Hilfsstruktur der Spacerlänge entspricht ($L_S = L_{HS}$).

Tabelle 25: Thermobeinlänge bei variierender Thermopaaranzahl n und $R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$

Anzahl Thermopaare n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Thermobeinlänge L_S [μm]	25	12,5	8,33	6,25	5	4,17	3,57	3,13	2,78	2,5

Abbildung 37 zeigt beispielhaft den simulierten Temperaturverlauf bei 10 Thermopaaren und einem Temperaturunterschied von $\Delta T_S = 5^\circ\text{C}$. Der homogene Temperaturverlauf verursacht einen Temperaturunterschied über den Thermobeinen $\Delta T_{TP} = 0,358^\circ\text{C}$.

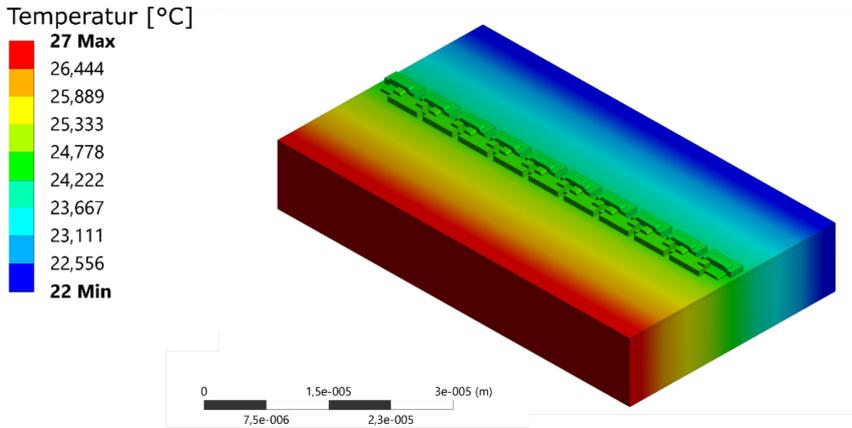


Abbildung 37: Temperaturverlauf eines TEG mit 10 Thermopaaren bei einem Temperaturunterschied $\Delta T_S = 5^\circ\text{C}$

Abbildung 38 zeigt den simulierten Spannungsverlauf: Die erzeugte Thermospannung baut sich vom geerdeten Thermobein über die Mäanderstruktur auf und resultiert in einer maximalen Spannung von $U_{Thermo} = 1,14\text{ mV}$.

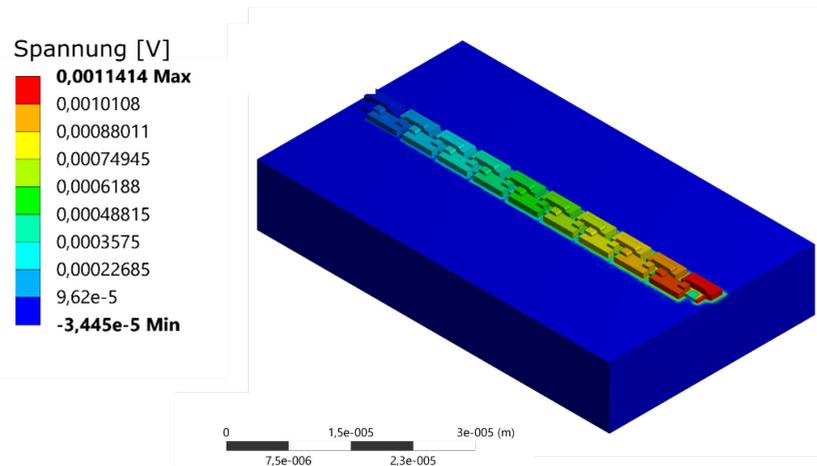


Abbildung 38: Spannungsverlauf eines TEG mit 10 Thermopaaren bei einem Temperaturunterschied $\Delta T_S = 5^\circ\text{C}$

Abbildung 39 veranschaulicht die Änderung der Thermospannung U_{Thermo} sowie die über einem Thermopaar abfallende Temperaturdifferenz ΔT_{TP} in Abhängigkeit von der Thermopaaranzahl n . Des Weiteren wird mit $\Delta T_{TP} \cdot n$ eine weitere Vergleichsgröße visualisiert, welche die genutzte Temperaturdifferenz für alle Thermopaare einer Simulation abbildet.

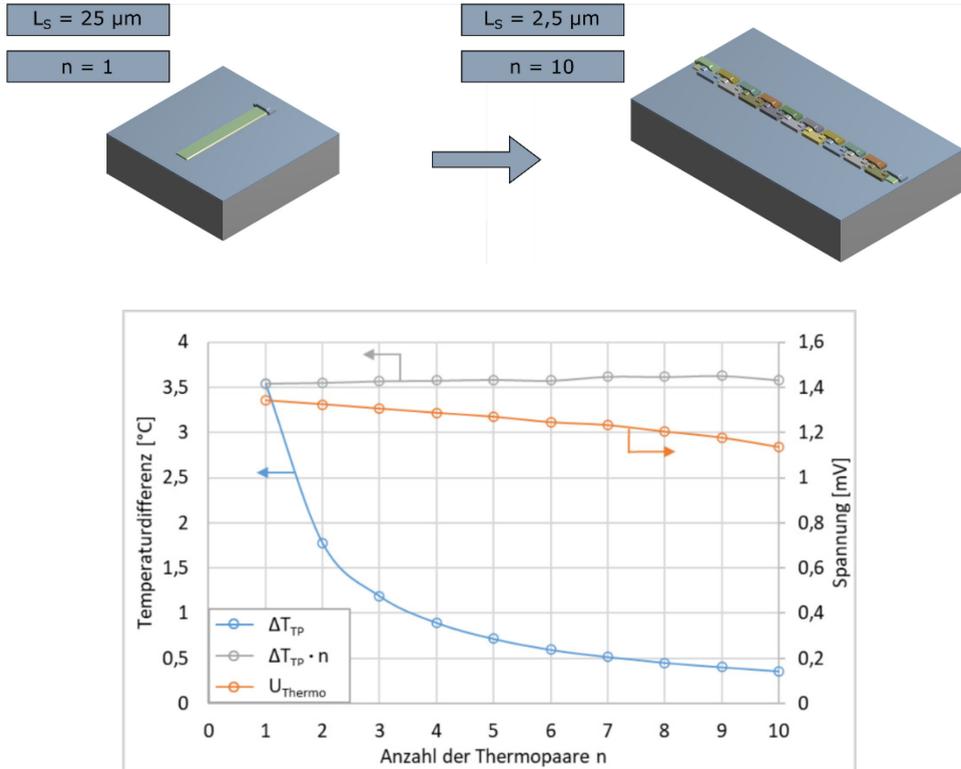


Abbildung 39: Thermospannung U_{Thermo} und Temperaturdifferenz ΔT_{TP} bei variierender Anzahl der Thermopaare n und einer festen Temperaturdifferenz $\Delta T_S = 5^{\circ}\text{C}$

Der Abfall der Temperaturdifferenz ΔT_{TP} mit steigender Thermopaaranzahl ergibt sich aus der einhergehenden Verkürzung der Thermopaare gemäß Tabelle 25. Aufgrund der festen Gesamtlänge der Thermopaare ($L_{ges} = 50 \mu\text{m}$) in allen Simulationen wird eine konstante genutzte Temperaturdifferenz aller Thermopaare $\Delta T_{TP} \cdot n$ erwartet. Der leichte Anstieg von $\Delta T_{TP} \cdot n$ mit steigender Thermopaarzahl ist über den Aufbau des TEG zu erklären. Die Temperaturen werden an den Thermobein-Stirnflächen jedes Thermopaares ermittelt. Bei einem TEG mit zehn Thermopaaren, wie in Abbildung 38 gezeigt, liegt die Mehrzahl der Messpunkte auf der warmen Seite unter den Titanitrid-Brücken. An diesen Stirnflächen herrscht eine höhere Temperatur als an den freiliegenden Stirnflächen am Mäanderanfang und -ende. Im Mittel steigt die Temperatur auf der warmen Seite des Thermopaares demnach mit steigender Thermopaaranzahl, was in einer steigenden Temperaturdifferenz ΔT_{TP} und somit $\Delta T_{TP} \cdot n$ resultiert. Die Betrachtung der Thermospannung zeigt einen leichten Abfall mit steigender Anzahl der Thermopaare. Wie in Kapitel 4.2.3 gezeigt wird, ist der nicht von Titanitrid-Brücken überdeckte Anteil der Thermobeine maßgeblich für die Erzeugung der Thermospannung verantwortlich. Da durch eine

Steigerung der Thermopaaranzahl die Zahl der Brückenelemente zunimmt und somit auch der Anteil der von Brückenelementen überdeckten Thermobeine wächst, sinkt die Thermospannung mit steigender Thermopaaranzahl.

Die Wärmequelle mit einer konstanten Temperatur T_h wird durch eine mit einem definierten Wärmefluss \dot{Q}_h ersetzt, um das Szenario der Abwärmenutzung realistischer darzustellen [208]. Die Wärmestromdichte ($\dot{q}_h \approx 21,43 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$) wird so gewählt, dass sich nahezu dieselbe Temperaturdifferenz ($\Delta T_s \approx 4,8^\circ\text{C}$) über der Probe einstellt, wie in der vorherigen Simulationsreihe ($\Delta T_s = 5^\circ\text{C}$). Aufgrund der gesteigerten Geometriebreite B_{SM} für thermoelektrische Generatoren mit mehr als sechs Thermopaaren ist der Wärmestrom \dot{Q}_h nicht konstant: Er beträgt bei mehr als sechs Thermopaaren 12,857 mW. Bei Thermogeneratoren mit weniger Thermopaaren wird der Wärmestrom zu 7,5 mW gewählt. Angelehnt an die Arbeiten von Kossyvakis et al. [208] und Admasu et al. [216] werden zwei Konvektionsszenarien simuliert. Das erste, als Konv. 1 bezeichnete, Szenario verwendet einen konstanten Konvektionskoeffizienten von $5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ für alle äußeren Flächen des Modells, exklusive der der Thermobeine [208]. Beim zweiten Szenario (Konv. 2) wird zwischen den Flächen der Titanitrid-Brücken und den restlichen Flächen unterschieden: Die Brückenelemente werden mit einem hohen Konvektionskoeffizienten von $25 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ beaufschlagt [216]. An den restlichen Flächen herrscht mit einem Koeffizienten von $10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ keine relevante Konvektion [216].

Abbildung 40 verdeutlicht, dass die Verläufe der Temperaturdifferenzen ΔT_{TP} und $\Delta T_{TP} \cdot n$ bei Verwendung einer Wärmequelle mit konstanter Wärmestromdichte denen in Abbildung 39 gezeigten Verläufen bei einer festen Temperaturdifferenz ΔT_s ähneln. Die leicht geringeren Werte sind mit der aus der Wärmequelle mit konstanter Wärmestromdichte einhergehenden verminderten Temperaturdifferenz ($\Delta T_s \approx 4,8^\circ\text{C}$) zu begründen, woraus eine sinkende Temperaturdifferenz ΔT_{TP} resultiert.

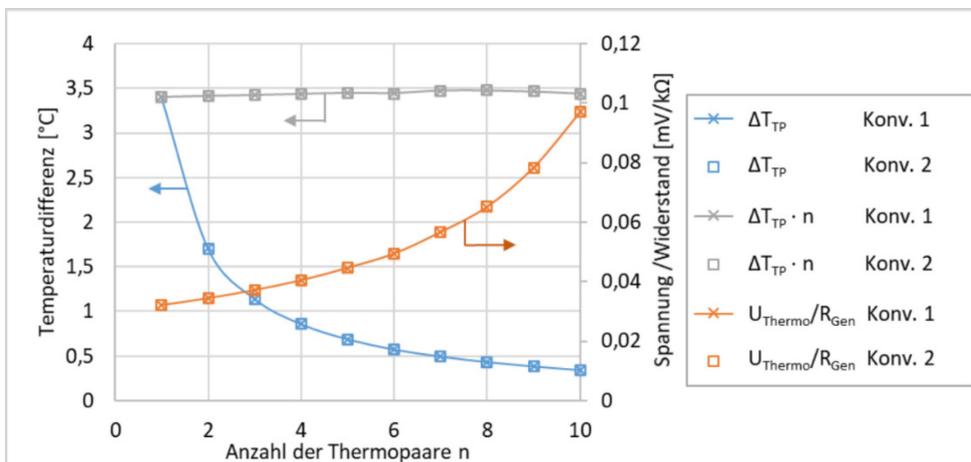


Abbildung 40: Abhängigkeit der bezogenen Thermospannung U_{Thermo}/R_{Gen} und den Temperaturdifferenzen ΔT_{TP} und $\Delta T_{TP} \cdot n$ von der Thermopaaranzahl n bei einer festen Wärmestromdichte und verschiedenen Konvektionsszenarien

Im Gegensatz zu der in Abbildung 39 gezeigten Thermospannung wird in Abbildung 40 der Quotient aus Thermospannung und zugehörigen TEG-Innenwiderstand U_{Thermo}/R_{Gen} dargestellt. Zur Bestimmung des TEG-Innenwiderstandes wird mithilfe der Simulationssoftware *ANSYS Workbench 18.2* eine Simulation des elektrischen Strömungsfeldes durchgeführt. Dabei wird ein fester Strom eingepreßt und der zur Widerstandsberechnung benötigte Spannungsverlauf aufgenommen. Die Innenwiderstände der Thermogeneratoren in Abhängigkeit von der Thermopaaranzahl sind in Tabelle 26 aufgeführt. Während die Thermospannung in Abbildung 39 einen leichten Abfall mit steigender Thermopaarzahl zeigt, steigt die bezogene Thermospannung in Abbildung 40 deutlich an. So folgt aus einer Steigerung der Thermopaarzahl von 1 auf 10 ein Anstieg der bezogenen Thermospannung U_{Thermo}/R_{Gen} um den Faktor drei.

Die Wahl zwischen einem TEG mit wenigen langen oder vielen kurzen Thermopaaren ist damit abhängig von der spezifischen Anforderung. Um bei einem festen Generatorinnenwiderstand eine hohe Thermospannung zu erzielen, sollten viele kleine Thermopaare verwendet werden. Wird hingegen eine hohe Thermospannung bei festen $R_{S,ges}$, also einer konstanten Spacergesamtlänge L_{ges} und somit einem fixierten Materialverbrauch gefordert, so ist gemäß Abbildung 39 ein TEG mit wenigen langen Thermopaaren zu bevorzugen. Die verschiedenen Konvektionsszenarien zeigen keinen relevanten Einfluss auf die betrachteten Größen. Dies ist einerseits durch die hohe thermische Leitfähigkeit des Silizium-Substrates als auch durch die Randbedingungen in Form einer hohen Wärmestromdichte zu erklären.

Tabelle 26: Simulierter Innenwiderstand R_{Gen} bei variierender Thermopaarzahl n und $R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$

Thermopaaranzahl n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Simulierter Innenwiderstand R_{Gen} [$\text{k}\Omega$]	40,2	37,0	33,8	30,6	27,3	24,3	20,9	17,8	14,4	11,2

4.2.2 Hilfsstrukturbreite und Hilfsstrukturabstand

Im Folgenden wird der Einfluss der Hilfsstrukturbreite B_{HS} und des Hilfsstrukturabstandes A_{HS} auf die Thermospannung betrachtet. Die Analyse wird für Thermogeneratoren mit drei Thermopaaren und einer Thermobeinlänge $L_S = 8,333 \text{ }\mu\text{m}$ sowie einem geringeren Überstand der Brückenstruktur $B_{B+} = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt. Im Vergleich zur vorherigen Simulationsreihe werden ausschließlich die zu untersuchenden Geometrieparameter verändert. Die Simulationen werden für das Szenario Konv. 1 durchgeführt. Als Randbedingung wird eine feste Temperaturdifferenz über der Probe von $\Delta T_S = 5^\circ\text{C}$ gewählt.

Abbildung 41 zeigt die Thermospannung und Temperaturdifferenz über einem Thermopaar in Abhängigkeit von der Hilfsstrukturbreite bei einem festen Hilfsstrukturabstand $A_{HS} = 3 \text{ }\mu\text{m}$: Die Thermospannung nimmt mit abnehmender Hilfsstrukturbreite größere Werte an. Der Effekt tritt vor allem bei Hilfsstrukturbreiten $B_{HS} < 2 \text{ }\mu\text{m}$ auf. Bei einer Reduktion der Hilfsstrukturbreite von $B_{HS} = 2 \text{ }\mu\text{m}$ auf $B_{HS} = 0,3 \text{ }\mu\text{m}$ steigt die Thermospannung um 1,5%, während der Flächenbedarf auf unter 60% sinkt. Jedoch geht die Realisierung von Strukturgrößen unterhalb

eines Mikrometers mit einem komplexeren Lithographieprozess einher, weshalb der Vorteil gegenüber dem Mehraufwand abzuwägen ist.

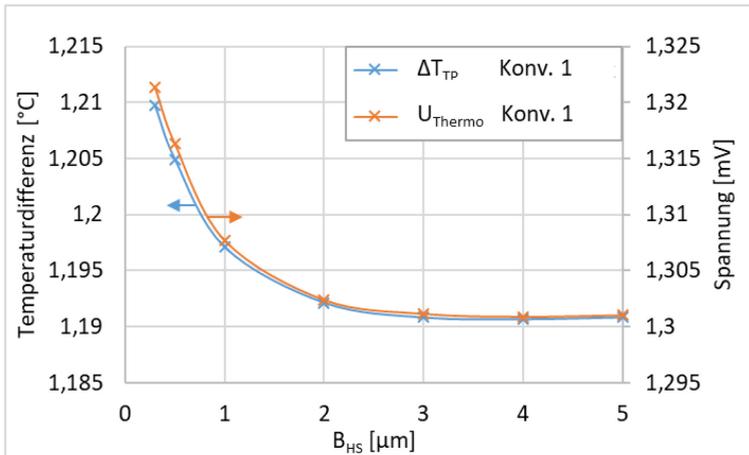
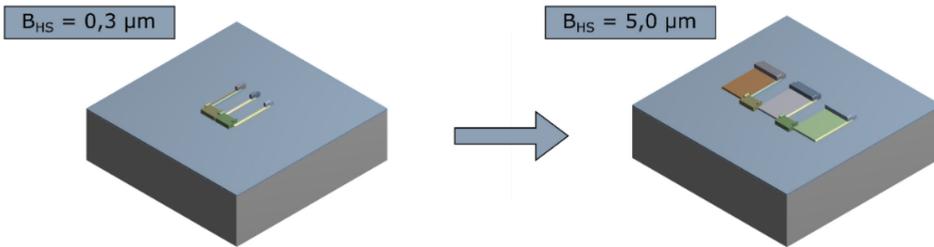


Abbildung 41: Thermospannung U_{Thermo} und Temperaturdifferenz ΔT_{TP} für einen Thermogenerator mit 3 Thermopaaren bei Variation der Hilfsstrukturbreite B_{HS} .

Im Gegensatz zur Hilfsstrukturbreite ergibt sich bei Zunahme des Hilfsstrukturabstandes eine Steigerung der Thermospannung sowie der Temperaturdifferenz ΔT_{TP} . Abbildung 42 zeigt die zugehörigen Verläufe bei einer konstanten Hilfsstrukturbreite $B_{HS} = 3\mu\text{m}$: Die Thermospannung steigt im Abschnitt zwischen $A_{HS} = 0,5\mu\text{m}$ und $A_{HS} = 2\mu\text{m}$ um circa 1%. Bei weiterer Steigerung des Hilfsstrukturabstandes flacht diese Zunahme ab und die Thermospannung nähert sich einem Wert von 1,302 mV an. Der größere Hilfsstrukturabstand führt auf der warmen Seite des TEG zu verlängerten Brückenelementen. Gemäß den Simulationsergebnissen resultieren diese in einer höheren Temperaturdifferenz ΔT_{TP} , vor allem durch eine gesteigerte Temperatur auf der warmen Seite des TEG. Dies führt schließlich zu der gesteigerten Thermospannung aufgrund des Seebeck-Effektes (s. Gleichung (2)).

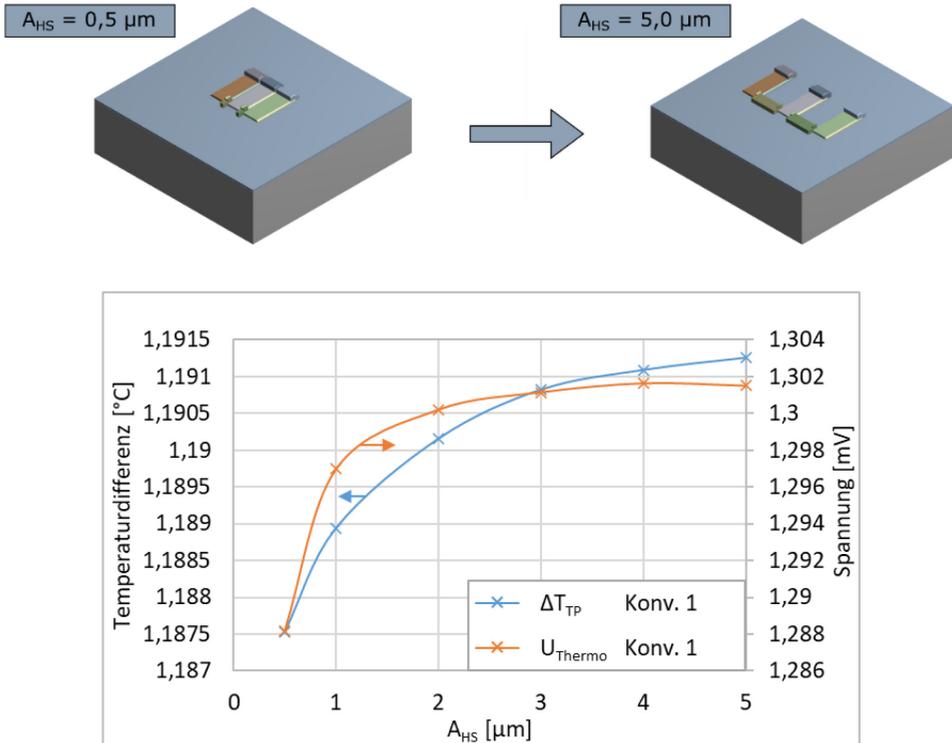


Abbildung 42: Thermospannung U_{Thermo} und Temperaturdifferenz ΔT_{TP} für einen Thermogenerator mit 3 Thermopaaren bei Variation des Hilfsstrukturabstandes A_{HS} .

Abbildung 43 veranschaulicht, dass die oben getroffene Annahme – eine geringe Hilfsstrukturbreite und ein großer Hilfsstrukturabstand führen zu einer erhöhten Thermospannung – für weitere A_{HS} - B_{HS} -Szenarien zu abstrahieren ist. Die in der Simulationsreihe maximal erreichte Thermospannung $U_{Thermo} = 1,321$ mV für $A_{HS} = 5$ μm und $B_{HS} = 0,3$ μm ist um 2,5% größer als die Thermospannung bei $A_{HS} = 0,5$ μm und $B_{HS} = 5$ μm . Dass eine geringe Hilfsstrukturbreite und ein großer Hilfsstrukturabstand ebenfalls für Wärmequellen mit definierten Wärmestromdichten zu einer Erhöhung der Thermospannung führen, zeigen die Diagramme in Anhang B (Tabelle 38 bis Tabelle 40).

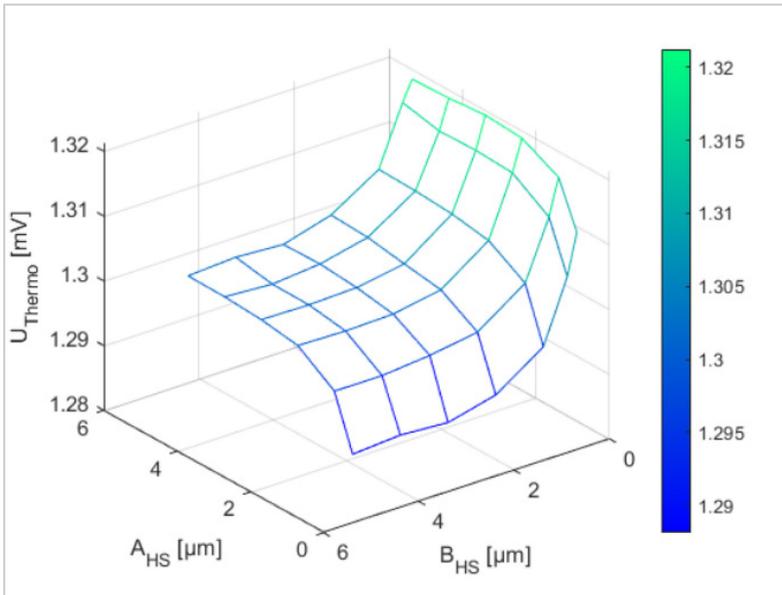


Abbildung 43: Thermospannung U_{Thermo} aufgetragen über die Hilfsstrukturbreite B_{HS} und den Hilfsstrukturaabstand A_{HS} für einen Thermogenerator mit 3 Thermopaaren

4.2.3 Überstand der Brückenelemente auf die Thermobehine

Im Folgenden wird die Änderung der Thermospannung bei Variation des Überstandes der Titanitrid-Brücken auf die Thermobehine L_{BB} betrachtet. Als thermische Randbedingung dient eine Wärmequelle mit einem festen Wärmestrom von 7,5 mW auf der warmen Seite und eine feste Temperatur $T_K = 22^\circ\text{C}$ auf der kalten Seite der Probe. Daraus resultiert bei dem Konvektionsszenario Konv. 1 eine Temperaturdifferenz von $\Delta T_S = 4,8^\circ\text{C}$. Die Hilfsstrukturbreite B_{HS} sowie der Hilfsstrukturabstand A_{HS} werden auf $3\ \mu\text{m}$ und der seitliche Überstand der Brücke B_{B+} auf $1\ \mu\text{m}$ fixiert. Abbildung 44 a zeigt die Thermospannung sowie die Temperaturdifferenzen ΔT_{TP} und ΔT_B aufgetragen über den Überstand L_{BB} . Zur Bestimmung der Temperaturdifferenz ΔT_B wird die Differenz aus den Temperaturen an den Stirnflächen der Brückenelemente verwendet. Eine Zunahme des Überstandes von $L_{BB} = 0,1\ \mu\text{m}$ auf $L_{BB} = 4\ \mu\text{m}$ erzeugt einen Abfall der Thermospannung um 54,3%. Simultan entsteht ein Abfall der Temperaturdifferenz ΔT_{TP} um 20,6% und der Temperaturdifferenz ΔT_B um 64%.

Beim Vergleich der Graphen in Abbildung 44 a ist eine stärkere Korrelation zwischen der Thermospannung und der Temperaturdifferenz ΔT_B als zwischen der Thermospannung und der Temperaturdifferenz ΔT_{TP} erkennbar. Da ΔT_B die Temperaturdifferenz beschreibt, die über dem Teil des Thermobehins abfällt, der nicht von einer Titanitrid-Brücke überdeckt wird, ist die Annahme zu treffen, dass speziell dieser Teil Einfluss auf die Erzeugung der Thermospannung nimmt.

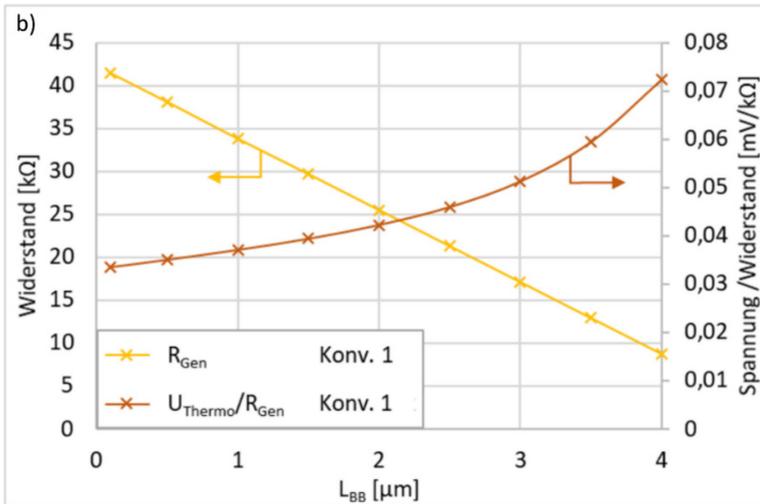
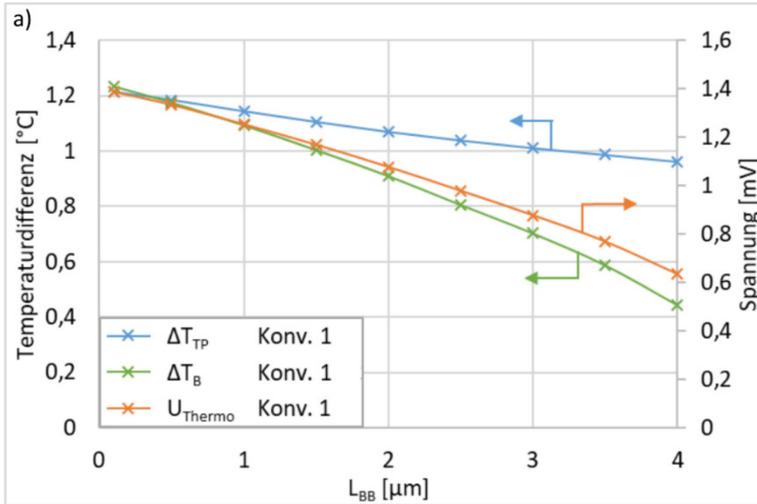
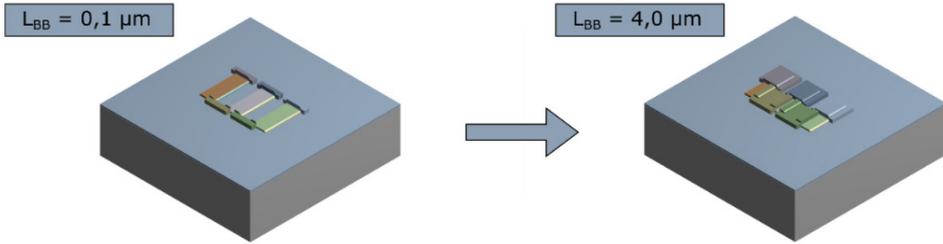


Abbildung 44: Einfluss des Brückenabstandes L_{BB} auf a) die Thermospannung U_{Thermo} und die Temperaturdifferenzen ΔT_{TP} und ΔT_B b) den Innenwiderstand R_{Gen} und die bezogene Thermospannung U_{Thermo}/R_{Gen}

In Abbildung 45 werden die Potentialverläufe über die Mäanderstrukturen für thermoelektrische Generatoren mit 3 Thermopaaren und einem Überstand von $L_{BB} = 0,1 \mu\text{m}$ (Abbildung 45 a) bzw. $L_{BB} = 4 \mu\text{m}$ (Abbildung 45 b) veranschaulicht, um diese Annahme zu unterstreichen. Zur Veranschaulichung wird das unterliegende Substrat mit der ganzflächigen Oxidschicht ausgeblendet. Das Potentialgefälle baut sich in beiden Realisierungen vorwiegend im Bereich der offenliegenden Thermobeine auf. Die Titanitrid-Brücken sowie die darunterliegenden Bereiche der Thermopaare befinden sich unabhängig vom Überstand L_{BB} auf einem nahezu konstanten Potential. Der Überstand der leitfähigeren Brückenelemente L_{BB} reduziert demnach die zur effektiven Erzeugung der Thermospannung nutzbare Thermobeinlänge. Folglich führt ein Anstieg des Brückenüberstandes von $L_{BB} = 0,1 \mu\text{m}$ auf $L_{BB} = 4 \mu\text{m}$ zu einem Abfall der Thermospannung um 54%. Gleichzeitig sinkt der Generatorinnenwiderstand auf 21% (s. Abbildung 44 b), was in einem Anstieg der bezogenen Thermospannung um den Faktor 2,16 resultiert. Wie bei der Betrachtung bezüglich der Thermopaarzahl in Abbildung 39 und Abbildung 40 ist der Vorteil einer hohen Thermospannung mit einem großen Innenwiderstand verbunden, wobei der höchste Quotient aus Thermospannung und Generatorinnenwiderstand bei kleinen Innenwiderständen erzielt wird.

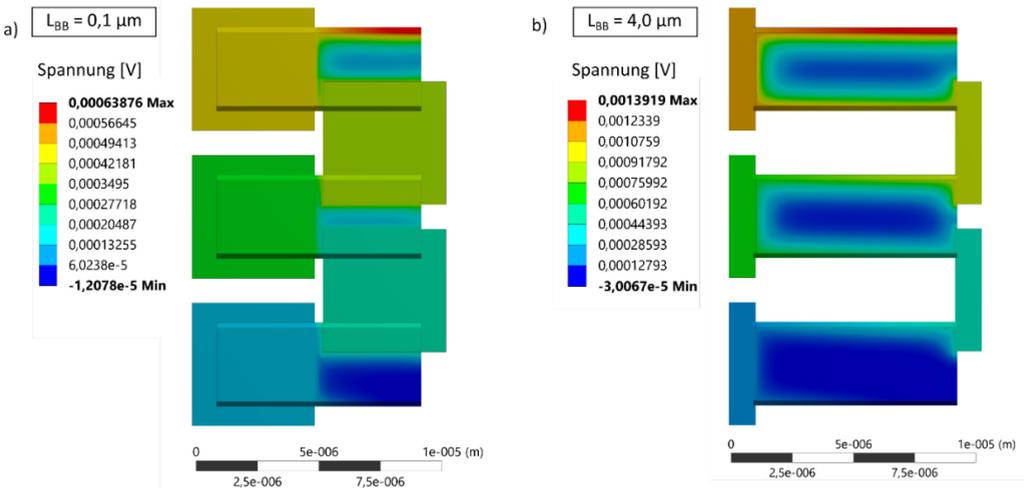


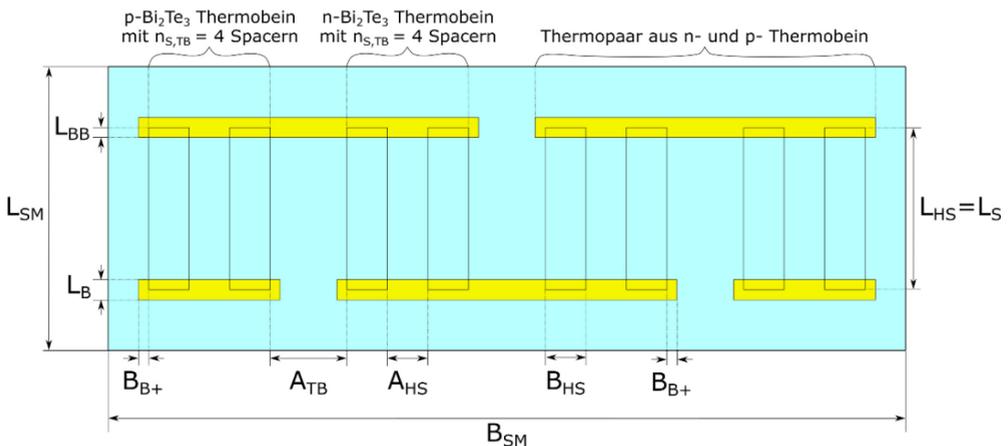
Abbildung 45: Potentialverläufe über die Mäanderstrukturen eines thermoelektrischen Generators mit 3 Thermopaaren bei einem Überstand a) $L_{BB} = 0,1 \mu\text{m}$ und b) $L_{BB} = 4 \mu\text{m}$

4.2.4 Spaceranzahl pro Thermobein

Die bisherigen Simulationen verdeutlichen, dass die hohen Aspectverhältnisse der Thermobeine zwangsläufig zu großen Innenwiderständen der thermoelektrischen Generatoren führen. Die trivialsten Ansätze in Form einer verkürzten Thermobeinlänge oder eines vergrößerten Thermobeinquerschnittes verursachen jedoch unerwünschte Eigenschaften: Zum einen resultiert die Verkürzung der Thermobeinlänge in einer verringerten Thermospannung und zum anderen gehen durch die vergrößerte Querschnittsfläche die verbesserten thermoelektrischen

Eigenschaften der Nanostrukturen verloren. Um eine hohe Thermospannung mit einem geringen Innenwiderstand und den modifizierten thermoelektrischen Parametern durch die Nanostrukturierung zu kombinieren, bietet es sich an, die Anzahl der Spacer pro Thermobein $n_{S,TB}$ zu erhöhen. Durch die eindimensionalen Spacer bleiben die verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften bestehen, jedoch wird durch die Parallelität der Spacer pro Thermobein der Generatorinnenwiderstand gesenkt [127] [217]. Zusätzlich entsteht durch die Parallelität mehrerer Spacer pro Thermobein eine Redundanz, welche zu einer erhöhten Ausfallsicherheit führt [43]: Bei der Beschädigung eines Spacers erhöht sich nur der Widerstand des Bauteils. Wohingegen es bei einem TEG mit nur einem Spacer pro Thermobein zu einem vollständigen Versagen des Wandlers kommen würde.

Der in Kapitel 3.3 eingeführte Prozessablauf ermöglicht die Realisierung eines solchen TEG mit mehreren Spacern pro Thermobein (s. Abbildung 46). Hierfür ist einzig eine Anpassung der Maskendesigns zur Auswahl der Oxid-Kanten für die Generierung der Bi_2Te_3 -Spacer (s. Abbildung 27 e) sowie für den Lift-Off-Prozess der Titannitrid-Brücken (s. Abbildung 27 j) vorzunehmen. Äquivalent zur Herstellung von parallelen Nanodrähten für cross-plane TEG durch die VLS-Methode, die Galvanotechnik, das HPI-Verfahren oder die OFF-ON-Methode (s. Kapitel 2.2.3), bietet der vorgestellte Prozess eine einfache Realisierung von parallelen eindimensionalen Strukturen für in-plane TEG. Abbildung 46 zeigt beispielhaft die Ausführung eines thermoelektrischen Generators mit $n_{S,TB} = 4$ Spacern und $n = 2$ Thermopaaren.



Parameter	A_{HS}	A_{TB}	B_{B+}	B_{HS}	B_{SM}	L_B	L_{BB}	L_{HS}	L_{SM}
Wert	3 μm	5 μm	1 μm	3 μm	35 μm - 140 μm	2 μm	1 μm	25 μm	35 μm

Abbildung 46: Parameterdefinition für die Simulation eines TEG mit mehreren Spacern pro Thermobein (Draufsicht)

Anhand einer weiteren Simulationsreihe werden die oben getroffenen Annahmen einer konstant hohen Thermospannung und einem sinkendem Innenwiderstand bei steigender Spaceranzahl pro Thermobein $n_{S,TB}$ untersucht. Die Parameter aus den Simulationsreihen mit

$R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$ werden übernommen und die variablen Größen werden mit $L_S = 25 \text{ }\mu\text{m}$, $A_{HS} = B_{HS} = 3 \text{ }\mu\text{m}$, $L_{BB} = 1 \text{ }\mu\text{m}$ und $n = 1$ definiert. Der Abstand der Thermobeiene A_{TB} stellt einen weiteren Geometrieparameter dar und wird in den folgenden Simulationen zu $5 \text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Aufgrund der anwachsenden Breite des TEG mit steigender Spaceranzahl pro Thermobeiene wird die Breite des Substrats B_{SM} zwischen 35 und $140 \text{ }\mu\text{m}$ variiert. Die wichtigsten Parameter befinden sich zusammenfassend in Abbildung 46. Als thermische Randbedingungen wird erneut eine Wärmequelle mit konstanter Wärmestromdichte ($\dot{q}_h \approx 21,43 \text{ }\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$) auf der einen Seite der Probe und eine feste Temperatur ($T_k = 22^\circ\text{C}$) auf der anderen Seite sowie das Konvektionsszenario Konv. 1 festgelegt.

Abbildung 47 verdeutlicht, dass die o.g. Annahmen zutreffen. Die Thermospannung liegt bei konstanten $1,295 \text{ mV} \pm 0,003 \text{ mV}$. Die leichten Schwankungen folgen keinem eindeutigen Trend und sind daher vermutlich auf Simulationsungenauigkeiten zurückzuführen. Erwartungsgemäß nimmt der Generatorinnenwiderstand durch die Parallelschaltung der Spacer pro Thermobeiene mit etwa $n_{S,TB}^{-1}$ ab.

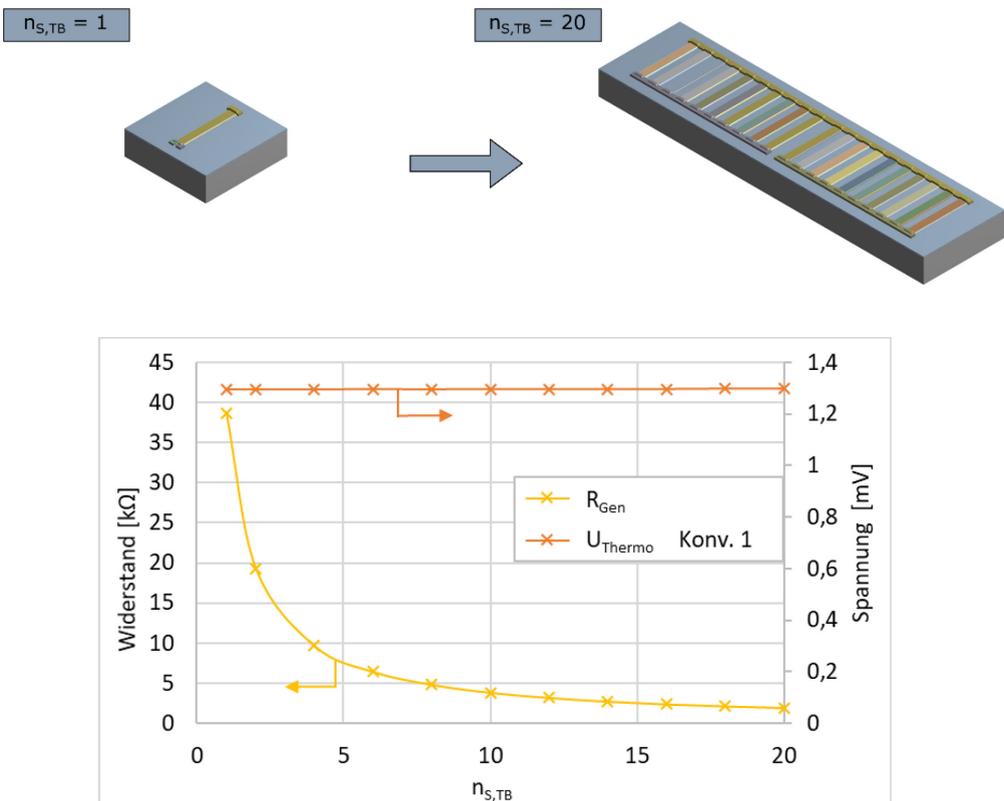


Abbildung 47: Abhängigkeit der Thermospannung und des Generatorinnenwiderstandes von der Anzahl der Spacer pro Thermobeiene $n_{S,TB}$

Neben der Verwendung paralleler Spacer pro Thermobein ist es üblich eine Vielzahl an Thermopaaren elektrisch in Reihe zu verschalten. Die zugehörigen Simulationsergebnisse bei Variation der Anzahl der Spacer pro Thermobein sowie der Anzahl der Thermopaare befinden sich in Tabelle 41 im Anhang C und sind in Auszügen in Abbildung 48 grafisch dargestellt. Um den Simulationsumfang zu begrenzen, wird die Konvektion an den Oberflächen vernachlässigt. Da die typischen Größen von Wärmequellen bei integrierten Schaltungen im Bereich von einigen 100 μm liegen [218], wird die Breite der Probe auf $B_{HS, max} = 400 \mu\text{m}$ begrenzt. Abbildung 48 a verdeutlicht einerseits den linearen Zusammenhang zwischen Thermospannung und der Anzahl der Thermopaare und andererseits wird die Unabhängigkeit der Thermospannung von der Anzahl der Spacer pro Thermobein dargestellt. Der Innenwiderstand zeigt die zu erwartende lineare Abhängigkeit zur Anzahl der Thermopaare und den reziproken Zusammenhang zur Anzahl der Spacer pro Thermopaar (s. Abbildung 48 b). Abbildung 48 c und d veranschaulichen, dass die feste Wärmestromdichte ($\dot{q}_h \approx 21,43 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$) trotz variierender Strukturbreite und verschiedener Geometrien in nahezu konstanten Temperaturdifferenzen ΔT_{TP} und ΔT_B resultiert. Die geringen Abweichungen werden auf Simulationsungenauigkeiten zurückgeführt.

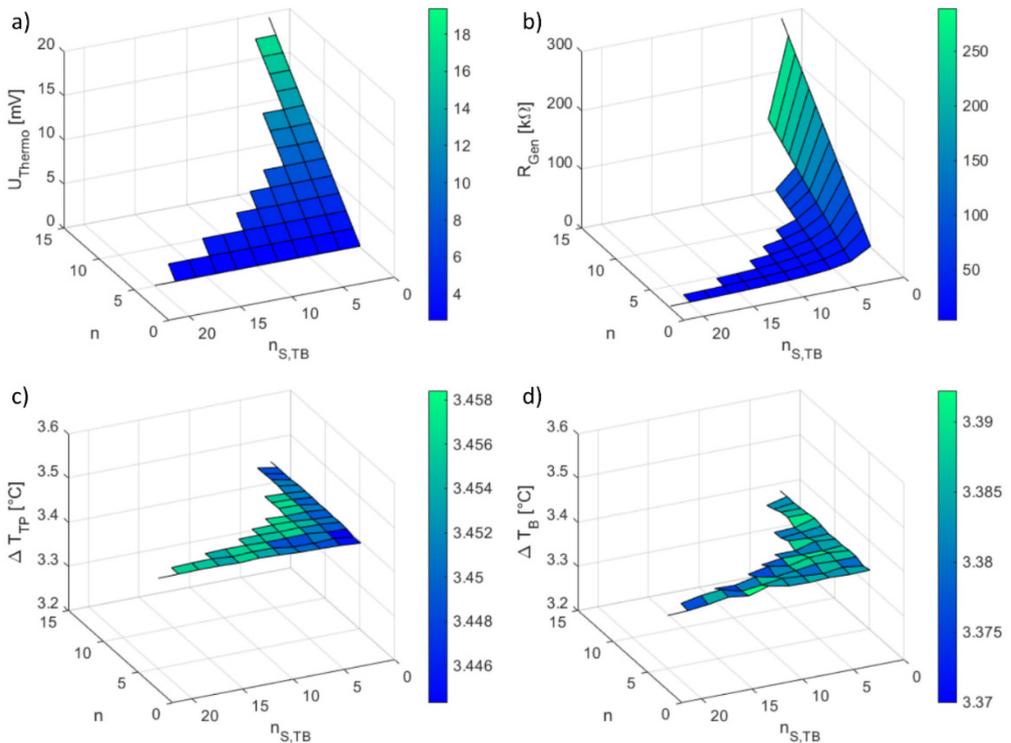


Abbildung 48: Verlauf a) der Thermospannung, b) des Innenwiderstandes, c) der Temperaturdifferenz über dem Thermobein und d) der Temperaturdifferenz zwischen den Stirnflächen der Brückenelemente bei Variation der Anzahl der Thermopaare und der Anzahl der Spacer pro Thermobein

Durch die Kombination aus Serienschaltung der Thermopaare und Parallelschaltung der Spacer für jedes Thermobein lässt sich nahezu jede Thermospannung-Innenwiderstand-Konstellation erzeugen. Der begrenzende Faktor ist nur die zur Verfügung stehende Fläche bzw. bei einer festen Thermobeinlänge die zur Verfügung stehende Breite der Probe. In dem gezeigten Fall von $B_{HS, max} = 400 \mu\text{m}$ ist die maximal erzielte Spannung $U_{Thermo} = 32,33 \text{ mV}$. Der zugehörige Generator besteht aus 25 Thermopaaren und zwei Spacern pro Thermobein und besitzt folglich einen großen Innenwiderstand $R_{Gen} = 480,26 \text{ k}\Omega$. Das andere Extremum bildet ein Generator mit 2 Thermopaaren und 32 Spacern pro Thermobein. Dieser erzeugt bei den gegebenen Randbedingungen eine Thermospannung $U_{Thermo} = 2,59 \text{ mV}$ bei einem Innenwiderstand $R_{Gen} = 2,44 \text{ k}\Omega$.

Das zweite Forschungsziel – Die Untersuchung des Wandlers als thermoelektrischer Generator und der Einfluss verschiedener Geometrieparameter auf dessen Eigenschaften mithilfe von FEM-Simulationen – wird in diesem Kapitel erreicht. Tabelle 27 fasst abschließend die wichtigsten Ergebnisse zusammen. Trotz der Möglichkeit die Thermospannung über die Anzahl der Thermopaare zu erhöhen, wird in der Regel eine Spannungswandlung benötigt, um die Thermospannung in einen für Verbraucher üblichen Spannungsbereich zu transformieren. Im folgenden Kapitel wird daher ein Spannungswandler für thermoelektrische Generatoren entwickelt und für eine Vielzahl von Thermospannung-Innenwiderstand-Konstellationen untersucht. Um den Betrieb an nanostrukturierten TEG zu analysieren, wird die Funktionsfähigkeit des Spannungswandlers insbesondere bei geringen Eingangsspannungen und großen Innenwiderständen untersucht.

Tabelle 27: Einfluss der verschiedenen Geometrieparameter auf die Eigenschaften des TEG

Parameter	Einfluss
Thermopaaranzahl n (bei L_S konstant)	Mit steigender Thermopaaranzahl n nimmt die Thermospannung U_{Thermo} sowie der Innenwiderstand R_{Gen} linear zu.
Thermopaaranzahl n (bei $R_{S,ges}$ konstant)	Aufgrund des konstanten Widerstandes der Spacer ergeben sich folgende zwei Extrema: Wenige lange oder viele kurze Spacer. Wenige lange Spacer erzeugen gegenüber vielen kurzen eine leicht erhöhte Thermospannung U_{Thermo} . Die auf den Innenwiderstand des TEG bezogene Thermospannung U_{Thermo}/R_{Gen} fällt bei vielen kleinen Spacern hingegen deutlich größer aus.
Hilfsstrukturbreite B_{HS}	Eine Verkürzung der Hilfsstrukturbreite B_{HS} führt zu einem leichten Anstieg der Thermospannung U_{Thermo} . Der Effekt tritt vor allem bei Hilfsstrukturbreiten $B_{HS} < 2 \mu\text{m}$ auf.
Hilfsstrukturabstand A_{HS}	Ein erhöhter Hilfsstrukturabstand A_{HS} resultiert in einer geringeren Thermospannung U_{Thermo} . Die Zunahme flacht bei einem Hilfsstrukturabstand $A_{HS} > 2 \mu\text{m}$ ab.
Überstand der Brückenelemente auf die Thermobeine L_{BB}	Der Überstand der Brückenelemente L_{BB} verkürzt die effizient nutzbare Thermobeinlänge: Bei steigendem L_{BB} führt dies sowohl zu einer reduzierten Thermospannung U_{Thermo} als auch zu einem geringeren Innenwiderstand R_{Gen} . Die bezogene Thermospannung U_{Thermo}/R_{Gen} steigt mit sinkendem L_{BB} .
Spaceranzahl pro Thermobein $n_{ST,B}$	Der Innenwiderstand R_{Gen} besitzt eine reziproke Abhängigkeit zur Spaceranzahl pro Thermobein $n_{ST,B}$. Da $n_{ST,B}$ keinen Einfluss auf die Thermospannung U_{Thermo} nimmt, wächst die bezogene Thermospannung U_{Thermo}/R_{Gen} mit steigender Spaceranzahl pro Thermobein.

5 Spannungswandlung für nanostrukturierte thermoelektrische Generatoren

Die von thermoelektrischen Generatoren bereitgestellte elektrische Spannung ist zu meist nicht ausreichend, um einen handelsüblichen Verbraucher zu betreiben. Beispielsweise benötigen Mikrocontroller wie der *STM32F100* [219] von *STMicroelectronics* oder der *TM4C123GH6PM* [220] von *Texas Instruments* Versorgungsspannungen im Bereich von 2 - 3,6 V oder 3,15 - 3,63 V. Aus diesem Grund wird eine Spannungswandlung in Form einer Aufwärtswandlung benötigt. Im Vergleich zur Hochleistungsspannungswandlung, bei der vor allem der Wirkungsgrad der entscheidende Faktor ist [221], muss bei der Spannungswandlung an low-power-Quellen ein größeres Anforderungsfeld erfüllt werden. So lassen sich die Qualitätsmerkmale eines Spannungswandlers für einen nanostrukturierten thermoelektrischen Generator mit den folgenden vier Punkten zusammenfassen:

1. Hoher Wirkungsgrad, um die geringe elektrische Leistung des thermoelektrischen Generators nicht weiter zu reduzieren (Leistungsanpassung), [49]
2. Funktionsfähigkeit bei hohen Innenwiderständen,
3. Funktion des Aufwärtswandlers bei geringen Eingangsspannungen,
4. Selbstständiges Anlaufen und keine zusätzliche Versorgungsspannung für die Ansteuerung [49].

Die am Markt verfügbaren Aufwärtswandler, wie der *LTC3108* [50] oder der *LTC3109* [222] der Firma *Linear Technology* (aufgekauft von *Analog Devices*) oder der ECT 310 Perpetuum [51] von EnOcean, sind für makroskopische thermoelektrische Generatoren mit geringen Innenwiderständen ausgelegt. Sie sind nicht oder nur unter einem immensen Effizienzverlust für nanostrukturierte TEG verwendbar oder benötigen, wie der *bq25505* [223] von *Texas Instruments*, eine hohe Eingangsspannung zum eigenständigen Anlaufen.

Im folgenden Kapitel wird daher ein Konzept zur Spannungswandlung speziell für nanostrukturierte thermoelektrische Generatoren mit geringen Ausgangsspannungen und hohen Innenwiderständen vorgestellt. Das Konzept wurde in Kooperation mit J. A. Singer im Rahmen einer Masterthesis [224] entwickelt. Um dieses in Form einer Schaltungssimulation zu analysieren, wird zu Beginn des Kapitels ein elektrisches Ersatzschaltbild des thermoelektrischen Generators definiert. Anschließend werden die Auswahl und die Funktionsweise der Systemkomponenten sowie das Gesamtkonzept erläutert, simuliert und auf einer Platine aufgebaut und vermessen. Im Weiteren folgt ein Vergleich zwischen dem entwickelten System und kommerziell erwerblichen Wandlern sowie aktuellen Forschungsarbeiten im Bereich der Spannungswandlung für thermoelektrische Generatoren. Abschließend wird die Eignung des Spannungswandlers unter Verwendung des in-plane thermoelektrischen Generators aus Kapitel 4 analysiert.

5.1 Ersatzschaltbild des thermoelektrischen Generators

Das elektrische Verhalten eines thermoelektrischen Generators wird mithilfe des in Abbildung 49 gezeigten Ersatzschaltbildes beschrieben. Der TEG wird durch eine reale Spannungsquelle bestehend aus einer idealen Spannungsquelle mit einem in Serie verschalteten Innenwiderstand modelliert. Der idealen Spannungsquelle wird die, durch den Seebeck-Effekt entstehende, Thermospannung U_{Thermo} zugeordnet. Diese ist abhängig vom Aufbau und dem Material des Thermogenerators sowie der anliegenden Temperaturdifferenz. Da in den folgenden Simulationen und Messungen von einer festen Temperaturdifferenz ausgegangen wird, kann die ideale Spannungsquelle als eine konstante Gleichspannungsquelle angenähert werden. Der serielle Widerstand R_{Gen} entspricht dem Innenwiderstand des thermoelektrischen Generators und setzt sich aus dem Widerstand der Thermopaare sowie der meist metallischen Verbindungen und der Kontaktwiderstände zusammen. [225] [226, pp. 246-247] [227]

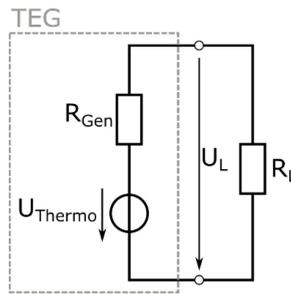


Abbildung 49: Elektrisches Ersatzschaltbild eines thermoelektrischen Generators

Wird der thermoelektrische Generator mit einem Widerstand R_L belastet (s. Abbildung 49), so ergibt sich ein Stromfluss I , gemäß

$$I = \frac{U_{Thermo}}{R_{Gen} + R_L} \quad (41)$$

Die zugehörige Leistung am Lastwiderstand P_{out} lässt sich als Produkt aus dem Spannungsabfall über dem Lastwiderstand U_L und dem Strom I beschreiben:

$$P_{out} = U_L \cdot I = \frac{U_{Thermo} \cdot R_L}{R_{Gen} + R_L} \cdot \frac{U_{Thermo}}{R_{Gen} + R_L} = \left(\frac{U_{Thermo}}{R_{Gen} + R_L} \right)^2 \cdot R_L \quad (42)$$

Unter Leistungsanpassung ($R_{Gen} = R_L$) wird die maximale Leistung an den Lastwiderstand $P_{L,max}$ abgegeben, es gilt [58, pp. 109-111]

$$P_{L,max} = \frac{U_{Thermo}^2}{4 \cdot R_{Gen}} \quad (43)$$

Unter der Annahme, dass sich der thermoelektrische Generator aus mehreren Thermopaaren zusammensetzt und die Kontaktwiderstände sowie die Widerstände der elektrischen Verbindungen gegenüber den Widerständen der Thermobeine zu vernachlässigen sind, entsprechen

die Gleichungen (41), (42) und (43) den Gleichungen (12), (16) und (17). Dies belegt, dass das dargestellte Ersatzschaltbild die elektrischen Eigenschaften eines thermoelektrischen Generators ausreichend abbildet.

Um die zuvor aufgeführten Anforderungen der Spannungswandlung zu erfüllen, werden die Vorteile eines Meißner-Oszillators und eines Aufwärtswandlers in einer zweistufigen Aufwärtswandlung kombiniert. Im Folgenden werden sowohl der Meißner-Oszillator als auch der Aufwärtswandlers charakterisiert, um anschließend eine sinnvolle Kombination der beiden Schaltungen aufzuzeigen.

5.2 Meißner-Oszillator

Die von Meißner entwickelte Oszillatorschaltung basiert auf dem Prinzip des rückgekoppelten Verstärkers, das heißt, die Ausgangsspannung wird über einen Transformator auf den Eingang zurückgekoppelt. [228, p. 345] [229, p. 875]

Abbildung 50 zeigt eine Abwandlung des Meißner-Oszillators nach J. M. Damaschke [230] bzw. P. Woias et al. [231], bestehend aus einem Transformator mit den beiden gegenseitig gewickelten Spulen L_{M1} und L_{M2} und dem Kopplungsfaktor K_1 , einem p-Kanal Sperrschicht-Feldefekttransistor T_{M1} und einem Speicherkondensator $C_{M,out}$. Zur Glättung der Quellspannung des thermoelektrischen Generators wird ein weiterer Kondensator $C_{M,in}$ verwendet. Der Lastwiderstand R_L wird ausschließlich bei der Wirkungsgradberechnung betrachtet.

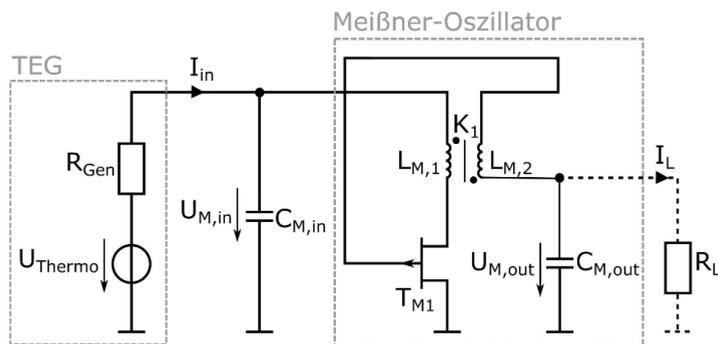


Abbildung 50: Elektrisches Ersatzschaltbild eines Meißner-Oszillators mit einem TEG als Quelle

5.2.1 Funktionsweise

Zu Beginn der Spannungswandlung ist der Speicherkondensator $C_{M,out}$ ungeladen. Der thermoelektrische Generator treibt einen Strom durch die primäre Spule L_{M1} und den aufgeschalteten Transistor T_{M1} . Über den Transformator wird eine negative Spannung induziert, welche $C_{M,out}$ positiv auflädt. Die induzierte Spannung steigt aufgrund der höheren Wicklungszahl der Sekundärseite gegenüber der Eingangsspannung an. Da der pn-Übergang des Sperrschicht-Feldefekttransistors dadurch leitend geschaltet ist, kann die Ladung über diesen abfließen. Nähert sich der Strom durch die Primärspule seinem stationären Zustand, so wird eine positive Spannung auf der Sekundärseite induziert. Die induzierte Spannung sowie die positive Spannung auf

dem Speicherkondensator verursachen eine positive Spannung am Gate des Transistors. Aufgrund des nun gesperrten pn-Übergangs des Transistors kann die Ladung nicht abfließen. Des Weiteren wird durch die positive Spannung am Gate von T_{M1} der Transistor abgeschnürt, wodurch der Strom durch L_{M1} abfällt bis der Transistor vollständig schließt. Der fehlende Strom in der Primärspule resultiert in einem Abfall der positiven Spannung am Gate von T_{M1} und der Transistor öffnet kurzzeitig. Der leitende Transistor treibt erneut einen Strom durch die Primärspule und der Vorgang wiederholt sich. [230] [231] Durch Ausnutzen dieser Eigenschwingung des Meißner-Oszillators und der Verwendung eines p-Kanal Sperrschicht-Feldeffekttransistors läuft die Spannungswandlung selbstständig an und verzichtet auf weitere Steuersignale [231]. Punkt 4 der Anforderungen für die Spannungswandlung ist somit erfüllt.

Die weiteren Anforderungen werden mithilfe einer Schaltungssimulation unter Verwendung der Software LTspice von Analog Devices durchgeführt. Für den p-Kanal Sperrschicht-Feldeffekttransistor wird ein Spice-Modell des p-JFET J270 [232] von InterFET verwendet. Die Induktivitäten L_{M1} und L_{M2} sowie die Leiterbahnwiderstände R_{LM1} und R_{LM2} werden nach Vorlage des Transformators WE-EHPI [233] von Würth Elektronik definiert (s. Tabelle 28). Das Wicklungsverhältnis beträgt 1:100, wobei die Kopplung als ideal ($K_1 = 1$) angenommen wird. Die beiden Kapazitäten $C_{M,in}$ und $C_{M,out}$ werden mit jeweils 100 nF dimensioniert.

Tabelle 28: Definition der Bauteilwerte des Transformators für die Schaltungssimulation

L_{M1}	L_{M2}	R_{ML1}	R_{ML2}
7 μ H	70 mH	0,085 Ω	205 Ω

5.2.2 Anlaufverhalten

Zu Beginn wird die Funktionsfähigkeit des Meißner-Oszillators bei geringen Eingangsspannungen (Punkt 3 der Anforderungen für die Spannungswandlung) analysiert. Hierzu wird eine transiente Untersuchung der Ausgangsspannung $U_{M,out}$ im Leerlauf bei variierenden Eingangsspannungen von 10 mV bis 200 mV durchgeführt. Abbildung 51 a zeigt das Anlaufverhalten für einen kleinen Innenwiderstand $R_{Gen} = 0,1 \Omega$: Es wird deutlich, dass ab einer Thermospannung $U_{Thermo} = 20$ mV die Ausgangsspannung nach einer Zeit $t = 1$ s Werte über 1,5 V annimmt. Die Ausgangsspannung steigt bei Erhöhung der Thermospannung weiter und erreicht bei $U_{Thermo} = 200$ mV einen Wert von über 15 V. Bei einer Thermospannung $U_{Thermo} = 10$ mV reicht die eingebrachte Leistung nicht aus, um den Oszillator in eine ausreichende Schwingung zu versetzen und somit einen Anstieg der Ausgangsspannung zu verursachen.

Wird bei sonst gleichbleibenden Randbedingungen der Innenwiderstand des TEG erhöht, so steht dem Meißner-Oszillator aufgrund des sich verändernden eingangsseitigen Spannungsteilers, bestehend aus Innenwiderstand des TEG und Eingangswiderstand des Meißner-Oszillators, eine geringere Eingangsspannung $U_{M,in}$ zur Verfügung. Bei $R_{Gen} = 10 \Omega$ sind diese Auswirkung gegenüber einem Innenwiderstand von $R_{Gen} = 0,1 \Omega$ zu vernachlässigen (s. Abbildung

51 b). Im Gegensatz dazu verändert sich bei einem Innenwiderstand $R_{Gen} = 200 \Omega$ das Anlaufverhalten deutlich (s. Abbildung 51 c): Eine Thermospannung von 20 mV ist nicht mehr ausreichend, um eine Erhöhung der Ausgangsspannung zu erzielen. Darüber hinaus reduziert sich die Ladegeschwindigkeit des Ausgangskondensators deutlich, wodurch nach einer Zeit $t = 1$ s geringere Ladestände detektiert werden. Zusätzlich ist der Effekt einer reduzierten stationären Ausgangsspannung erkennbar. Abbildung 51 d zeigt hierzu die Ausgangsspannung bei einem verlängerten Betrachtungszeitraum von $t = 5$ s und einem Innenwiderstand $R_{Gen} = 1500 \Omega$: Die Ausgangsspannung liegt zum Ende der transienten Simulation unter 10,71 V und damit unterhalb der zuvor genannten 15 V bei einem Innenwiderstand $R_{Gen} = 0,1 \Omega$ nach einer Simulationszeit $t = 1$ s. Dessen ungeachtet wird weiterhin eine deutliche Spannungserhöhung erzielt.

Allgemein benötigt der Meißner-Oszillator, aufgrund des eingangsseitigen Spannungsteilers, bei größeren Innenwiderständen der Quelle eine höhere Thermospannung zum eigenständigen Anlaufen. Dies ist bei dem Betrieb mit einem TEG zu tolerieren, da ein Anstieg des Innenwiderstandes entweder aus einer erhöhten Thermopaarzahl n oder verlängerten Thermobeinen und somit einer größeren nutzbaren Temperaturdifferenz ($\Delta T = T_h - T_k$) resultiert. Beide Ursachen führen gemäß Gleichung (11) zu einer erhöhten Thermospannung. Zusammenfassend ist der Meißner-Oszillator ohne zusätzliche Spannungsversorgung auch bei geringen Eingangsspannungen zu betreiben, womit Punkt 3 der Anforderungen für die Spannungswandlung erfüllt ist.

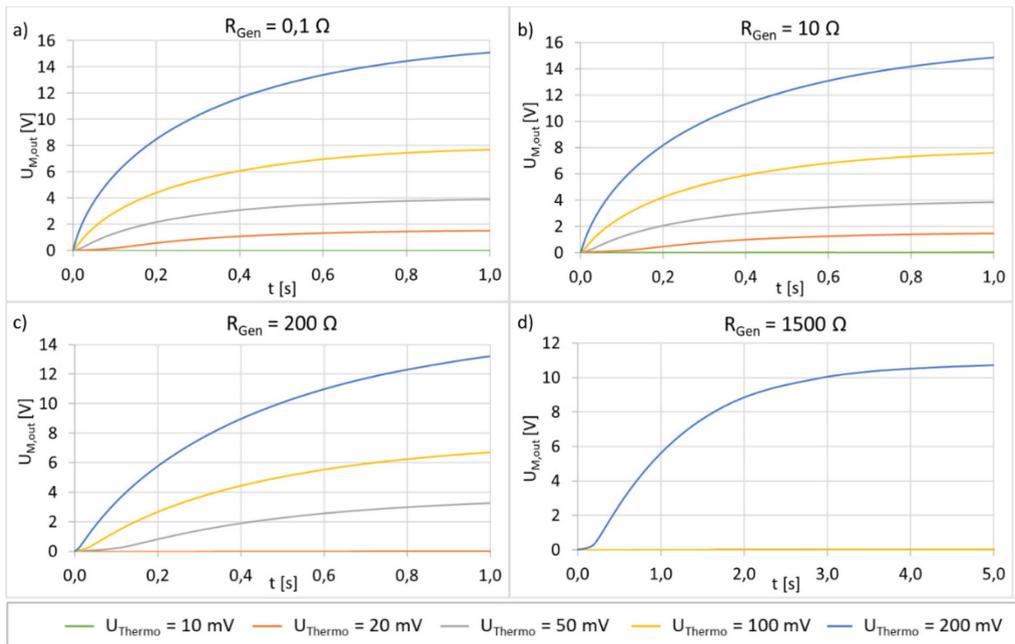


Abbildung 51: Anlaufverhalten des Meißner-Oszillators bei variierender Thermospannung und
 a) $R_{Gen} = 0,1 \Omega$, b) $R_{Gen} = 10 \Omega$, c) $R_{Gen} = 200 \Omega$ und d) $R_{Gen} = 1500 \Omega$

Das Anlaufverhalten des Meißner-Oszillators wird für variierende Innenwiderstände R_{Gen} und Thermospannungen von $U_{Thermo} = 150$ mV und $U_{Thermo} = 250$ mV in Abbildung 52 a und b dargestellt. Bei höheren Innenwiderständen des thermoelektrischen Generators wird aufgrund des eingangsseitigen Spannungsteilers eine höhere Thermospannung zum selbstständigen Anlaufen benötigt. Die Variation des Innenwiderstandes von $0,01 \Omega$ auf 100Ω zeigt sowohl bei einer Thermospannung von 150 mV als auch bei 250 mV keinen signifikanten Unterschied der Ausgangsspannung. Werden die beiden Kennlinienfelder untereinander verglichen, ergibt sich die zuvor erwähnte Steigerung der stationären Ausgangsspannung mit steigender Eingangsspannung. Ferner wird der Meißner-Oszillator unter Verwendung eines TEG mit einem Innenwiderstand $R_{Gen} = 2$ k Ω erst ab einer Thermospannung $U_{Thermo} = 250$ mV funktionsfähig. Weitere Simulationen zeigen, dass für Innenwiderstände von $R_{Gen} = 2$ k Ω , $R_{Gen} = 3$ k Ω bzw. $R_{Gen} = 4$ k Ω Thermospannungen von $U_{Thermo} = 215$ mV, $U_{Thermo} = 315$ mV bzw. $U_{Thermo} = 410$ mV benötigt werden, um nach einer Zeit von $t = 2$ s eine Ausgangsspannung von über 7 V zu erreichen.

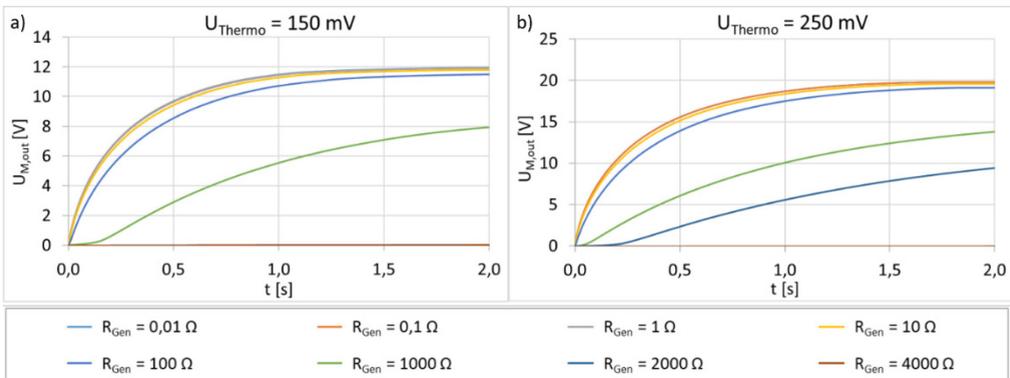


Abbildung 52: Anlaufverhalten des Meißner-Oszillators bei variierenden Innenwiderständen des TEG und a) $U_{Thermo} = 150$ mV und b) $U_{Thermo} = 250$ mV

Im Allgemeinen werden sowohl kommerziell erhältliche Spannungswandler [50] [222] als auch Wandler aktueller Forschung [234] [235] [236] für makroskopische thermoelektrische Wandler im niedrigen Ω -Bereich ausgelegt. Ihre Funktionsfähigkeit wird dementsprechend ausschließlich für diese Anwendung optimiert. Der hier vorgestellte Meißner-Oszillator bietet den Vorteil eines selbstständigen Anlaufens für Quellen mit Innenwiderständen im niedrigen k Ω -Bereich und somit eine Alternative zu den Arbeiten von Veri et al. [237] oder Carreon-Bautista et al. [238], die ebenfalls Spannungswandler für hochohmige thermoelektrische Generatoren untersuchen.

Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen, dass die benötigte Thermospannung zum selbstständigen Anlaufen mit zunehmenden Innenwiderstand steigt. Dies ist tolerierbar, da ein steigender Innenwiderstand des TEG im Allgemeinen mit einer erhöhten Thermospannung einhergeht (s. S. 87). Punkt 2 der Anforderungen für die Spannungswandlung an nanostrukturierten TEG – Funktionsfähigkeit bei hohen Innenwiderständen der Quelle – ist für den Meißner-Oszillator erfüllt.

5.2.3 Wirkungsgrad

Abschließend wird der letzte offene Punkt der Anforderungen für einen Spannungswandler – ein hoher Wirkungsgrad – untersucht. Hierzu ist es notwendig den Meißner-Oszillator im Lastfall zu betrachten, weshalb der Widerstand R_L parallel zur Ausgangskapazität $C_{M,out}$ geschaltet wird. Das gesamte Ersatzschaltbild wird in Abbildung 50 gezeigt.

Es ist allgemein zwischen dem relativen η_{rel} und dem absoluten Wirkungsgrad η_{abs} zu unterscheiden. Der relative Wirkungsgrad beschreibt das Verhältnis der Leistungsaufnahme P_{in} zur Leistungsabgabe P_{out} und ist damit ein Gütemaß für die Verluste im Aufwärtswandler [239, p. 38]. Mithilfe des Eingangs und Ausgangsstromes I_{in} und I_L lässt sich der relative Wirkungsgrad zu

$$\eta_{rel} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{U_{M,out} \cdot I_L}{U_{M,in} \cdot I_{in}} = \frac{\frac{U_{M,out}^2}{R_L}}{U_{M,in} \cdot I_{in}} \quad (44)$$

bestimmen. Der absolute Wirkungsgrad stellt hingegen die Ausgangsleistung P_{out} und die maximal erzielbare Ausgangsleistung des TEGs bei Leistungsanpassung $P_{L,max}$ in Relation [221]

$$\eta_{abs} = \frac{P_{out}}{P_{L,max}} = \frac{\frac{U_{M,out}^2}{R_L}}{\frac{U_{Thermo}^2}{4 \cdot R_{Gen}}} \quad (45)$$

Der leistungsangepasste Betrieb eines idealen Spannungswandlers wird durch $\eta_{abs} = 1$ dargestellt.

Für die Berechnung der beiden Wirkungsgrade wird der eingeschwungene Zustand des Meißner-Oszillators betrachtet. Insbesondere wird für die Eingangsleistung P_{in} und die Ausgangsleistung P_{out} der zeitliche Mittelwert des quasi stationären Falles verwendet.

Eine Vielzahl von Simulationen werden durchgeführt, um den Einfluss des Innenwiderstandes und der Thermospannung auf den absoluten und relativen Wirkungsgrad zu analysieren. Der Lastwiderstand wird so dimensioniert, dass sich eine Ausgangsspannung zwischen $U_{M,out} = 3,00$ V und $U_{M,out} = 3,15$ V einstellt. Eine Ausnahme stellt die Simulation mit einer Thermospannung $U_{Thermo} = 20$ mV dar: Mit dieser geringen Eingangsspannung ist eine Ausgangsspannung von 3 V nicht zu erreichen, daher wird bei dieser Simulation eine Ausgangsspannung von $U_{M,out} \approx 1,1$ V toleriert.

Im Folgenden wird eine grafische Darstellung der Simulationsergebnisse betrachtet. Eine vollständige Tabelle der relevanten Simulationsdaten und -ergebnisse befindet sich im Anhang D in Tabelle 42. Abbildung 53 zeigt den relativen Wirkungsgrad aufgetragen über die Thermospannung für verschiedene Innenwiderstände des Thermogenerators (bei Innenwiderständen von $R_{Gen} = 0,1 \Omega$ und $R_{Gen} = 1 \Omega$ sind die Verläufe des relativen Wirkungsgrades nahezu deckungsgleich). Unter Vernachlässigung des oben beschriebenen Sonderfalls bei einer Thermospannung von 20 mV, zeigt sich bei einem Anstieg der Thermospannung und einem konstanten

Innenwiderstand eine deutliche Abnahme des relativen Wirkungsgrades. Diese Abnahme ist mit einem steigenden Spulenstrom und den daraus resultierenden erhöhten Verlusten im Transformator zu begründen. Der Stromanstieg entsteht durch die Erhöhung der Thermospannung in Kombination mit der Reduktion des Lastwiderstandes, um bei steigender Thermospannung die vorgegebene Ausgangsspannung zu erreichen. Der maximale, in dieser Simulationsreihe aufgenommene Wirkungsgrad beträgt $\eta_{rel} = 38,39\%$ bei $U_{Thermo} = 50$ mV und $R_{Gen} = 10 \Omega$.

Bei einer konstanten Thermospannung und einem steigenden Innenwiderstand nimmt der relative Wirkungsgrad zu. Dies ist ebenfalls über den Spulenstrom zu begründen: Durch einen größeren Innenwiderstand wird der Stromfluss reduziert und die Verluste im Transformator sinken, wodurch schließlich der Wirkungsgrad steigt. Zusätzlich veranschaulicht Abbildung 53 den oben beschriebenen Effekt des nicht selbstanlaufenden Meißner-Oszillators bei zu großen Innenwiderständen und geringen Thermospannungen. So läuft der Meißner-Oszillator bei einem Innenwiderstand $R_{Gen} = 2$ k Ω erst bei einer Thermospannung $U_{Thermo} = 250$ mV an.

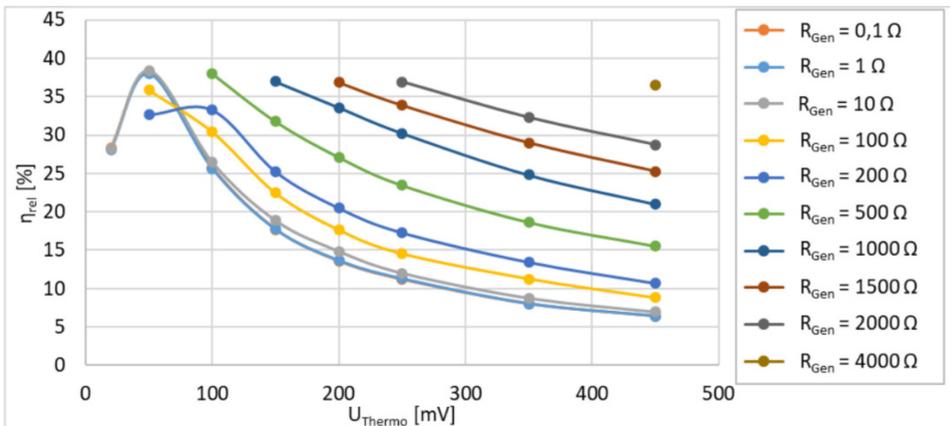


Abbildung 53: Relativer Wirkungsgrad des Meißner-Oszillators für verschiedene Generatorinnenwiderstände in Abhängigkeit von der Thermospannung

Abbildung 54 zeigt den absoluten Wirkungsgrad des Meißner-Oszillators. Bei Variation des Innenwiderstandes stellt sich heraus, dass kleine Innenwiderstände ($R_{Gen} < 10 \Omega$) zu einer schlechten Leistungsanpassung führen, was sich in einem absoluten Wirkungsgrad $\eta_{abs} < 5\%$ widerspiegelt. Bei Erhöhung des Innenwiderstandes nimmt der absolute Wirkungsgrad zu. Ein Maximum stellt sich bei $R_{Gen} = 2000 \Omega$ ein. Bei Betrachtung der Spannungsabhängigkeit zeigt sich ein Maximum des absoluten Wirkungsgrades bei einer Thermospannung $U_{Thermo} = 100$ mV. Bei dieser Thermospannung resultieren die verwendeten Lastwiderstände demnach in großen absoluten Wirkungsgraden. Der maximale, in dieser Simulationsreihe aufgenommene, absolute Wirkungsgrad liegt bei $\eta_{abs} = 36,4\%$ ($U_{Thermo} = 100$ mV, $R_{Gen} = 500 \Omega$) und ist damit weit entfernt vom Punkt der Leistungsanpassung für einen idealen Spannungswandler. Der Vorteil des selbstschwingenden und selbstanlaufenden Meißner-Oszillators wird bei der Leistungsanpassung zum Problem, da nur über Veränderung der diskreten Bauteile Einfluss auf die Schaltung genommen werden kann. Somit ist eine Maximum Power Point Tracking-Schaltung, welche den

Meißner-Oszillator unabhängig vom Innenwiderstand der Quelle und dem Lastwiderstand im Punkt der Leistungsanpassung betreibt, nicht oder nur mit unverhältnismäßigem Aufwand zu realisieren. Zusammenfassend erreicht der Meißner-Oszillator weder einen ausreichenden relativen noch einen genügenden absoluten Wirkungsgrad. Somit wird Punkt 1 der Anforderungen für die Spannungswandlung – ein hoher Wirkungsgrad – nicht erfüllt.

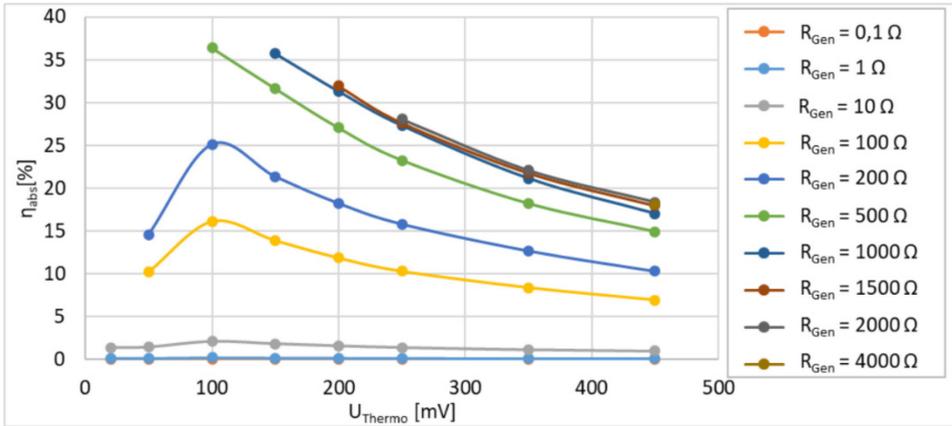


Abbildung 54: Absoluter Wirkungsgrad des Meißner-Oszillators für verschiedene Generatorinnenwiderstände in Abhängigkeit von der Thermospannung

5.3 Aufwärtswandler

Der Aufwärtswandler, auch Hochsetzsteller, Sperrwandler oder im englischen boost converter oder step-up converter genannt, dient der Wandlung einer kleinen Eingangsspannung $U_{A,in}$ in eine große Ausgangsspannung $U_{A,out}$. Die Schaltung ist in Abbildung 55 gezeigt und besteht aus einer Spule L_{A1} , einem Transistor T_{A1} , welcher als Schalter fungiert, einer Diode D_{A1} , den Ein- und Ausgangskapazitäten $C_{A,in}$ und $C_{A,out}$ sowie einem Lastwiderstand R_L . Zu Beginn sind alle Bauelemente als ideal anzusehen.

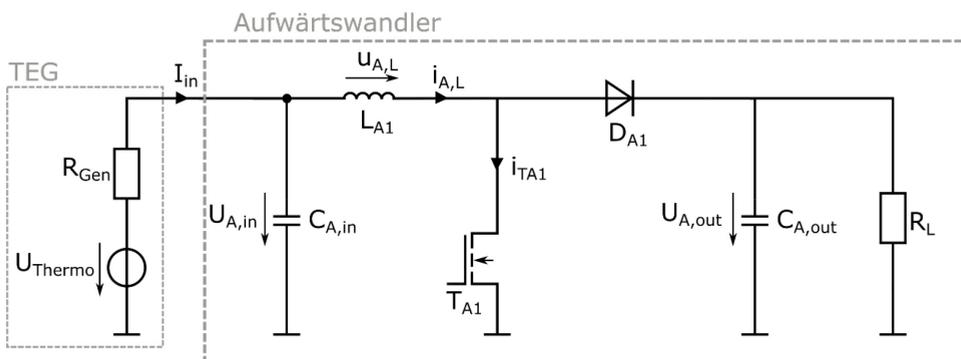


Abbildung 55: Elektrisches Ersatzschaltbild eines Aufwärtswandlers mit einem TEG als Quelle

5.3.1 Funktionsweise

Das grundlegende Funktionsprinzip lässt sich in Abhängigkeit vom Transistorschaltzustand in zwei Arbeitsschritten erklären. In der Zeitspanne t_{ein} , in der der sogenannte Boost-Transistor T_{A1} geöffnet ist (s. Abbildung 56 a), treibt die Eingangsspannung einen ansteigenden Strom $i_{A,L}$ über den Transistor durch die Induktivität. Diese speichert Energie in Form eines magnetischen Feldes. Wird der Transistor anschließend während der Zeit t_{aus} geschlossen (s. Abbildung 56 b), so fließt ein Strom über die Diode zur Ausgangskapazität und zum Lastwiderstand. Die Spannung, mit der die Ausgangskapazität geladen wird, setzt sich aus der Eingangsspannung $U_{A,in}$ und aus der aufgrund der Lenzschen Regel in der Spule entstehenden Spannung $u_{A,L}$ zusammen. Die am Ausgangskondensator entstehende Spannung $U_{A,out}$ ist stets größer als die Eingangsspannung, worin die Namensgebung des Wandlers begründet liegt. Die Eingangskapazität dient neben der Glättung der Eingangsspannung auch zur Pufferung des erhöhten Spulenstroms. Die beiden Arbeitsschritte werden periodisch wiederholt. In der Zeit des geöffneten Transistors verhindert die gesperrte Diode ein Entladen der Ausgangskapazität über den Transistor. [240, p. 246] [241, pp. 30-31] [242, p. 360] [243, pp. 85-86] [244] [245, p. 172]

Beim Aufwärtswandler ist grundlegend zwischen zwei Betriebsmodi zu unterscheiden: Dem Continuous-Conduction Mode (CCM) und dem Discontinuous Conduction Mode (DCM). Beim CCM entlädt sich die auf der Spule gespeicherte Energie während der Zeit t_{aus} nicht vollständig, sodass der Strom $i_{L,A}$ nicht auf 0 A abfällt (s. Abbildung 56 c). Beim DCM hingegen fällt der Strom nach der Zeit t_h ($t_h < t_{aus}$) auf 0 A, wodurch während der Zeit t_l kein Strom durch die Spule fließt (s. Abbildung 56 d). [241, pp. 29-35] [245, pp. 172-177]

Im stationären Zustand muss das zeitliche Integral der Spulenspannung über einer Periode null ergeben. Dementsprechend sind die Spannungszeitflächen für den CCM und DCM, symbolisiert durch die grauen Flächen in Abbildung 56 c und d, jeweils gleich groß. Für den CCM gilt somit

$$U_{A,in} \cdot t_{ein} + (U_{A,in} - U_{A,out}) \cdot t_{aus} = 0. \quad (46)$$

Wird die Periodendauer T_{TA1} als Summe aus t_{ein} und t_{aus} und das Tastverhältnis D_{TA1} als Quotient aus t_{ein} und T_{TA1} definiert, so folgt aus Gleichung (46) für die Übertragungsfunktion

$$\frac{U_{A,out}}{U_{A,in}} = \frac{T_{TA1}}{T_{TA1} + t_{ein}} = \frac{1}{1 - D_{TA1}}. \quad (47)$$

Im Falle des CCM ist die Ausgangsspannung über das Taktverhältnis frei regulierbar. [241, pp. 30-31] [242, p. 361] [245, pp. 172-173] Analog gilt für den DCM

$$U_{A,in} \cdot t_{ein} + (U_{A,in} - U_{A,out}) \cdot t_h = 0 \quad (48)$$

und mit der Definition des Taktverhältnisses D_h als Quotient aus t_h und T_{TA1} ergibt sich für die Übertragungsfunktion

$$\frac{U_{A,out}}{U_{A,in}} = \frac{t_{ein} + t_h}{t_h} = \frac{D_{TA1} + D_h}{D_h} \quad (49)$$

Der Fall des DCM tritt auf, wenn der Spulenstrom und die auf der Spule gespeicherte Energie während t_{ein} zu gering sind, um den Stromfluss während der Zeit t_{aus} zu erhalten. Durch diesen lückenden Stromfluss kommt es zu einem geringen mittleren Stromfluss $I_{A,LO}$ und aufgrund der konstanten Zeitintegrale zu einer erhöhten Ausgangsspannung. Der Vorteil der lastunabhängigen konstanten Ausgangsspannung beim CCM geht im DCM verloren. [240, pp. 256-258] [241, pp. 34-35] [244] [245, pp. 174-175]

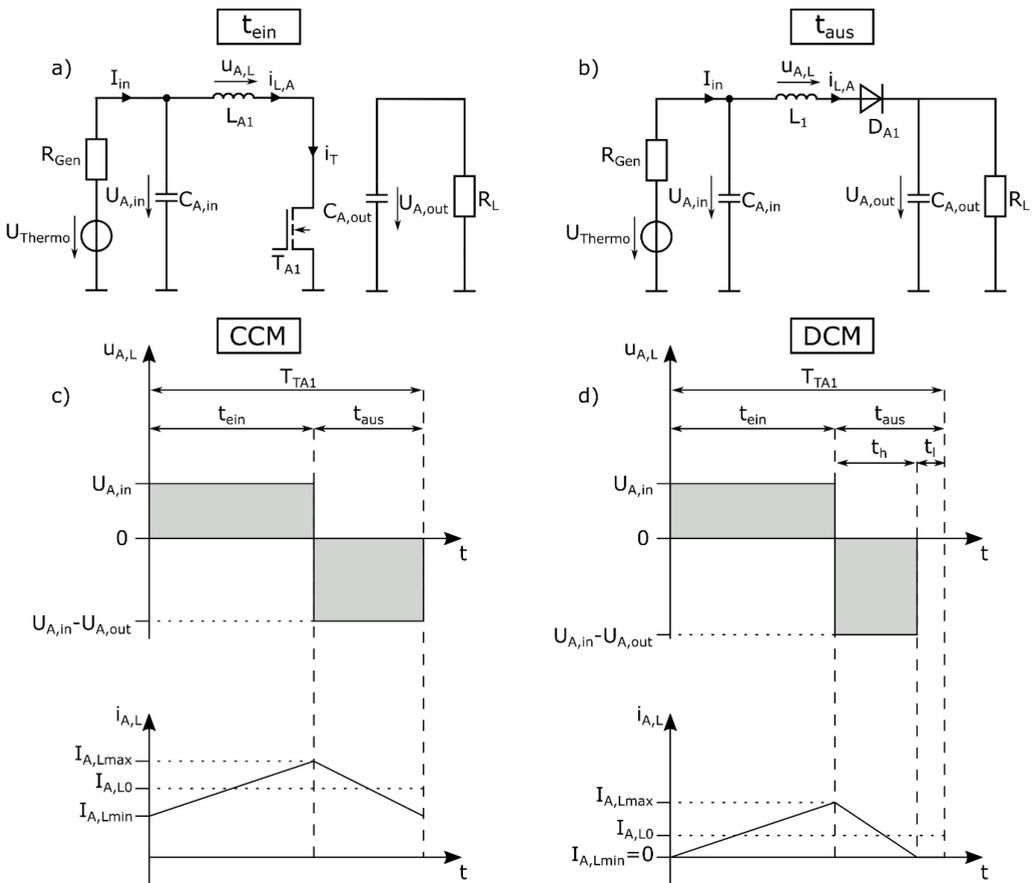


Abbildung 56: a) und b) Ersatzschaltbild des Aufwärtswandlers für t_{ein} und t_{aus} , c) und d) zeitlicher Verlauf der Spulenspannung und des Spulenstroms über eine Periode für CCM und DCM, eigene Darstellung nach [245, pp. 173-174]

5.3.2 Idealer und realer Aufwärtswandler

Mithilfe einer transienten Schaltungssimulation unter Verwendung von *LTspice* wird das zeitliche Verhalten des Aufwärtswandlers analysiert. Abbildung 57 a zeigt die Ausgangsspannung eines, gemäß Tabelle 29 spezifizierten, idealen Aufwärtswandlers. Aufgrund des idealen thermoelektrischen Generators ($R_{Gen} = 0 \Omega$) entspricht die Thermospannung der Eingangsspannung des Aufwärtswandlers ($U_{Thermo} = U_{A,in} = 100 \text{ mV}$). Es wird deutlich, dass der Wandler bis zu einem Lastwiderstand $R_L = 2 \text{ k}\Omega$ im CCM betrieben wird, da sich die Ausgangsspannung bei $D_{TA1} = 0,9$ ($T_{TA1} = 1 \text{ ms}$) lastunabhängig gemäß Gleichung (47) auf 1 V einpendelt. Ab einem Lastwiderstand $R_L = 10 \text{ k}\Omega$ entsteht ein lückender Stromfluss durch die Spule (DCM), was einen deutlichen Anstieg der Ausgangsspannung zur Folge hat.

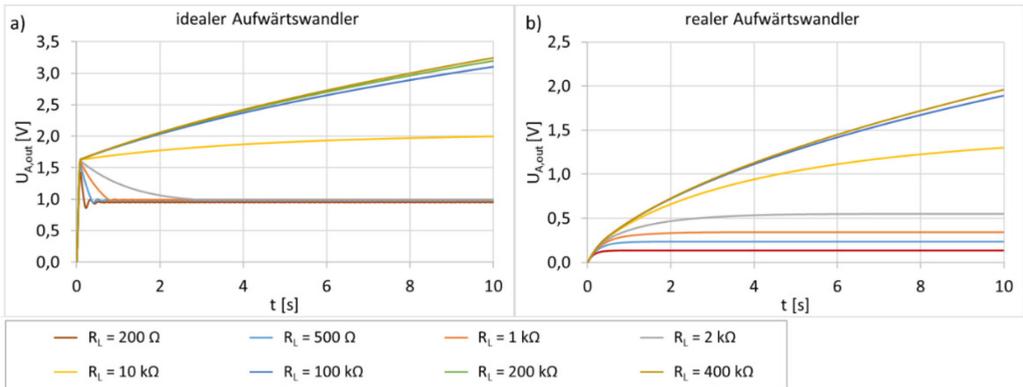


Abbildung 57: Anlaufverhalten des a) idealen und b) realen Aufwärtswandlers

Für den realen Aufwärtswandler werden die idealen Komponenten durch Modelle realer Bauteile ersetzt (s. Tabelle 29). Die Auswahl der Bauteile findet unter dem Aspekt einer minimalen Verlustleistung in der Schaltung statt. So erhält die ideale Spule mit einem Induktivitätswert $L_{A1} = 10 \text{ mH}$ den geringen Serienwiderstand $R_{LA1} = 2,6 \Omega$, welcher sich an der Spule *1410606C* [246] der Firma *Murata PS* orientiert. Der ideale Schalter T_{A1} wird durch ein Modell des n-MOSFET *RHK005N03* [247] ersetzt. Dieser zeichnet sich durch einen geringen On-Widerstand und eine geringe Eingangskapazität für schnelles Schalten aus [247]. Die ideale Diode D_{A1} wird durch ein Schottky-Dioden-Modell [248] mit einer geringen Durchlassspannung von 0,4 V und geringen Umschaltverlusten realisiert [248]. Der TEG wird weiterhin als ideal betrachtet.

Tabelle 29: Realisierung des idealen und des realen Aufwärtswandlers

	idealer Aufwärtswandler	realer Aufwärtswandler
TEG	$U_{Thermo} = 100 \text{ mV}, R_{Gen} = 0 \Omega$	$U_{Thermo} = 100 \text{ mV}, R_{Gen} = 0 \Omega$
Kondensatoren	$C_{A,in} = 100 \mu\text{F}, C_{A,out} = 1 \text{ mF}$	$C_{A,in} = 100 \mu\text{F}, C_{A,out} = 1 \text{ mF}$
Spule L_{A1}	$L_{A1} = 10 \text{ mH}, R_{LA1} = 0 \Omega$	$L_{A1} = 10 \text{ mH}, R_{LA1} = 2,6 \Omega$ [246]
Transistor T_{A1}	idealer Schalter	n-MOSFET <i>RHK005N03</i> [247]
Diode D_{A1}	ideale Diode ($U_{DA1} = 0 \text{ V}$)	Schottky-Diode <i>BAT41</i> [248]

Im Vergleich zum idealen Modell zeigt der reale Aufwärtswandler für alle Lastwiderstände eine geringere Ausgangsspannung (s. Abbildung 57 b). Dies ist mit den Verlusten aufgrund der parasitären Widerstände sowie der Durchlassspannung der Schottky-Diode zu begründen. Der reale Aufwärtswandler arbeitet nur für Lastwiderstände bis $R_L = 500 \Omega$ im CCM. Dabei wird der Stromfluss durch die Spule aufgrund der parasitären Widerstände soweit reduziert, dass die gespeicherte magnetische Energie in der Spule nicht ausreicht, um die gewünschte Ausgangsspannung von 1 V zu erreichen. Für größere Widerstände arbeitet der Aufwärtswandler im DCM und zeigt somit eine lastabhängige Ausgangsspannung.

5.3.3 Anlaufverhalten

Im Folgenden werden die vier Anforderungen der Spannungswandlung für den realen Aufwärtswandler untersucht. Zuerst wird die Abhängigkeit des Quelleninnenwiderstands analysiert. Hierzu wird der reale Aufwärtswandler bei variierenden Innenwiderständen der Quelle sowie verschiedenen Lasten bei einem Tastverhältnis von $D_{TA1} = 0,9$ und einer Periodendauer von $T_{TA1} = 1 \text{ ms}$ simuliert. In allen analysierten Simulationen arbeitet der Aufwärtswandler im DCM. Abbildung 58 a und b zeigen das Anlaufverhalten des unbelasteten und des mit einer Last von $5 \text{ M}\Omega$ belasteten Aufwärtswandlers. Dabei ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Lastszenarien zu erkennen: Es entsteht eine mit der Zeit ansteigende Spannung, die mit sinkendem TEG-Innenwiderstand größer wird. Für geringe Innenwiderstände ($R_{\text{Gen}} < 1 \Omega$) wird nach einer Zeit $t = 10 \text{ s}$ eine Spannung $U_{A,\text{out}} > 4 \text{ V}$ erreicht.

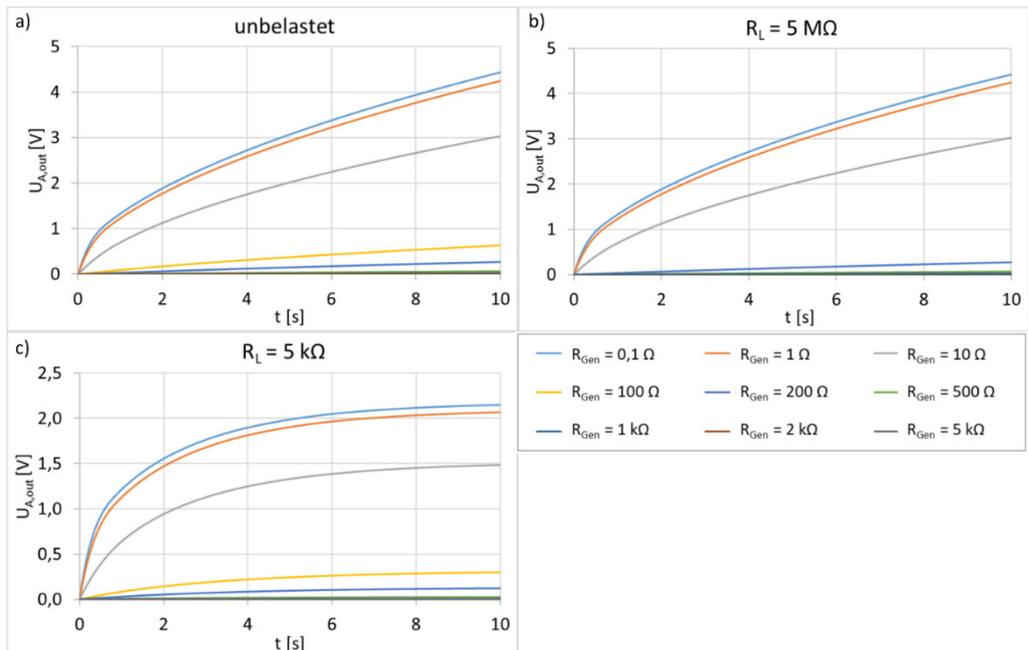


Abbildung 58: Anlaufverhalten des Aufwärtswandlers bei verschiedenen Innenwiderständen der Quelle und a) ohne Last, b) $R_L = 5 \text{ M}\Omega$ und c) $R_L = 5 \text{ k}\Omega$

Tabelle 30 zeigt ergänzend die Ausgangsspannung nach einer Zeit von einer, zwei und drei Minuten. Die Ausgangsspannung steigt für den Fall des unbelasteten und den Fall des mit $R_L = 5 \text{ M}\Omega$ belasteten Aufwärtswandlers im betrachteten Zeitraum weiter an. Bei Generatorinnenwiderständen von bis zu $1 \text{ k}\Omega$ wird nach 3 Minuten eine größere Ausgangsspannung als die Thermospannung von 200 mV generiert.

Abbildung 58 c stellt vergleichend den Fall des mit $R_L = 5 \text{ k}\Omega$ belasteten Aufwärtswandlers dar: Dabei nähert sich die Ausgangsspannung bereits nach $t = 10 \text{ s}$ dem stationären Zustand, wobei die lastabhängigen Ausgangsspannungen deutlich geringer als beim unbelasteten Aufwärtswandler sind. Des Weiteren verdeutlicht Tabelle 30, dass sich die Ausgangsspannung zwischen einer Minute und drei Minuten bei einer Last $R_L = 5 \text{ k}\Omega$ nicht signifikant verändert. Das Auftreten dieses stationären Zustandes resultiert aus einem steigenden Entladestrom des Ausgangskondensators über den geringeren Lastwiderstand, wodurch sich frühzeitig ein Gleichgewichtszustand zwischen Laden und Entladen der Ausgangskapazität einstellt.

Tabelle 30: Ausgangsspannung des realen Aufwärtswandlers bei verschiedenen Innenwiderständen der Quelle und variierender Last nach 1, 2 und 3 Minuten

R_L $U_{A,out}$ R_{Gen}	∞			5 M Ω		
	Nach 1 min	Nach 2 min	Nach 3 min	Nach 1 min	Nach 2 min	Nach 3 min
0,1 Ω	11,32 V	16,16 V	19,88 V	11,26 V	15,97 V	19,53 V
1 Ω	10,93 V	15,61 V	19,21 V	10,86 V	15,43 V	18,88 V
10 Ω	8,13 V	11,71 V	14,45 V	8,09 V	11,57 V	14,20 V
100 Ω	2,07 V	3,10 V	3,89 V	2,05 V	3,07 V	3,83 V
200 Ω	1,02 V	1,59 V	2,02 V	1,01 V	1,57 V	1,99 V
500 Ω	324 mV	546 mV	721 mV	322 mV	540 mV	709 mV
1 k Ω	120 mV	211 mV	294 mV	119 mV	208 mV	289 mV
2 k Ω	42,1 mV	81,8 mV	120 mV	41,8 mV	80,9 mV	118 mV
5 k Ω	13,9 mV	26,9 mV	39,1 mV	13,8 mV	26,6 mV	38,4 mV

R_L $U_{A,out}$ R_{Gen}	5 k Ω		
	Nach 1min	Nach 2 min	Nach 3 min
0,1 Ω	2,18 V	2,18 V	2,18 V
1 Ω	2,10 V	2,10 V	2,10 V
10 Ω	1,51 V	1,51 V	1,52 V
100 Ω	317 mV	316 mV	317 mV
200 Ω	135 mV	135 mV	135 mV
500 Ω	34,4 mV	34,3 mV	34,4 mV
1 k Ω	11,0 mV	11,0 mV	11,0 mV
2 k Ω	3,61 mV	3,60 mV	3,61 mV
5 k Ω	1,19 mV	1,19 mV	1,19 mV

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Aufwärtswandler für Thermogeneratoren mit großen Innenwiderständen geeignet ist, womit Punkt 2 der Anforderungen für die Spannungswandlung erfüllt ist. Hierbei ist es notwendig für große Ausgangsspannungen einen hohen Lastwiderstand zu wählen, um die Entladung der Ausgangskapazität zu begrenzen.

Wie für den Meißner-Oszillator (s. Abbildung 51), zeigen die Graphen in Abbildung 59 das Anlaufverhalten des realen unbelasteten Aufwärtswandlers für variierende Thermospannungen bei verschiedenen Generatorinnenwiderständen. Dabei gilt weiterhin das Tastverhältnis $D_{TA1} = 0,9$ bei einer Periodendauer $T_{TA1} = 1$ ms. Für einen Innenwiderstand $R_{Gen} = 0,1 \Omega$ und eine Eingangsspannung $U_{Thermo} = 300$ mV wird nach einer Zeit $t = 20$ s eine Ausgangsspannung $U_{A,out} = 9,86$ V erreicht (s. Abbildung 59 a). Mit sinkender Eingangsspannung nimmt die Ausgangsspannung ab: So ergibt sich aus einer Eingangsspannung von $U_{Thermo} = 50$ mV, bei sonst gleichen Bedingungen, eine Ausgangsspannung von $U_{A,out} = 1,28$ V. Die fallende Ausgangsspannung des Aufwärtswandlers bei sinkender Thermospannung ist ebenfalls für die Innenwiderstände $R_{Gen} = 10 \Omega$, 200Ω und 1500Ω zu erkennen (s. Abbildung 59 b, c und d). Mit steigendem Generatorinnenwiderstand und dem damit einhergehenden unvorteilhafteren Spannungsteiler zwischen Quelle und Aufwärtswandler fällt die Ausgangsspannung drastisch ab. So werden beispielhaft für einen Innenwiderstand $R_{Gen} = 200 \Omega$ und Eingangsspannungen $U_{Thermo} = 300$ mV, 100 mV bzw. 50 mV nach $t = 20$ s weiterhin leicht gesteigerte Ausgangsspannungen $U_{A,out} = 820$ mV, 160 mV bzw. 52 mV erzielt (s. Abbildung 59 c). Bei $U_{Thermo} = 10$ mV bzw. $U_{Thermo} = 20$ mV ist ein Abfall der Ausgangs- gegenüber der Thermospannung auf $U_{A,out} = 5$ mV bzw. 12 mV zu detektieren. Dieser Spannungsabfall ist ebenfalls für die Simulationsreihe mit $R_{Gen} = 1500 \Omega$ zu erkennen. Bei diesem Innenwiderstand zeigt sich für die Thermospannungen $U_{Thermo} = 10 - 300$ mV keine Spannungserhöhung. Die maximale Ausgangsspannung $U_{A,out} = 44$ mV wird nach $t = 20$ s bei einer Eingangsspannung $U_{Thermo} = 300$ mV erreicht (s. Abbildung 59 d).

Bei geringen Thermospannungen ist, insbesondere bei großen Innenwiderständen der Quelle, keine Aufwärtswandlung zu verzeichnen. Punkt 3 der Anforderungen der Spannungswandlung – Funktionsfähigkeit für geringe Thermospannungen – wäre mit diesen Ergebnissen somit nicht erfüllt. Da in den bisherigen Simulationen sowohl das Tastverhältnis als auch die Periodendauer des Aufwärtswandlers als konstant angenommen werden, wird im Folgenden der Einfluss dieser beiden Parameter auf das Anlaufverhalten des Aufwärtswandlers bei geringen Thermospannungen und großen Innenwiderständen der Quelle untersucht.

Die Parameter des thermoelektrischen Generators werden zu $R_{Gen} = 1500 \Omega$ und $U_{Thermo} = 200$ mV festgelegt. Ein Aufwärtswandler mit einem Tastverhältnis von $D_{TA1} = 0,9$ und einer Periodendauer $T_{TA1} = 1$ ms erzielt nach einer Zeit von $t = 20$ s bei einem solchen TEG eine Ausgangsspannung von $U_{A,out} = 22$ mV (s. Abbildung 59 d).

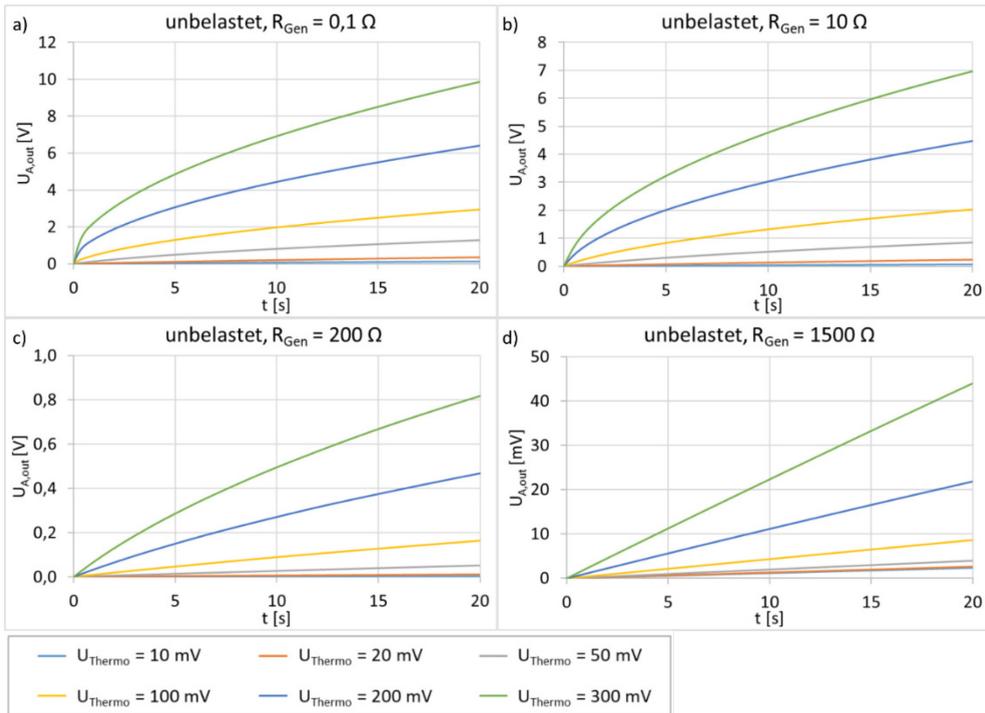


Abbildung 59: Ausgangsspannung des realen, unbelasteten Aufwärtswandlers bei variierender Thermospannung und a) $R_{Gen} = 0,1 \Omega$, b) $R_{Gen} = 10 \Omega$, c) $R_{Gen} = 200 \Omega$ und d) $R_{Gen} = 1500 \Omega$

Abbildung 60 zeigt den Einfluss des Tastverhältnisses und der Periodendauer auf die Ausgangsspannung des Aufwärtswandlers nach einer Zeit von $t = 20$ s. Beide Parameter nehmen einen enormen Einfluss auf die Ausgangsspannung. Bei großen Taktperioden $T_{TA1} = 1$ ms bzw. $T_{TA1} = 10$ ms ist ein deutlicher Abfall der Ausgangsspannung mit steigendem Tastverhältnis zu erkennen. Die maximale Ausgangsspannung wird in diesen Simulationsreihen bei niedrigen Tastverhältnissen $D_{TA1} = 0,1$ bzw. $D_{TA1} = 0,05$ erreicht und beträgt $U_{A,out} = 233,74$ mV bzw. $U_{A,out} = 172,68$ mV. Die Begründung hierfür verdeutlicht Tabelle 31, die neben der Ausgangsspannung auch die Spannungen am Eingangskondensator $U_{A,in}$ dokumentiert: Die größten Ausgangsspannungen werden generiert, wenn die Eingangsspannung ungefähr der halben Leerlaufspannung des thermoelektrischen Generators entspricht. Der thermoelektrische Generator wird dann leistungsangepasst betrieben und ihm wird die maximale Leistung entnommen (s. Kapitel 2.2.1). Das Tastverhältnis und die Periodendauer sind so gewählt, dass der Aufwärtswandler wie eine Last mit dem Wert des Innenwiderstandes wirkt. Zusätzlich verdeutlicht die Färbung der Tabelle 31, dass der Aufwärtswandler für die Taktperioden $T_{TA1} = 1$ ms und $T_{TA1} = 10$ ms im DCM betrieben wird. Die aus den großen Periodendauern resultierenden langen Zeiten für t_{aus} führen dazu, dass die in der Spule gespeicherte magnetische Energie nicht ausreicht, um den Stromfluss über den Zeitraum t_{aus} aufrechtzuerhalten. Für die Periodendauern $T_{TA1} = 0,01$ ms bzw. $T_{TA1} = 0,1$ ms liegt der Bereich der Leistungsanpassung bei höheren Tastverhältnissen von $D_{TA1} \approx 0,8$ bzw. $D_{TA1} \approx 0,35$. Durch die kurzen Periodendauern reicht bei

hohen Tastverhältnissen die in der Spule gespeicherte magnetische Energie für einen nicht lückenden Stromfluss aus, wodurch der Aufwärtswandler im CCM betrieben wird. Der Vergleich der Maxima bei verschiedenen Periodendauern zeigt, dass die maximale Ausgangsspannung mit sinkender Periodendauer steigt. Während für eine Periodendauer $T_{TA1} = 10 \text{ ms}$ keine Spannungserhöhung erzielt wird, ist bei $T_{TA1} = 0,01 \text{ ms}$ eine maximale Spannung $U_{A,out} = 438 \text{ mV}$ zu detektieren. Dies ist mit dem Betriebsmodus des Aufwärtswandlers bei Leistungsanpassung zu erklären. Bei großen Periodendauern ($T_{TA1} = 10 \text{ ms}$ und $T_{TA1} = 1 \text{ ms}$) befindet sich der Punkt der Leistungsanpassung deutlich im DCM des Aufwärtswandlers. Wird der Aufwärtswandler mit einer Periodendauer $T_{TA1} = 0,01 \text{ ms}$ betrieben, so liegt der Punkt der Leistungsanpassung im CCM. Aufgrund des lückenden Stromflusses und der somit unterbrochenen Leistungsübertragung ist für den DCM sowohl die Ausgangsleistung als auch die Ausgangsspannung geringer [244] [245, p. 174].

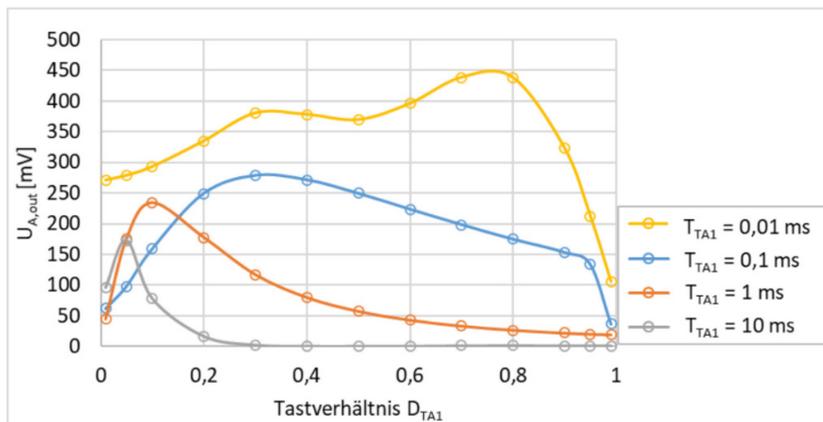


Abbildung 60: Ausgangsspannung des realen Aufwärtswandlers nach 20 s in Abhängigkeit vom Taktverhältnis und von der Periodendauer

Punkt 3 der Anforderungen für die Spannungswandlung – Funktion bei niedrigen Thermospannungen – insbesondere in Kombination mit hohen Innenwiderständen ist im leistungsangepassten Betrieb erfüllt. Um den Aufwärtswandler dauerhaft im leistungsangepassten Arbeitspunkt zu betreiben, ist ein sogenanntes Maximum Power Point Tracking (MPPT) notwendig.

Tabelle 31: Eingangsspannung und Ausgangsspannung des realen Aufwärtswandlers nach 20 s bei verschiedenen Periodendauern und Tastverhältnissen. (bei $T_{TA1} = 10$ ms schwingt die Eingangsspannung aufgrund der langen Periodendauer stark, weshalb hier der Mittelwert aufgeführt wird)

D_{TA1}	$T_{TA1} = 0,01$ ms		$T_{TA1} = 0,1$ ms		$T_{TA1} = 1$ ms		$T_{TA1} = 10$ ms	
	$U_{A,in}$ [mV]	$U_{A,out}$ [mV]	$U_{A,in}$ [mV]	$U_{A,out}$ [mV]	$U_{A,in}$ [mV]	$U_{A,out}$ [mV]	$U_{A,in}$ [mV]	$U_{A,out}$ [mV]
0,01	191,74	270,85	196,65	61,99	196,00	44,87	181,13	95,76
0,05	192,15	278,50	191,25	97,75	159,68	174,67	66,67	172,68
0,1	192,14	292,76	178,66	158,72	107,00	233,74	22,87	78,40
0,2	187,18	334,55	146,36	249,12	48,37	177,66	5,46	16,67
0,3	165,64	380,26	112,58	278,53	25,83	117,02	2,21	2,47
0,4	144,38	377,88	84,36	271,35	15,93	79,81	1,64	0,24
0,5	155,54	369,38	63,92	249,33	10,70	57,30	2,00	0,23
0,6	166,78	395,77	49,36	223,48	7,61	42,91	2,41	0,24
0,7	153,77	438,54	38,83	198,41	5,64	33,27	1,90	1,25
0,8	99,67	438,00	31,26	174,81	4,10	26,57	1,17	1,49
0,9	25,84	323,18	25,44	153,32	3,31	21,86	0,78	1,12
0,95	-4,87	212,31	22,46	133,38	2,96	20,06	0,69	1,01
0,99	-4,06	105,46	1,92	36,48	2,68	18,94	0,66	0,97

DCM

CCM

5.3.4 Maximum Power Point Tracking

Im Allgemeinen wird zwischen drei Methoden des Maximum Power Point Tracking (MPPT) unterschieden [249]. Die P&O-Methode (Perturb and Observe) variiert periodisch eine Referenzgröße, beispielsweise den Laststrom, um einen festen Wert und analysiert dabei die Veränderung der Ausgangsleistung. Bei steigender Leistung ist die gewählte Veränderungsrichtung korrekt und wird weiterverfolgt, bei sinkender Leistung wird die Referenzgröße in die entgegengesetzte Richtung variiert. Somit wird die Referenzgröße solange verändert, bis der Bereich der Leistungsanpassung erreicht wird. Im stationären Zustand schwingt der Wandler periodisch um den Punkt der Leistungsanpassung, was in einer Leistungsreduktion gegenüber dem Maximum resultiert. Der Hauptnachteil dieser Methode ist, dass schnelle Änderungen der Eingangsgrößen, wie eine stark variierende Temperatur am TEG, zu einer Fehlentscheidung bezüglich der Referenzgrößenänderung führen können. [250] [251] [252]

Der zweite oft verwendete MPPT-Algorithmus ist die Incremental Conductance Methode (IncCond). Diese bedient sich der Tatsache, dass die Ableitung der Leistung $P_{Q,IC}$ nach der Quellspannung $U_{Q,IC}$ im Punkt der Leistungsanpassung 0 ergibt:

$$\frac{dP_{Q,IC}}{dU_{Q,IC}} = I_{Q,IC} + U_{Q,IC} \cdot \frac{dI_{Q,IC}}{dU_{Q,IC}} = 0 \quad \rightarrow \quad -\frac{I_{Q,IC}}{U_{Q,IC}} = \frac{dI_{Q,IC}}{dU_{Q,IC}} \quad (50)$$

Der Quellstrom wird als $I_{Q,IC}$ bezeichnet. Gleichung (50) verdeutlicht, dass der Punkt der Leistungsanpassung über die betragsmäßige Gleichheit des differentiellen und augenblicklichen Leitwertes bestimmt werden kann. Das Vorzeichen des differentiellen Leitwertes gibt Aufschluss darüber, ob sich der Arbeitspunkt des Aufwärtswandlers auf der $U_{Q,IC}P_{Q,IC}$ -Kennlinie links ($dP_{Q,IC} / dU_{Q,IC} > 0$) oder rechts ($dP_{Q,IC} / dU_{Q,IC} < 0$) neben dem Punkt der Leistungsanpassung befindet. Um den Arbeitspunkt in den Bereich der Leistungsanpassung zu verschieben kann nun eine gezielte Variation der Spannung vorgenommen werden. Dieses Verfahren liefert gegenüber der P&O-Methode ebenfalls gute Ergebnisse bei sehr dynamischen Eingangsgrößen, da die abgegebene Leistung nicht mit dem Wert der vorherigen Iteration, sondern mit dem Punkt der Leistungsanpassung verglichen wird. [250] [252] [253]

Sowohl die P&O- als auch die IncCond-Methode benötigen die Spannungs- und Strominformationen, um die benötigten Leistungen bzw. Leitwerte zu berechnen und zu vergleichen. Die hierzu benötigte Sensorik und meist digitale Schaltungstechnik besitzt einen Leistungsbedarf, der von low power energy harvestern, wie den thermoelektrischen Wandler, nicht gedeckt werden kann. [249]

Die Constant-Reference-Voltage-Methode ist die dritte Realisierungsvariante des MPPT. Dieses oft für Photovoltaik-Anlagen verwendete Verfahren vergleicht die Quellspannung mit einer im leistungsangepassten Fall äquivalenten Spannung und passt erstere an. In der ursprünglichen Form ist die gewählte Referenzspannung fixiert und repräsentiert damit lediglich den Betrieb im Normfall. [250] [254] Die in dieser Arbeit abgewandelte Form basiert hingegen auf einer regelmäßig aktualisierten Referenzspannung. Die Funktionsweise und die zugehörigen Komponenten werden in den folgenden Kapiteln 5.3.4.1 bis 5.3.4.4 detailliert erläutert.

5.3.4.1 Abtast-Halte-Glied

Für die Constant-Reference-Voltage-Methode wird gemäß Kapitel 5.3.4 eine Referenzspannung benötigt. Die zur Leistungsanpassung gehörende Referenzspannung ist die halbe Leerlaufspannung des thermoelektrischen Generators [70, p. 68]. Um diese zu ermitteln, wird das in Abbildung 61 gezeigte Abtast-Halte-Glied [49] [69] [238] verwendet. Die Transistoren T_{SH1} bis T_{SH4} sind als n-MOSFET des Typs *RHK005N03* [247] der Firma *ROHM semiconductor* realisiert. Diese verursachen aufgrund ihres geringen On-Widerstandes eine kleine Verlustleistung und besitzen geringe Eingangskapazitäten, die das schnelle Schalten ermöglichen [247]. Die beiden Kondensatoren C_{SH1} und C_{SH2} werden mit einem Kapazitätswert von 27 nF dimensioniert. Die Funktionsweise der Schaltung basiert auf den zwei Phasen t_{p1} und t_{p2} . Die zugehörige Periodendauer T_{UP} wird als Summe aus t_{p1} und t_{p2} definiert. Der Quotient aus t_{p1} und T_{UP} wird als Tastverhältnis D_{UP} bezeichnet. Während der ersten Phase ist U_p auf high und $\overline{U_p}$ auf low, das heißt die Transistoren T_{SH2} und T_{SH4} leiten, während T_{SH1} und T_{SH3} sperren. Über T_{SH1} wird der Aufwärtswandler vom TEG getrennt, wodurch sich die Kapazität C_{SH1} und der Knoten U_{MPP} über T_{SH2} auf die Leerlaufspannung des TEG aufladen. Der Transistor T_{SH4} dient ausschließlich der Entladung der Kapazität C_{SH2} . In der zweiten Phase sind die Transistoren T_{SH1} und T_{SH3} leitend während die Transistoren T_{SH2} und T_{SH4} sperren. Der Aufwärtswandler wird über T_{SH1} mit dem TEG

verbunden und der Knoten U_{MPP} wird von der Quelle getrennt. Über einen Ladungsaustausch der auf Leerlaufspannung geladenen bzw. entladen, identischen Kondensatoren C_{SH1} und C_{SH2} entsteht am Knoten U_{MPP} die gewünschte halbe Leerlaufspannung als Referenzspannung. Diese beiden Phasen werden anschließend periodisch wiederholt, sodass einerseits ein Entladen der Kondensatoren kompensiert und andererseits die halbe Leerlaufspannung aktualisiert wird. Somit kann auf wechselnde Eingangsbedingungen, wie schwankende Temperaturunterschiede am TEG, reagiert werden. Um die ausschließlich in Phase 2 stattfindende Energieübertragung zu maximieren, muss $t_{p1} \ll t_{p2}$ gelten. Phase 1, die gleichermaßen der Aufnahme der halben Leerlaufspannung wie der Entkopplung des TEG von der Last dient, wird folglich minimiert. [69] [238]

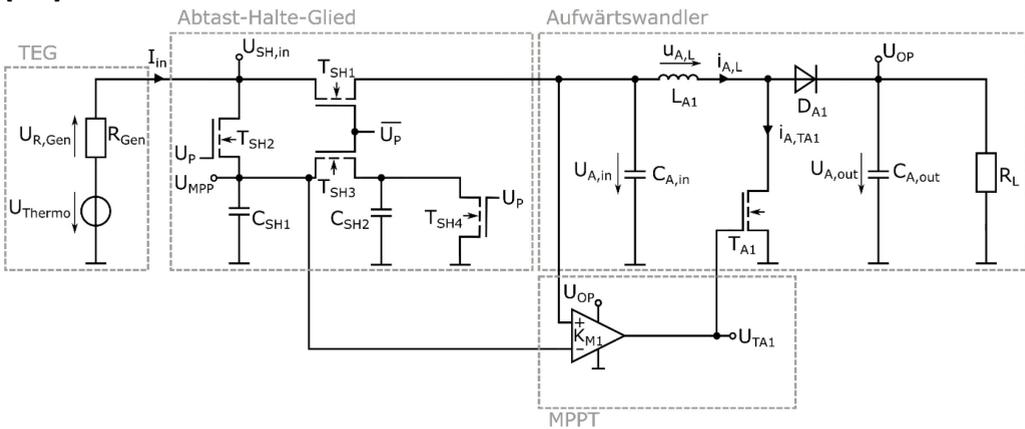


Abbildung 61: Ersatzschaltbild des TEG und des Aufwärtswandlers mit MPPT

5.3.4.2 MPPT-Komparator

Die Umsetzung des MPPT basiert auf den Arbeiten von Cho et al. [69] und Im et al. [49] und besteht einzig aus einem Komparator K_{M1} . Der Komparator vergleicht die Spannungen U_{MPP} , welche der halben Leerlaufspannung entspricht, mit der Spannung $U_{A,in}$ am Eingang des Aufwärtswandlers und regelt das Tastverhältnis sowie die Periodendauer des Transistors T_{A1} . Die Ergebnisse aus Abbildung 60 zeigen, dass über diese beiden Parameter die Leistungsanpassung geregelt werden kann. Abbildung 62 veranschaulicht den Ablauf der Regelung: Gilt $U_{A,in} > U_{MPP}$, so gibt der Komparator seine Betriebsspannung U_{OP} am Ausgang aus und der Transistor T_{A1} schaltet. Durch das Öffnen von T_{A1} kommt es zu einem Anstieg des Stromes I_{in} . Dieser verursacht wiederum einen erhöhten Spannungsabfall am Innenwiderstand R_{Gen} und resultiert in einem Abfall der Spannung $U_{A,in}$. Fällt die Spannung $U_{A,in}$ dadurch unter die Spannung U_{MPP} , so liegt der Ausgang des Komparators auf Massepotential und der Boost-Transistor T_{A1} sperrt. Der Stromkreis wird über die Diode und die Last geschlossen und der Strom I_{in} nimmt aufgrund des erhöhten Eingangswiderstandes der Schaltung ab. Der verringerte Strom verursacht einen geringeren Abfall der Spannung über dem Innenwiderstand R_{Gen} , wodurch die Spannung $U_{A,in}$ wieder über den Wert von U_{MPP} ansteigen kann. Die so entstehende Rückkopplungsschleife,

bestehend aus TEG, Komparator und Aufwärtswandler, fungiert als bistabile Kippstufe und regelt die Spannung $U_{A,in}$ auf die halbe Leerlaufspannung U_{MPP} . Der TEG wird somit leistungsangepasst betrieben. [69]

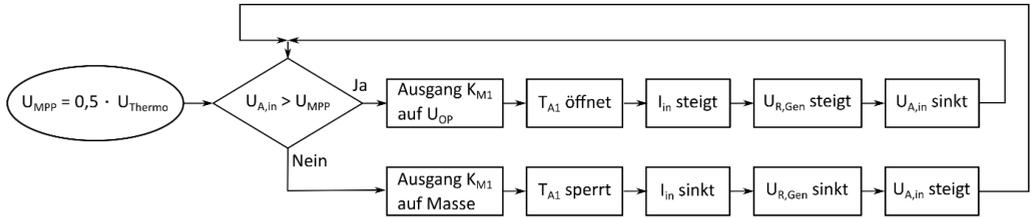


Abbildung 62: Ablaufplan des MPPT

Der Komparator wird als TLV7031 [255] von Texas Instruments ausgeführt. Dieser Komparator eignet sich besonders durch seine geringe Leistungsaufnahme und funktioniert bei Versorgungsspannungsdifferenzen zwischen 1,6 V und 6,5 V. Aus der in Abbildung 61 gezeigten Schaltung wird deutlich, dass der Komparator direkt aus dem Ausgang des Aufwärtswandlers versorgt wird. Das bedeutet einerseits, dass der Komparator während des Betriebs keine separate Spannungsversorgung benötigt. Andererseits verhindert es das selbstständige Anlaufen des MPPT und somit des Aufwärtswandlers, womit Punkt 4 der Anforderungen der Spannungswandlung – das selbstständige Anlaufen – nicht erfüllt ist. Um dies zu kompensieren, wird eine Anlaufschaltung auf Basis des Meißner-Oszillators umgesetzt. Die Realisierung wird in Kapitel 5.4.1 gezeigt und erläutert.

5.3.4.3 Pulsgenerator

Die Generierung der Steuersignale U_p und $\overline{U_p}$ des Abtast-Halte-Gliedes sind notwendig, um das MPPT-System zu vervollständigen. Hierfür wird ein Pulsgenerator mit einstellbarem Tastverhältnis basierend auf einer astabilen Kipperschaltung [256, p. 193] [257] [258, p. 194] in abgewandelter Form [259] verwendet (s. Abbildung 63).

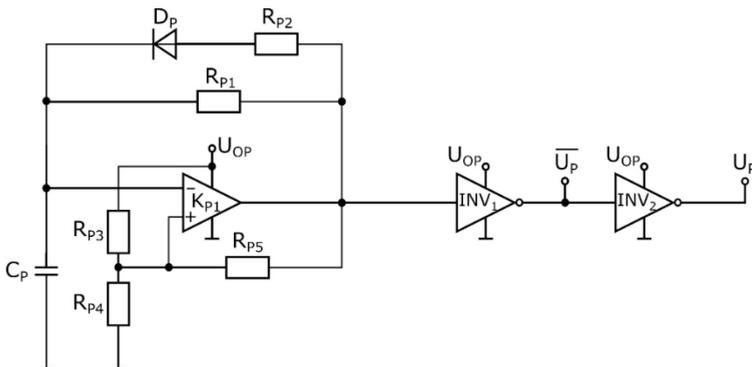


Abbildung 63: Ersatzschaltbild des Pulsgenerators

Zur Erläuterung der Funktionsweise des Pulsgenerators wird zu Beginn der linke Teil der Schaltung ohne die beiden invertierenden Operationsverstärker betrachtet. Den Hauptbestandteil des Pulsgenerators bildet der Komparator K_{P1} . Bei entladener Kapazität C_P liegt der invertierende Eingang des Komparators auf Massepotential, wohingegen die Betriebsspannung U_{OP} zu einem positiven Potential am nichtinvertierenden Eingang führt. Der Komparator generiert somit die positive Betriebsspannung U_{OP} am Ausgang. Diese lädt über den Widerstand R_{P2} und die Diode D_P die Kapazität C_P auf. Der Rückkopplungszweig mit dem Widerstand R_{P1} ist für das Aufladen des Kondensators zu vernachlässigen, da R_{P2} deutlich kleiner als R_{P1} gewählt wird. Des Weiteren wird der Komparatorausgang über R_{P5} mit dem nichtinvertierenden Eingang verbunden, wodurch sich das Potential an diesem weiter erhöht. Erreicht die Kondensatorspannung und somit die Spannung am invertierenden Eingang des Komparators einen größeren Wert als die Spannung am nichtinvertierenden Eingang, so befindet sich der Komparatorausgang auf Massepotential. Der Kondensator C_P entlädt sich über R_{P1} solange, bis die Spannung am invertierenden Eingang wieder kleiner ist als die am nichtinvertierenden. Mithilfe der verschiedenen Lade- und Entladezweige kann das Tastverhältnis und die Periodendauer eingestellt werden: Über R_{P1} bzw. R_{P2} werden die Zeiten t_{P1} bzw. t_{P2} bestimmt. Dabei gilt, je kleiner der Widerstand, desto kleiner die Zeitspanne. Ein steigender Kapazitätswert des Kondensators C_P resultiert aufgrund der RC-Zeitkonstante sowohl in einer verlängerten Zeit für t_{P1} als auch für t_{P2} und steigert die Periodendauer bei nahezu konstantem Tastverhältnis. [255] [256, pp. 192-193] [258, pp. 190-194] [259] [260, pp. 9-51-9-59].

Die beiden Inverter INV_1 und INV_2 im rechten Teil der Schaltung werden im realen Aufbau durch Inverter $SN74AUP2G04$ [261] der Firma *Texas Instruments* realisiert. Sie eignen sich durch ihre geringe Leistungsaufnahme sowie eine exzellenten Signalintegrität zur Erzeugung der Steuersignale U_p und $\overline{U_p}$ des Abtast-Halte-Gliedes [261]. Da für diesen Typen kein *Spice*-Modell zur Verfügung steht, wird in der folgenden Simulation ein *Spice*-Modell des Typs $SN74AHC1G04$ [262] verwendet. Dieser Inverter zählt ebenfalls zu den low-power Bauteilen, besitzt jedoch eine größere Stromaufnahme als der $SN74AUP2G04$. Die weiteren Bauteildimensionierungen des Pulsgenerators sind in Tabelle 32 aufgelistet.

Tabelle 32: Charakterisierung und Dimensionierung der Bauteile des Pulsgenerators

Bezeichnung	Realisierung/Bauteil	Anmerkung
Widerstand R_{P1}	5 M Ω -Potentiometer (Simulation 2,2 M Ω)	zur Variation von t_{P1}
Widerstand R_{P2}	5 M Ω -Potentiometer (Simulation 600 k Ω)	zur Variation von t_{P2}
Widerstand R_{P3}	4,7 M Ω	
Widerstand R_{P4}	510 k Ω	
Widerstand R_{P5}	10 M Ω	
Diode D_P	<i>On Semiconductor 1N4148</i> [263]	hohe Leitfähigkeit
Kondensator C_P	15 nF	
Komparator K_{P1}	<i>Texas Instruments TLV7031</i> [255]	geringe Leistungsaufnahme
Inverter $INV_{1,2}$	Platine: <i>Texas Instruments SN74AUP2G04</i> [261], Simulation: <i>Texas Instruments SN74AHC1G04</i> [262]	geringe Leistungsaufnahme

5.3.4.4 Systemverhalten

Die Funktionalität sowie die korrekte Bauteildimensionierung des Pulsgenerators, des Abtast-Halte-Gliedes sowie des MPPT-Komparators werden mit einer Schaltungssimulation unter Verwendung von *LTspice* analysiert. Das System, bestehend aus einem Thermogenerator ($U_{Thermo} = 300 \text{ mV}$, $R_{Gen} = 100 \Omega$), dem Abtast-Halte-Glied, dem Pulsgenerator, dem Aufwärtswandler mit MPPT und einem Lastwiderstand ($R_L = 100 \text{ k}\Omega$), wird untersucht (s. Abbildung 61 und Abbildung 63). Die zuvor eingeführten Bauteilgrößen werden, mit Ausnahme der Eingangskapazität $C_{A,in}$ und der Ausgangskapazität $C_{A,out}$ des Aufwärtswandlers, übernommen. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass eine Reduktion der Kapazitätswerte auf $C_{A,in} = 10 \mu\text{F}$ und $C_{A,out} = 1 \mu\text{F}$ genügen, um Entladungen ausreichend zu reduzieren. Die zum Anlaufen der Schaltung benötigte Spannung wird in Form eines zu Beginn der Simulation auf 3 V geladenen Ausgangskondensators zur Verfügung gestellt.

In Abbildung 64 a und b sind die Steuerspannungen U_p und $\overline{U_p}$ des Pulsgenerators dargestellt. Bei einer Versorgungsspannung von $U_{OP} = 4,1 \text{ V}$ weisen die Steuerspannungen eine Spannungsdifferenz von 4 V mit ausreichend steilen Flanken auf. Die Periodendauer von $T_{UP} = 20,61 \text{ ms}$ teilt sich in $t_{p1} = 385 \mu\text{s}$ und $t_{p2} = 20,22 \text{ ms}$ auf. Für U_p ergibt sich entsprechend ein Tastverhältnis $D_{UP} = 0,019$ und eine Frequenz $f_{UP} = 48,52 \text{ Hz}$. Eine kurze Entkopplung der Last vom TEG zur Aufnahme der halben Leerlaufspannung ist aufgrund von $t_{p1} \ll t_{p2}$ gegeben. Abbildung 64 c zeigt die abgetastete halbe Leerlaufspannung U_{MPP} des Abtast-Halte-Gliedes für den eingeschwungenen Zustand. Diese weicht während der Simulationszeit um bis zu 20 mV von der halben Leerlaufspannung des TEG ab. Wie in Kapitel 5.4.2 gezeigt wird, tritt diese Abweichung im realen System nicht auf (s. Abbildung 68 c). Der Fehler ist daher vermutlich mit ungenau simulierten Ausgleichsvorgängen der Kondensatoren im Abtast-Halte-Glied zu erklären. Die Kondensatoren C_{SH1} und C_{SH2} besitzen mit 27 nF ausreichende Kapazitätswerte, um während der Zeit t_{p1} die Leerlaufspannung aufzunehmen und sich während der Zeit t_{p2} nicht zu entladen. Die Leistungsaufnahme des Pulsgenerators beträgt bei einer Versorgungsspannung von 4,1 V lediglich $4,7 \mu\text{W}$ und könnte, wie oben erwähnt, durch die Verwendung der Inverter vom Typ *SN74AUP2G04* noch weiter gesenkt werden. Für die gesamte Leistung der Regelung muss die Leistungsaufnahme des Komparators zu der des Pulsgenerators addiert werden. Diese beträgt im betrachteten Fall $7,2 \mu\text{W}$, womit die gesamte Leistungsaufnahme der Regelung nur $11,9 \mu\text{W}$ beträgt.

Die Eingangsspannung $U_{A,in}$, die Referenzspannung U_{MPP} sowie der Ausgang des MPPT-Komparators und somit die Schaltspannung des Aufwärtswandlers U_{TA1} sind für eine Zeit $t = 5 \text{ ms}$ in Abbildung 64 d und e dargestellt. Bei der gegebenen Belastung ergibt sich ein Tastverhältnis von $D_{TA1} = 0,82$ bei einer Frequenz von $f_{TA1} = 3,12 \text{ kHz}$ (Periodendauer $T_{TA1} = 320 \mu\text{s}$). Mit dieser Frequenz schwingt die Eingangsspannung $U_{A,in}$ um die abgetastete halbe Leerlaufspannung U_{MPP} . Der zeitliche Mittelwert der Eingangsspannung $U_{A,in}$ über die Simulationszeit $t = 1 \text{ s}$ beträgt 142 mV und weicht aus den oben genannten Gründen geringfügig vom Idealwert von 150 mV ab. Zusammenfassend wird gezeigt, dass das MPPT über einen einzelnen Komparator realisiert werden kann.

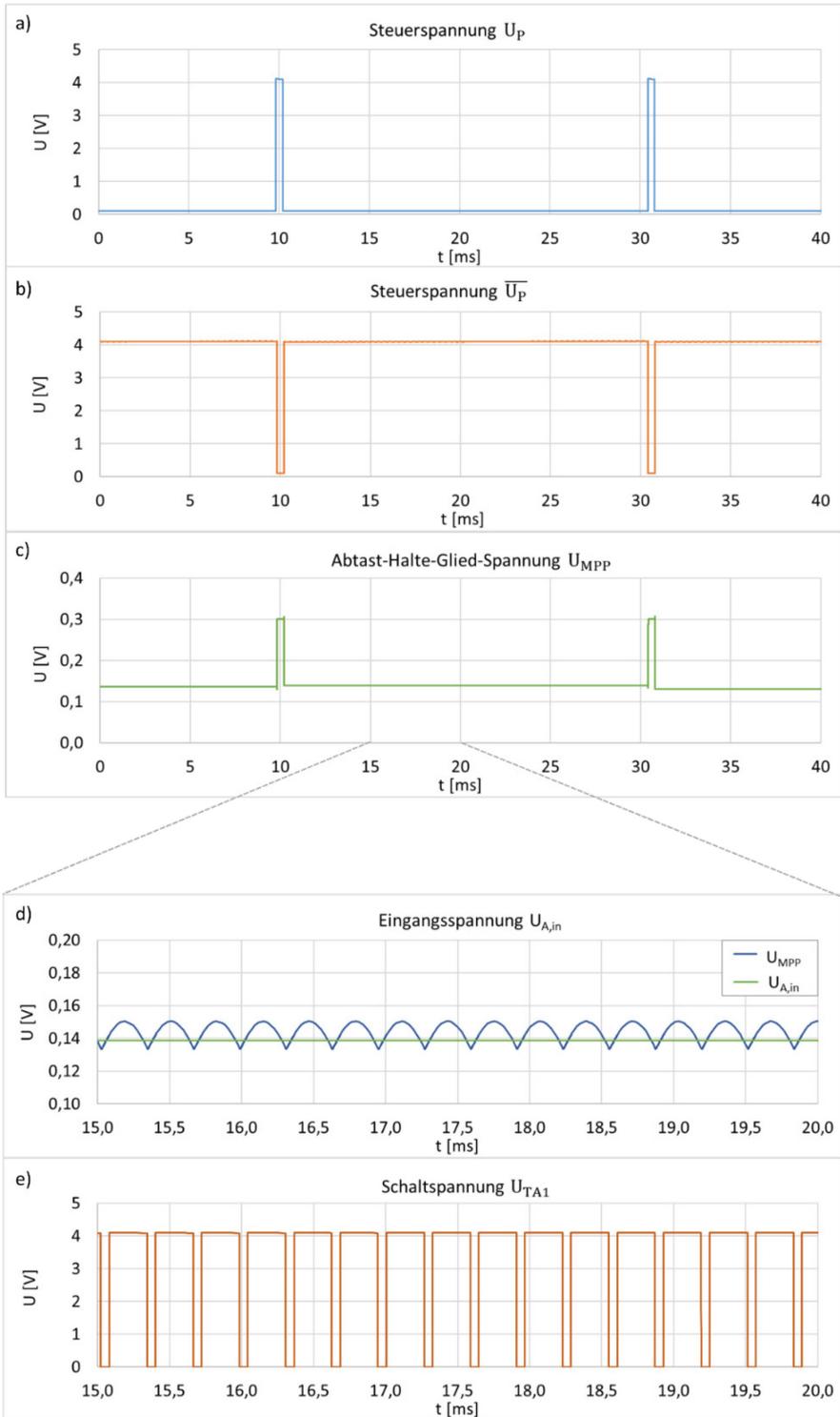


Abbildung 64: Relevante Spannungen des Aufwärtswandlers mit MPPT

5.3.5 Wirkungsgrad

Die Bewertung des Aufwärtswandlers wird mit der Betrachtung des Wirkungsgrades abgeschlossen. Hierfür ist die zuvor beschriebene Schaltungssimulation für das Gesamtsystem, bestehend aus Pulsgenerator, Abtast-Halte-Glied und Aufwärtswandler mit MPPT, zu untersuchen. Als feste Größe jeder Simulationsreihe wird die maximal von der Quelle abgegebene Leistung $P_{L,max}$ bestimmt. Diese wird mithilfe der Parameter des Thermogenerators U_{Thermo} und R_{Gen} eingestellt (s. Gleichung (43)). Der Lastwiderstand R_L wird so gewählt, dass einerseits keine relevante Entladung der Ausgangskapazität entsteht und andererseits eine Beschädigung der Inverter bzw. des Komparators durch eine erhöhte Versorgungsspannung vermieden wird. Das Anlaufen der Schaltung wird erneut über einen zu Beginn der Simulation auf 3 V geladenen Ausgangskondensator realisiert. Die relevanten Parameter der einsekündigen Simulationen befinden sich in Tabelle 43 im Anhang E. Die Eingangsleistung P_{in}

$$P_{in} = U_{SH,in} \cdot I_{in} \quad (51)$$

wird durch die Multiplikation der Eingangsspannung des Abtast-Halte-Gliedes $U_{SH,in}$ mit dem Ausgangsstrom des TEG I_{in} gebildet. Als geringster Wert für $P_{L,max}$ werden 20 μ W gewählt, was etwa dem doppelten Wert der für die Regelung des MPPT benötigten Leistung entspricht. Die Funktionsweise der Schaltung ist für diese Leistung, bei Generatorinnenwiderständen $R_{Gen} > 5 \Omega$, gegeben. Die Werte in Tabelle 43 im Anhang E bestätigen die oben getroffene Aussage der Funktionsfähigkeit des Aufwärtswandlers bei geringen Thermospannungen: Die minimale Thermospannung, die in einem Laden der Ausgangskapazität resultiert, beträgt $U_{Thermo} = 28,28$ mV ($P_{L,max} = 20 \mu$ W, $R_{Gen} = 10 \Omega$). Aufgrund des verhältnismäßig großen Verbrauchs für die Regelung ist bei der betrachteten Leistung kein großer Wirkungsgrad zu erzielen. Sowohl der relative als auch der absolute Wirkungsgrad liegen unter 26% (s. Tabelle 43 im Anhang E).

Bei einem Generatorinnenwiderstand von 5 Ω ($U_{Thermo} = 20$ mV) kann dem TEG nicht genug Leistung entnommen werden, um die Funktion des Aufwärtswandlers dauerhaft zu gewährleisten. Die geringe Eingangsleistung in Kombination mit der niedrigen Thermospannung verursacht eine Entladung der Ausgangskapazität. Nach einer Zeit $t = 1$ s wird, ungeachtet des hohen Lastwiderstandes $R_L = 10$ M Ω , eine Ausgangsspannung von $U_{A,out} = 2,83$ V detektiert. Bei einer verlängerten Simulationszeit von $t = 2,1$ s nimmt die Spannung auf $U_{A,out} = 1,93$ V ab. Der Operationsverstärker und somit die Regelung werden nicht weiter versorgt, womit die untere Funktionsgrenze des Wandlers festgelegt ist.

Des Weiteren verdeutlicht die Markierung der Tabelle 43 im Anhang E, dass der Aufwärtswandler abhängig von Generatorinnenwiderstand im DCM oder CCM betrieben wird. Bei kleinen Widerständen ($R_{Gen} = 5 \Omega$) arbeitet der Aufwärtswandler im CCM, sonst im DCM. Der Grund für diesen Effekt liegt in der Funktionsweise der MPPT-Schaltung: Bei kleinen Generatorinnenwiderständen wird durch das Öffnen von T_{A1} ein angepasster, kleiner Widerstand des Aufwärtswandlers simuliert. Entsprechend wird die Zeitspanne t_{ein} groß, während die Zeit t_{aus} sehr gering

ausfällt. In dieser geringen Zeit t_{aus} wird nicht die gesamte magnetische Energie der Spule verbraucht, wodurch der Spulenstrom nicht auf 0 A fällt. Als Beispiel dient der zweite Absatz in Tabelle 43 mit $P_{L,max} = 50 \mu\text{W}$: Für einen Widerstand $R_{gen} = 5 \Omega$ ergibt sich eine Zeit von $t_{aus} = 5 \mu\text{s}$ ($D = 0,996$), für 500Ω ergibt sich $t_{aus} = 76,71 \mu\text{s}$ ($D = 0,51$) und für 2000Ω folgt $t_{aus} = 97 \mu\text{s}$ ($D = 0,27$). Ausschließlich bei $R_{Gen} = 5 \Omega$ ist die Zeit t_{aus} so gering, dass die magnetische Energie der Spule L_{A1} nicht vollständig entladen wird und der Strom $i_{A,L}$ nicht auf 0 A fällt (CCM).

Abbildung 65 und Abbildung 66 zeigen zusammenfassend den relativen und absoluten Wirkungsgrad der Schaltung bei verschiedenen Eingangsleistungen P_{in} und Innenwiderständen der Quelle R_{Gen} basierend auf den Daten aus Tabelle 43, Anhang E. Der relative und absolute Wirkungsgrad werden mithilfe der Gleichungen (44) und (45) unter Verwendung der Ausgangsspannung des Aufwärtswandlers $U_{A,out}$ anstelle der des Meißner-Oszillators $U_{M,out}$ bestimmt. Die Eingangsleistung wird als Produkt aus Eingangsstrom I_{in} und der Eingangsspannung am Abtast-Halte-Glied $U_{SH,in}$ definiert.

Der relative Wirkungsgrad zeigt einen vom Generatorwiderstand unabhängigen Anstieg mit wachsender Eingangsleistung. Die Erklärung hierfür liegt in der festen Leistungsaufnahme der Regelung von circa $10,4 \mu\text{W}$, welche bei geringen Eingangsleistungen einen großen Anteil der zur Verfügung stehenden Leistung ausmacht. Bei steigender Leistung relativiert sich der Einfluss der Regelung und der Anstieg des relativen Wirkungsgrades flacht deutlich ab. Darüber hinaus ist ein genereller Anstieg des relativen Wirkungsgrades mit steigendem Generatorinnenwiderstand auf bis zu 82% ($R_{Gen} = 1 \text{ k}\Omega$, $P_{L,max} = 500 \mu\text{W}$) zu erkennen. Vor allem bei kleinen Widerständen $R_{Gen} = 5 \Omega$ und $R_{Gen} = 10 \Omega$ ist ein deutlicher Abfall des relativen Wirkungsgrades auf maximal $\eta_{rel} = 38\%$ bzw. $\eta_{rel} = 63\%$ zu beobachten. Dies ist mit der begrenzten Möglichkeit der Leistungsanpassung bei sehr kleinen Widerständen zu begründen. Um trotz der parasitären Widerstände von Spule, Transistoren und Diode einen geringen Widerstand zu simulieren, wählt die MPPT-Schaltung ein sehr hohes Tastverhältnis. Die daraus folgende sehr geringe Zeit für t_{aus} dient der Leistungsübertragung an die Last [241, p. 30] [244] und verursacht eine Abnahme des Wirkungsgrades. Der Anstieg des Wirkungsgrades mit steigendem Generatorinnenwiderstand stagniert ab einem Wert von $R_{Gen} = 500 \Omega$. Dies führt zu der Annahme, dass ab diesem Wert das MPPT vollständig funktioniert und die Verluste durch ohmsche bzw. kapazitive Verluste entstehen.

Der Verlauf des absoluten Wirkungsgrades bei steigender Eingangsleistung gleicht sich durch das MPPT dem des relativen Wirkungsgrades an. Sowohl die feste Leistung für die Regelung im Verhältnis zur Eingangsleistung als auch die begrenzte Funktionalität des MPPT bei geringen Widerständen zeigen ähnliche Auswirkungen auf den Kurvenverlauf. Der in der gesamten Simulationsreihe größte absolute Wirkungsgrad beträgt $\eta_{abs} = 81\%$ bei $P_{in} = 493 \mu\text{W}$ und $R_{Gen} = 500 \Omega$.

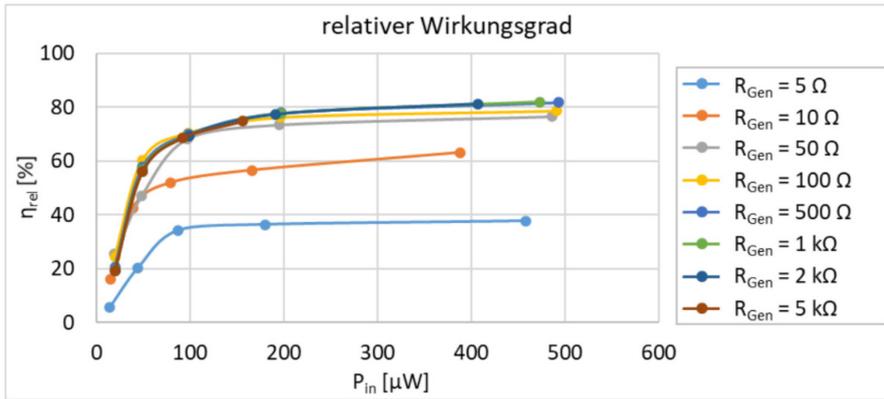


Abbildung 65: Relativer Wirkungsgrad des Aufwärtswandlers mit MPPT, Abtast-Halte-Glied und Pulsgenerator in Abhängigkeit der Eingangsleistung für variierende Innenwiderstände

Beim Vergleich von Abbildung 65 und Abbildung 66 wird jedoch ein Unterschied zwischen relativem und absolutem Wirkungsgrad deutlich: Für große Generatorinnenwiderstände R_{Gen} und große maximale Leistungen $P_{L,max}$ kommt es zu einer Abnahme des absoluten Wirkungsgrades, der sich in einem Abknicken der Kennlinien äußert. Dies ist in Abbildung 66 bei Innenwiderständen von $R_{Gen} = 2 \text{ k}\Omega$ bzw. $5 \text{ k}\Omega$ und einer Eingangsleistung von $P_{in} = 407 \text{ }\mu\text{W}$ bzw. $156 \text{ }\mu\text{W}$ deutlich zu erkennen. Dieses Abknicken ist für den relativen Wirkungsgrad in Abbildung 65 nicht zu erkennen.

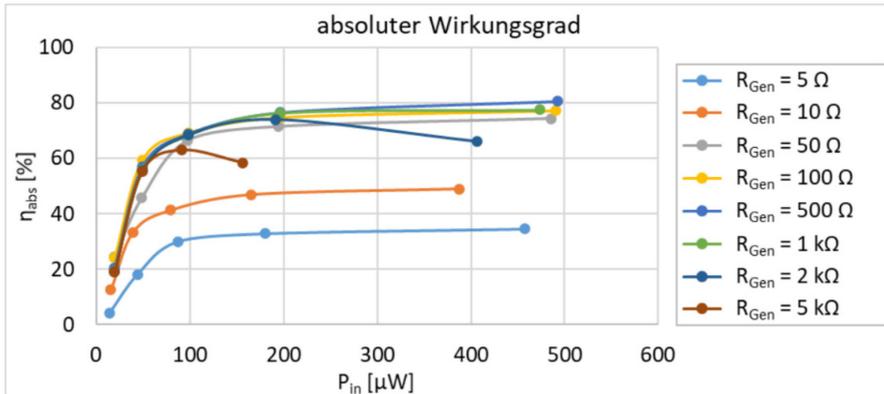


Abbildung 66: Absoluter Wirkungsgrad des Aufwärtswandlers mit MPPT, Abtast-Halte-Glied und Pulsgenerator in Abhängigkeit der Eingangsleistung für variierende Innenwiderstände

Die Konstellation aus hohem Innenwiderstand und großer maximaler Leistung führt zu einer Reduktion des Stromes I_{in} und einem Anstieg der Thermospannung U_{Thermo} . Dies resultiert in einer gesteigerten Verlustleistung am Generatorinnenwiderstand $P_{R,Gen}$ und es ergibt sich ein geringerer Ladestrom für das Abtast-Halte-Glied und die Eingangskapazität $C_{A,in}$. Der Eingangsknoten ($U_{SH,in}$) wird aufgrund des geringen Stromflusses nicht auf die Leerlaufspannung des TEG geladen und die Referenzspannung U_{MPP} nimmt einen zu geringen Wert an. Die unter Leistungs-

anpassung geltende Bedingung $P_{in} = P_{R,Gen}$ [70, p. 69] wird nicht mehr erfüllt, womit der Aufwärtswandler von seinem idealen Arbeitspunkt abweicht. Für diese theoretischen Konstellationen mit Thermospannungen $U_{Thermo} > 1V$ ist die Funktionsfähigkeit der MPPT-Schaltung nicht gewährleistet und der absolute Wirkungsgrad sinkt. Der relative Wirkungsgrad ist davon nicht betroffen, da er sich auf die Eingangsleistung P_{in} und nicht auf die maximal zur Verfügung stehende Leistung $P_{L,max}$ bezieht. Um im diesem Fall den TEG im Bereich des MPP zu betreiben, also einen möglichst großen absoluten Wirkungsgrad zu erzielen, besteht die Möglichkeit die Eingangskapazität $C_{A,in}$ zu verringern. Eine geringere Eingangskapazität ermöglicht ein Laden des Eingangsknotens auf die gewünschte halbe Leerlaufspannung des TEG, trotz des geringen Ladestromes. Tabelle 33 zeigt den Einfluss der Eingangskapazität auf den absoluten Wirkungsgrad bei $U_{Thermo} = 2V$, $R_{Gen} = 5\text{ k}\Omega$ und $R_L = 125\text{ k}\Omega$. Bei $C_{A,in} = 100\text{ nF}$ nähert sich die Spannung $U_{MPP} = 756,75\text{ mV}$ der halben Thermospannung an. Der absolute Wirkungsgrad steigt gegenüber einer Eingangskapazität von $C_{A,in} = 10\text{ }\mu\text{F}$ von $\eta_{abs} = 58,48\%$ auf $65,57\%$. Bei weiterer Reduktion der Eingangskapazität auf 10 nF entlädt sich die Eingangskapazität $C_{A,in}$ bei t_{ein} so stark, dass keine Steigerung des absoluten Wirkungsgrades erzielt werden kann.

Tabelle 33: Einfluss der Eingangskapazität auf den absoluten und relativen Wirkungsgrad der Spannungswandlung bei $U_{Thermo} = 2V$, $R_{Gen} = 5\text{ k}\Omega$ und $R_L = 125\text{ k}\Omega$

$C_{A,in}$	U_{MPP}	η_{rel}	η_{abs}
10 nF	509,63 mV	60,83%	41,54%
100 nF	756,75 mV	71,08%	65,57%
1 μF	572,28 mV	74,36%	60,17%
10 μF	537,03 mV	74,87%	58,48%

Punkt 1 der Anforderungen der Spannungswandlung – ein hoher Wirkungsgrad – wird somit vom Aufwärtswandler erfüllt. Sowohl der absolute als auch der relative Wirkungsgrad nehmen für einen großen Bereich an Innenwiderständen und Thermospannungen hohe Werte an. Das Maximum liegt sowohl für den absoluten als auch für den relativen Wirkungsgrad über 80%.

5.4 Realisierung des Spannungswandlers

Das System zur Spannungswandlung an nanostrukturierten thermoelektrischen Generatoren muss die vier in Kapitel 5 gestellten Anforderungen erfüllen. Hierfür fasst Tabelle 34 die Ergebnisse des Meißner-Oszillators und des Aufwärtswandlers mit MPPT zusammen. Weder der Aufwärtswandler noch der Meißner-Oszillator erfüllen alle Anforderungen. Folglich wird eine Kombination der beiden Systeme verwendet, welche das selbstständige Anlaufen des Meißner-Oszillators und den hohen Wirkungsgrad des Aufwärtswandlers verbindet.

Tabelle 34: Anforderungen der Spannungswandlung für den Meißner-Oszillator und den Aufwärtswandler mit MPPT

	Meißner-Oszillator	Aufwärtswandler
1. Hoher Wirkungsgrad	X	✓
2. Funktion bei hohen Innenwiderständen des TEG	✓	✓
3. Funktion bei geringen Thermospannungen	✓	✓
4. Selbstständiges Anlaufen	✓	X

5.4.1 Funktionsweise

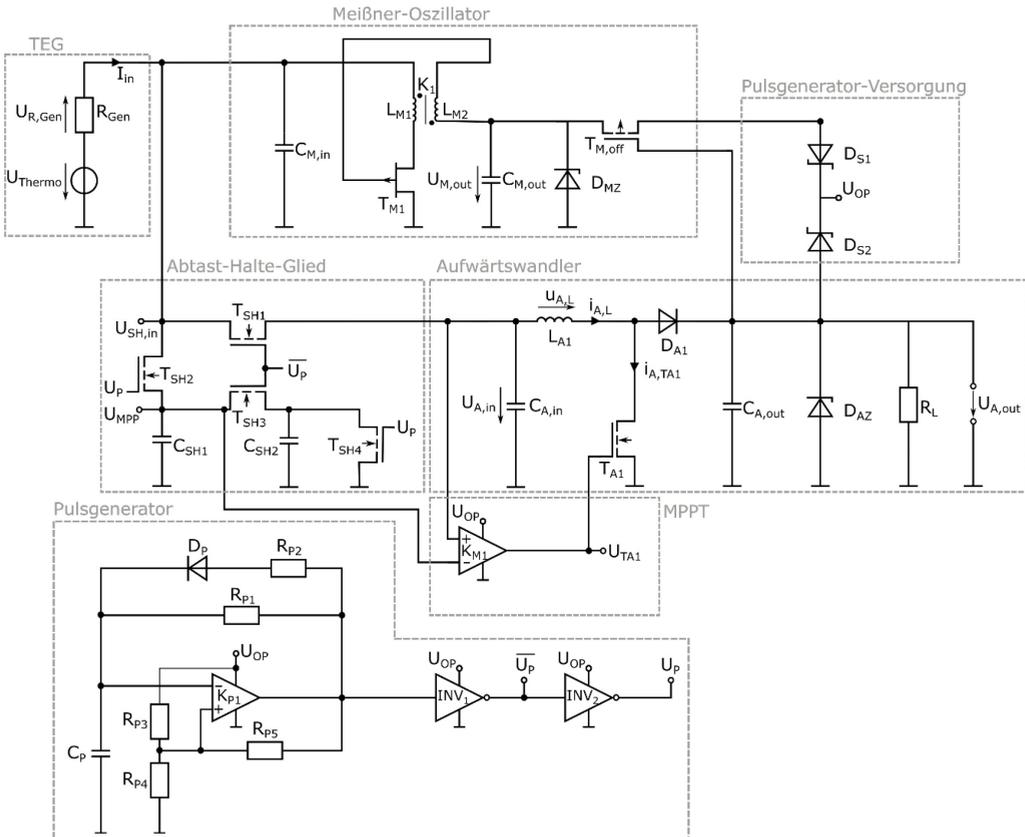
Der Aufbau der kombinierten Schaltung zur Spannungswandlung sowie die Dimensionierung der zugehörigen Bauteile ist in Abbildung 67 gezeigt. Die einzelnen Komponenten wurden in den vorherigen beiden Kapiteln erläutert und simuliert. Im Folgenden wird ausschließlich auf die Verschaltung und zusätzlichen Modifikationen eingegangen.

Der thermoelektrische Generator wird direkt mit dem Eingang des Aufwärtswandlers und des Meißner-Oszillators kontaktiert. Die Ausgänge der beiden Wandlertypen werden über die Schottky-Dioden D_{S1} und D_{S2} verbunden. Die Schottky-Dioden verhindern, dass die Wandler die Ausgangskapazität des jeweils anderen Systems laden und somit eine unnötige Last speisen. Aufgrund der geringen Durchlassspannung findet das Modell *BAT41* [248] der Firma *STMicroelectronics* Verwendung. Der Knotenpunkt der Ausgänge U_{OP} dient der Versorgung der Komparatoren und Inverter des Pulsgenerators und der MPPT-Schaltung.

Beim Anlaufen der Schaltung ist der Knoten U_{OP} ungeladen, wodurch die Funktionalität des Aufwärtswandlers nicht gegeben ist und ausschließlich der Meißner-Oszillator anläuft. Dieser lädt den Ausgangskondensator $C_{M,out}$ auf und versorgt über den durchgeschalteten Transistor $T_{M,off}$ und die Schottky-Diode D_{S1} den Pulsgenerator und den MPPT-Komparator. Der daraufhin anlaufende Aufwärtswandler lädt die Kapazität $C_{A,out}$ und der Transistor $T_{M,off}$ beginnt mit steigender Spannung $U_{A,out}$ den Meißner-Oszillator vom Ausgang zu trennen. Da dem leerlaufenden Meißner-Oszillator keine Leistung entnommen wird, reduziert er seine Stromaufnahme auf ein Minimum. Demnach nimmt der geringe Wirkungsgrad des Meißner-Oszillators nach dem Anlaufen einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Effizienz der Spannungswandlung. Zusätzlich wirken die Zener-Dioden D_{AZ} bzw. D_{MZ} am Ausgang des Aufwärtswandlers bzw. des Meißner-Oszillators als Überspannungsschutz für die Inverter und Komparatoren. Die Zener-Dioden sind vom Typ *BZX55C6V8* [264] des Herstellers *Vishay Semiconductors* und begrenzen die Ausgangsspannung auf ihre Zenerspannung von 6,8 V.

Die in Abbildung 67 gezeigte Schaltung wird abschließend mit diskreten Bauteilen auf Platinebene realisiert. Das mit *Autodesk Eagle 9.1.0* erstellte Layout enthält eine Vielzahl an Teststrukturen sowie diverse Pins zur Signalerfassung und ermöglicht somit einige Parametervariationen. Die resultierende Platinengröße von 100 mm x 80 mm besitzt bei einer spezifischen Dimensionierung das Potential einer deutlichen Flächenreduktion.

5 Spannungswandlung für nanostrukturierte thermoelektrische Generatoren



Bezeichnung	Realisierung/Bauteil	Bezeichnung	Realisierung/Bauteil
$C_{A,in}$	10 μF	$L_{M1,2}$	WE-EHPI [233]
C_{SH1}, C_{SH2}	27 nF		$L_{M1} = 7 \mu\text{H}, R_{LM1} = 85 \text{ m}\Omega$
$C_{M,in}$	1 μF		$L_{M2} = 70 \text{ mH}, R_{LM2} = 205 \Omega$
$C_{M,out}$	1 μF	T_{A1}	RHK005N03 [247]
C_p	15 nF	$T_{SH1} - T_{SH4}$	RHK005N03 [247]
$C_{A,out}$	1 μF	$T_{M,off}$	IRF9Z34NPbF [265]
D_{A1}	BAT41 [248]	T_{M1}	J270 [232]
D_P	1N4148 [263]	R_{P1}	5 M Ω -Potentiometer (2,2 M Ω)
D_{S1}, D_{S2}	BAT41 [248]	R_{P2}	5 M Ω -Potentiometer (600 k Ω)
D_{AZ}, D_{MZ}	BZX55C6V8 [264]	R_{P3}	4,7 M Ω
INV_1, INV_2	SN74AUP2G04 [261]	R_{P4}	510 k Ω
K_{M1}, K_{P1}	TLV7031 [255]	R_{P5}	10 M Ω
L_{A1}	1410606C [246]		
	$L_{A1} = 10 \text{ mH}, R_{LA1} = 2,6 \Omega$		

Abbildung 67: Schaltplan der gesamten Schaltung zur Spannungswandlung, eigene Darstellung nach [224]

5.4.2 Systemverhalten

Zur Verifikation der Funktionsfähigkeit der bestückten Platine und zum Vergleich der Messergebnisse mit denen der Simulation, wird die Schaltung mit einem Präzisions-Spannungsgeber *S160* der Firma *Knick* betrieben. Dieser Spannungsgeber verhält sich wie eine ideale Spannungsquelle mit Innenwiderstand und dient als Ersatz für einen variablen thermoelektrischen Generator. Zur Variation des Innenwiderstandes wird ein zusätzliches Potentiometer bzw. weitere Widerstände am Eingang verwendet. Die transienten Signale werden mithilfe eines Oszilloskops *TDS 1001B* der Firma *Tektronix* aufgenommen. Zur Erfassung der statischen Signale werden Tischmultimeter vom Typ *3136A* der Firma *Escort* verwendet.

Zu Beginn wird die Schaltung mit einer Thermospannung $U_{Thermo} = 300 \text{ mV}$ ($R_{Gen} = 97,66 \text{ } \Omega$) betrieben und mit einem Widerstand $R_L = 100 \text{ k}\Omega$ belastet. Abbildung 68 zeigt die relevanten Signale der gesamten Schaltung als Äquivalent zu den simulierten Signalen des Aufwärtswandlers mit MPPT in Abbildung 64. In Abbildung 68 a und b sind die Steuerspannungen U_p und $\overline{U_p}$ gezeigt. Für die Steuerspannung U_p ergibt sich durch die Potentiometer-Einstellungen von R_{P1} und R_{P2} eine Periodenlänge $T_{UP} = 26,82 \text{ ms}$ mit einem Tastverhältnis $D_{UP} = 0,0142$ (Simulation: $T_{UP} = 20,61 \text{ ms}$, $D_{UP} = 0,019$). Die Abtast-Halte-Glied-Spannung in Abbildung 68 c verdeutlicht, dass Periodendauer und Tastverhältnis ausreichend gewählt sind, um die halbe Leerlaufspannung der Quelle ausreichend genau aufzunehmen. Der Mittelwert der Abtast-Halte-Glied-Spannung U_{MPP} beträgt, über den betrachteten Zeitraum in Abbildung 68 d, 147 mV und weist ein Rauschen von $\pm 13 \text{ mV}$ auf. Die in der Simulation auftretende Abweichung der Abtast-Halte-Glied-Spannung ist somit in der Messung nicht zu detektieren. Um bei der gegebenen Last Leistungsanpassung zu generieren, erzeugt die MPPT-Schaltung die Schaltspannung U_{TA1} mit einer Periodendauer $T_{TA1} = 256 \text{ } \mu\text{s}$ ($f_{TA1} = 3,91 \text{ kHz}$) und einem Tastverhältnis $D_{TA1} = 0,85$ (s. Abbildung 68 e). Die geringen Abweichungen zur Simulation ($T_{TA1} = 320 \text{ } \mu\text{s}$, $f_{TA1} = 3,12 \text{ kHz}$, $D_{TA1} = 0,82$) sind über Bauteiltoleranzen und parasitäre Einflüsse zu erklären. Des Weiteren wurde in der Simulation auf die Anlaufschaltung in Form des Meißner-Oszillators verzichtet, die im realen System eine zusätzliche Last darstellt.

Abbildung 69 zeigt ergänzend das Anlaufverhalten der Schaltung: Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ wird die Schaltung mit der Quelle verbunden und der Meißner-Oszillator generiert eine ansteigende Spannung am Ausgang $U_{M,out}$. Nach einer Zeit von $t = 0,5 \text{ s}$ beträgt die Ausgangsspannung des Meißner-Oszillators $2,5 \text{ V}$. Diese Spannung ist ausreichend, um die Versorgung des Pulsgenerators und des MPPT-Komparators zu gewährleisten, sodass der Aufwärtswandler anläuft. Dieser benötigt unter den gegebenen Bedingungen eine weitere Sekunde, um eine stabile Ausgangsspannung zu erzeugen. Diese ist mit $U_{A,out} = 3,7 \text{ V}$ aufgrund von parasitären ohmschen und kapazitiven Verlusten im realen System etwas geringer als in der Simulation ($U_{A,out} = 4,1 \text{ V}$). Die Ausgangsspannung stellt über die Schottky-Diode D_{S2} die Versorgung des Pulsgenerators dar und nimmt als Ladespannung für den Kondensator C_P direkten Einfluss auf die Periodendauer und das Tastverhältnis der Steuerspannung U_p . Die Differenz der Ausgangsspannung von Simulation und realem System bietet somit eine weitere Erklärung für die oben beschriebene geringe Abweichung des zeitlichen Verlaufs der gemessenen und simulierten Steuerspannung U_p .

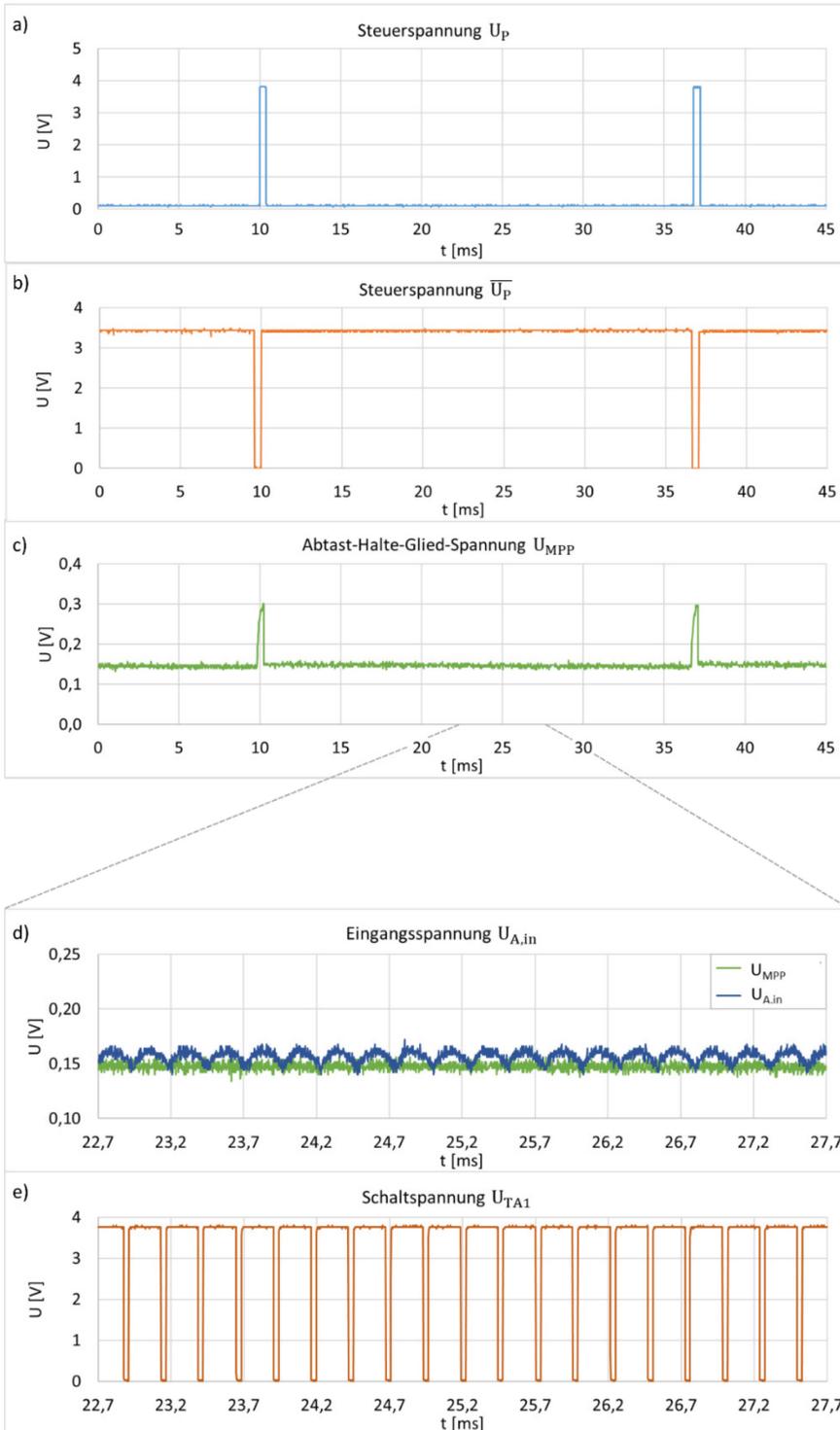


Abbildung 68: Transiente Spannungsverläufe der Gesamtschaltung

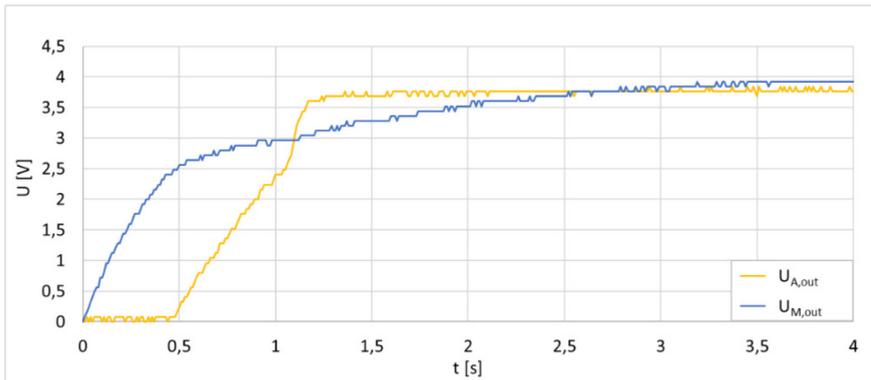


Abbildung 69: Anlaufverhalten der Gesamtschaltung

5.4.3 Wirkungsgrad

Der relative und absolute Wirkungsgrad der Gesamtschaltung zur Spannungswandlung werden mithilfe der Gleichungen (44) und (45) bestimmt. Hierzu werden bei verschiedenen Generatorinnen- und Lastwiderständen die Leerlaufspannung der Quelle U_{Thermo} und die Ausgangsspannung $U_{A,out}$ gemessen. Um die Eingangsleistung P_{in} ohne die Messung des Eingangsstromes zu bestimmen, wird zusätzlich die Eingangsspannung $U_{SH,in}$ aufgenommen. Die Eingangsleistung bestimmt sich zu [221]

$$P_{in} = U_{SH,in} \cdot I_{in} = U_{SH,in} \cdot \left(\frac{U_{Thermo} - U_{SH,in}}{R_{Gen}} \right). \quad (52)$$

Tabelle 44 im Anhang F zeigt die relevanten Parameter, die Eingangs- und Ausgangsleistungen und die daraus resultierenden Wirkungsgrade der Messungen für die Gesamtschaltung. Wie in der Simulation in Kapitel 5.3.5 wird als feste Größe jeder Simulationsreihe die maximal von der Quelle abgegebene Leistung $P_{L,max}$ gewählt. Diese wird über die Charakteristika der Quelle U_{Thermo} und R_{Gen} definiert. Über den Lastwiderstand wird eine Ausgangsspannung zwischen $U_{A,out} = 3$ V und $U_{A,out} = 5$ V eingestellt. Folglich wird eine erhöhte Versorgungsspannung für die Inverter und Komparatoren der Regelung vermieden. Zusätzlich werden die Simulationsergebnisse für den Aufwärtswandler mit MPPT, Abtast-Halte-Glied und Pulsgenerator bei derselben Quelle und Last aufgeführt. Aufgrund der hohen Komplexität des Gesamtsystems mit dem Meißner-Oszillator als Anlaufschaltung werden während der Simulation Konvergenzprobleme festgestellt. Aus diesem Grund wird, wie im vorangegangenen Kapitel, das Anlaufen des MPPT-Aufwärtswandlers über einen auf 3 V geladenen Ausgangskondensator $C_{A,out}$ realisiert.

Zur Übersicht werden in Abbildung 70 a und b ausgewählte relative und absolute Wirkungsgrade der in Tabelle 44 in Anhang F dokumentierten Mess- und Simulationsergebnisse dargestellt. Der relative Wirkungsgrad der Messung zeigt bei Variation der Eingangsleistung und verschiedenen Generatorinnenwiderständen ein ähnliches Verhalten wie in der Simulation. Es ist unabhängig vom Generatorinnenwiderstand eine Steigung des relativen Wirkungsgrades mit

zunehmender Eingangsleistung zu erkennen. Dies ist mit dem Verhältnis aus Leistungsverbrauch der MPPT-Regelung und der Eingangsleistung zu begründen: Bei geringen Eingangsleistungen benötigt die Regelung einen größeren Anteil der zur Verfügung stehenden Leistung, wodurch der Wirkungsgrad sinkt. Außerdem wird ein Anstieg des relativen Wirkungsgrades mit steigendem Innenwiderstand deutlich. Die Begründung liegt, wie in Kapitel 5.3.5 ausführlich erläutert, in der begrenzten Fähigkeit der Schaltung eine Leistungsanpassung für sehr geringe Innenwiderstände zu erzeugen. Das Maximum des gemessenen relativen Wirkungsgrades wird bei hohen Eingangsleistungen erreicht und nimmt bei kleinen Innenwiderständen $R_{Gen} = 11,8 \Omega$ bzw. $R_{Gen} = 21,6 \Omega$ Werte von $\eta_{rel} = 65,28\%$ bzw. $\eta_{rel} = 68,92\%$ an. Bei größeren Innenwiderständen $R_{Gen} = 98,3 \Omega$ bis $R_{Gen} = 659 \Omega$ werden Wirkungsgrade $\eta_{rel} > 75\%$ erreicht. Das gemessene Maximum liegt bei $\eta_{rel} = 79,27\%$ und wird bei $P_{in} = 500 \mu\text{W}$, $U_{Thermo} = 1148 \text{ mV}$ und $R_{Gen} = 659 \Omega$ erzielt. Im Allgemeinen liegen die Messergebnisse für geringe Eingangsleistungen leicht über den Simulationsergebnissen und für steigende Leistungen etwas darunter: Der gemessene relative Wirkungsgrad liegt bei $P_{L,max} = 20 \mu\text{W}$ im Durchschnitt 3,3% über den Simulationsergebnissen und für $P_{L,max} = 500 \mu\text{W}$ etwa 3,6% darunter.

Auch der absolute Wirkungsgrad zeigt den durch die Simulation erwarteten Verlauf. Der maximal erzielte absolute Wirkungsgrad wird ebenfalls unter den Parametern $P_{in} = 500 \mu\text{W}$, $U_{Thermo} = 1148 \text{ mV}$ und $R_{Gen} = 659 \Omega$ erzielt und beträgt $\eta_{abs} = 79,21\%$ und ist nur geringfügig niedriger als der simulierte Wert von $\eta_{abs} = 80,52\%$. Zusätzlich zeigt Tabelle 44 im Anhang F, dass die reale Schaltung ebenfalls für Innenwiderstände $R_{Gen} = 1 \text{ k}\Omega$ und $R_{Gen} = 2 \text{ k}\Omega$ hohe absolute Wirkungsgrade von $\eta_{abs} = 75,73\%$ und $\eta_{abs} = 74,10\%$ erreicht. Erst bei weiterer Steigerung des Widerstandswertes auf $R_{Gen} = 4 \text{ k}\Omega$ ist ein deutlicher Abfall auf $\eta_{abs} = 65,87\%$ zu messen. Insgesamt werden für kleinere Eingangsleistungen absolute Wirkungsgrade erzielt, die über den simulierten Werten liegen. Für $P_{L,max} = 20 \mu\text{W}$ beträgt die durchschnittliche Abweichung zwischen Simulations- und Messergebnissen 5,7%. Bei größeren Innenwiderständen und steigenden Eingangsleistungen nähern sich die Simulationsergebnisse den Messwerten an.

Die Abweichungen zwischen den Messwerten und der Simulation für den relativen und absoluten Wirkungsgrad entstehen einerseits durch unzureichend genaue *Spice*-Modelle der Bauteile und andererseits durch die Vernachlässigung von Leiterbahnwiderständen und parasitären Kapazitäten in der Simulation. Darüber hinaus werden in der Messung Inverter vom Typ *SN74AUP2G04* [261] anstelle der in der Simulation genutzten *SN74AHC1G04* [262] verwendet. Der Inverter *SN74AUP2G04* besitzt gemäß der Datenblätter eine geringere Leistungsaufnahme, lässt sich jedoch durch das Fehlen eines vom Hersteller bereitgestellten *Spice*-Modells nicht in die Simulation einbinden. Die daraus im realen System auftretende verringerte Leistungsaufnahme der Regelung bewirkt, insbesondere bei kleinen Eingangsleistungen, eine Steigerung des Wirkungsgrades gegenüber der Simulation. Diese erhöhte Leistungsaufnahme der Regelung wirkt sich, insbesondere bei einer geringen Leistung $P_{L,max} = 20 \mu\text{W}$, auf die Ausgangsspannung $U_{A,out}$ aus: Während bei der Messung des realen Systems für alle Konstellationen aus Tabelle 44 eine Ausgangsspannung $U_{A,out} > 3 \text{ V}$ detektiert wird, entlädt sich die Ausgangskapazität

in der Simulation für den Innenwiderstandsbereich $R_{Gen} = 50,9 \Omega - 659 \Omega$. Die Simulation verzichtet aus den oben aufgeführten Gründen auf den Meißner-Oszillator als Eingangsschaltung und ermöglicht das Anlaufen über eine vorgeladene Kapazität. Im realen System wird der Meißner-Oszillator nach dem Anlaufen durch den Transistor $T_{M,off}$ von der Last getrennt und weist nur eine geringe Leistungsaufnahme auf, liefert jedoch durch sein Anlaufverhalten andere Startbedingungen für den Aufwärtswandler mit MPPT als in der Simulation. Diese veränderten Startbedingungen stellen eine zusätzliche Erklärung für die Abweichung zwischen Mess- und Simulationswerten dar.

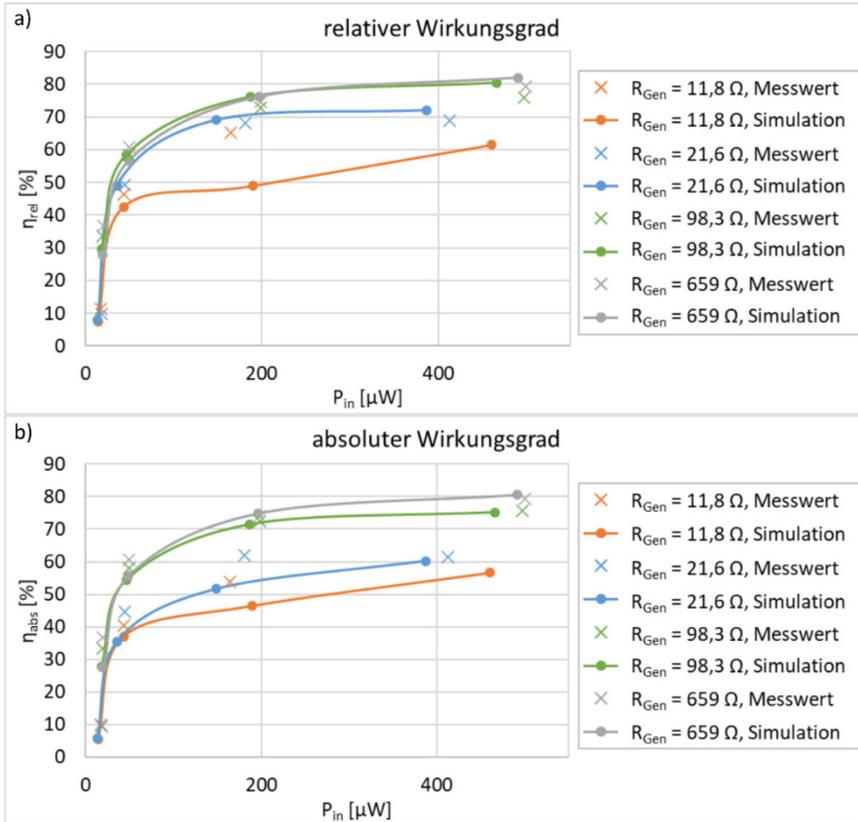


Abbildung 70: a) Relativer und b) absoluter Wirkungsgrad der Gesamtschaltung zur Spannungswandlung im Vergleich mit dem Wirkungsgrad des simulierten Aufwärtswandlers mit MPPT, Abtast-Halte-Glied und Pulsgenerator, vgl. [224]

Die Markierung von Tabelle 44 in Anhang F verdeutlicht, dass ein selbstständiges Anlaufen nur bei Leistungen von $P_{L,max} \geq 200 \mu W$ gewährleistet ist. Zum Anlaufen der Schaltung bei geringeren Leistungen werden daher kurzzeitig höhere Eingangsspannungen benötigt. Nachdem die Ausgangsspannung einen Wert von über 3 V erreicht, wird die Eingangsspannung wieder reduziert und die Schaltung wird unter den in Tabelle 44 dokumentierten Parametern betrieben. Die Spannungswandlung auf $U_{A,out} > 3 V$ lässt sich entsprechend mit Eingangsspannungen von

minimal 30,7 mV realisieren ($R_{Gen} = 11,8 \Omega$, $P_{L,max} = 20 \mu W$). Die Problematik der geforderten erhöhten Anlaufspannung löst sich in der praktischen Anwendung eines thermoelektrischen Generators meist selbstständig, da beim Anlaufen des TEG im Allgemeinen die höchste Temperaturdifferenz und somit die höchste Thermospannung herrscht (s. Gleichung (2)).

Die Schaltung zur Spannungswandlung wird im (quasi-) unbelasteten Zustand betrieben, um die minimal zum eigenständigen Anlaufen benötigte Thermospannung festzustellen. Einzig das zur Aufnahme der Ausgangsspannung verwendete Multimeter mit einem Innenwiderstand von 20 M Ω stellt die Last dar. In Tabelle 35 sind die minimalen Thermospannungen zum eigenständigen Anlaufen der Schaltung auf $U_{A,out} > 3 V$ und die zugehörigen Generatorinnenwiderstände aufgelistet. Zusätzlich werden die sich daraus ergebenden maximal an der Last verfügbaren Leistungen angegeben. Demnach ist für ein eigenständiges Anlaufen eine maximale Ausgangsleistung $P_{L,max} > 69 \mu W$ und eine Thermospannung $U_{Thermo} > 140 mV$ notwendig.

Tabelle 35: Minimale Thermospannungen zum selbständigen Anlaufen des Spannungswandlers für definierte R_{Gen} und zugehörige maximale Ausgangsleistungen $P_{L,max}$ [224]

R_{Gen}	U_{Thermo}	$P_{L,max}$
21,6 Ω	140 mV	227 μW
50,9 Ω	160 mV	126 μW
98,3 Ω	180 mV	82 μW
188,0 Ω	230 mV	70 μW
416,0 Ω	340 mV	69 μW
659,0 Ω	470 mV	84 μW

5.4.4 Vergleich mit dem Stand der Forschung

Zusammenfassend wird in diesem Kapitel die Realisierung einer zweistufigen Spannungswandlung mithilfe eines Meißner-Oszillators und eines Aufwärtswandlers mit MPPT gezeigt. Bevor das vorgestellte Verfahren und die erzielten Ergebnisse mit aktuellen Forschungsarbeiten zur Spannungswandlung in thermoelektrischen Anwendungen verglichen werden, wird die begrenzte Eignung der kommerziell erwerblichen Wandler verdeutlicht. Tabelle 36 zeigt die wichtigsten Parameter des vorgestellten Systems, der kommerziell erwerblichen sowie der Wandler aus aktuellen Forschungsarbeiten. Es ist zu beachten, dass die mit * markierten Betriebs- und Anlaufspannungen den Eingangsspannungen der Wandler und nicht den Thermospannungen entsprechen.

Die kommerziell erwerblichen Spannungswandler *LTC 3108* [50] und *LTC3109* [222] von *Analog Devices* oder der *ECT 310 Perpetuum* [51] von *En Ocean* erfüllen die Anforderung der geringen Anlauf- und Betriebsspannungen mit 20 mV* bzw. 30 mV*. Dabei sind diese Modelle nur für geringe Innenwiderstände der Quelle bis maximal 10 Ω ausgelegt. Des Weiteren verfügt keiner dieser Wandler über ein MPPT, wodurch die in den Datenblättern zu findenden Wirkungsgrade bei maximal 60% liegen. [50] [51] [222]

Der *BQ25505* [223] von *Texas Instruments* besitzt hingegen einen hohen Wirkungsgrad von über 90% und verfügt über ein programmierbares MPPT. Die hohe Anlaufspannung von 600 mV* und die große minimale Betriebsspannung von 130 mV* erfüllen aber nicht die gestellten Anforderungen eines Spannungswandlers für nanostrukturierte thermoelektrische Wandler. [223]

Das eigenständige Anlaufen ist eine an die Spannungswandlung gestellte Anforderung, deren Problematik in den meisten aktuellen Forschungsarbeiten einen wichtigen Aspekt darstellt. Im Allgemeinen werden hierzu spezielle Anlaufschaltungen verwendet, die aufgrund ihres meist geringen Wirkungsgrades im laufenden Betrieb ausgeschaltet werden. Im et al. [49] zeigen das eigenständige Anlaufen mithilfe eines Meißner-Oszillators. Die mit 40 mV* dokumentierte Anlaufspannung liegt trotz desselben Verfahrens 71% unterhalb der in dieser Arbeit erzielten Spannung (140 mV). Die Differenz ist zum einem damit zu erklären, dass es sich bei den 40 mV* um die Eingangsspannung des Wandlers und nicht um die Thermospannung handelt, wodurch der Spannungsabfall am Innenwiderstand vernachlässigt wird. Zum anderen werden in der Arbeit von Im et al. sowohl der Puls für das Abtast-Halte-Glied als auch weitere Steuerspannungen über externe Versorgungen realisiert. In der Arbeit von Gruber et al. [234] werden geringe Anlaufspannungen über eine transformatorbasierte Anlaufschaltung erreicht. Allerdings wird hier ebenfalls eine externe Spannung als Referenz- bzw. Steuerspannung verwendet. Shrivastava et al. [235] zeigen zwei Möglichkeiten eines Kaltstarts. Zum einen wird das Anlaufen über einen Ringoszillator bei einer Eingangsspannung von 220 mV* realisiert. Zum anderen ermöglicht ein RF-(radiofrequency) energy harvester den Betrieb des nachgeschalteten Aufwärtswandlers. Ramadass et al. [266] nutzen über einen bewegungsaktivierten Schalter ebenfalls eine zusätzliche Form des Energy Harvesting für den Kaltstart eines Aufwärtswandlers. Die resultierende Anlaufspannung von lediglich 35 mV ist nur zu erreichen, wenn der Schalter durch ein sich bewegendes System oszilliert. Weitere Arbeiten umgehen die Problematik über einen geladenen Ausgangskondensator [221] [238] oder eine externe Batterie [236]. Weng et al. [267] erweitern ihre Spannungswandlerschaltung noch um eine weitere Stufe. Das 3-stufige System, bestehend aus einem Oszillator mit Ladungspumpe, einem ineffizienten und einem effizienten Aufwärtswandler, ermöglicht den Betrieb bei geringen Eingangsspannungen von 50 mV. Der komplexe, teilweise auf digitalen Komponenten basierende Aufbau ist nur sinnvoll über eine integrierte Schaltung (65 nm Technologie [267]) zu realisieren.

Grundsätzlich setzen die aufwendigen Schaltungsentwürfe der meisten in Tabelle 36 vorgestellten Spannungswandler den Einsatz von integrierten Schaltungen voraus. Die dabei verwendeten Technologien im Bereich von 65 nm [267] bis 500 nm [238] ermöglichen komplexe Spannungswandler, die unter der ausschließlichen Verwendung von Leiterplatten mit externen Bauteilen nicht effizient zu realisieren sind. Dabei werden für die in Tabelle 36 aufgeführten Konzepte maximale Wirkungsgrade zwischen 50% und 83% erzielt. Diese Arbeit zeigt, dass eine effiziente Spannungswandlung ($\eta_{rel} \approx 80\%$) mit externen Bauteilen auf Platinenebene, unter der Voraussetzung, dass der Schaltungsaufwand auf ein Minimum an Bauteilen reduziert wird, möglich ist.

Wie in dieser Arbeit wird zur effizienten Spannungswandlung in nahezu allen in Tabelle 36 aufgeführten Konzepten ein Aufwärtswandler verwendet [49] [234] [235] [236] [238] [266] [267] [268] [269]. Um den Spannungsabfall über die Diode D_{A1} (s. Abbildung 67) in Flussrichtung während der Zeit t_{aus} zu vermeiden, wird diese in einigen Spannungswandlern durch einen Transistor ersetzt [235] [236] [238] [266] [267] [268]. Da durch den Einsatz des Transistors die gleichrichtende Funktion der Diode fehlt, ist eine Entladung der Ausgangskapazität über den Transistor möglich. Nach der vollständigen Entladung der auf der Spule L_{A1} gespeicherten Energie würde ein negativer Strom die Ausgangskapazität entladen. Um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen, wird deshalb das so genannte Zero Current Switching (ZCS) angewandt. Dabei wird der Transistor beim Nulldurchgang des Stromes $i_{A,L}$ geschlossen. Beim ZCS steht der Effizienzsteigerung durch die Vermeidung des Spannungsabfalls über die Diode der Mehraufwand zur Realisierung des richtigen Schaltzeitpunktes, inklusive der Detektion des Nulldurchgangs von $i_{A,L}$, gegenüber. Da in dieser Arbeit eine effiziente Spannungswandlung mit minimalem Aufwand betrieben wird, wird auf das ZCS verzichtet. [236] [268]

In dieser Arbeit wird ein MPPT realisiert, um den hohen Wirkungsgrad über einen großen Umfang an Innenwiderständen der Quelle ($10 \Omega - 4 \text{ k}\Omega$) zu erhalten. Dieses basiert auf der Abtastung der Thermogenerator-Leerlaufspannung und anschließendem Vergleich der halben Leerlaufspannung mit der Eingangsspannung des Wandlers zur Steuerung des Boost-Transistors T_{A1} . Der Vergleich der halben Leerlaufspannung mit der Eingangsspannung zeigt sich als bewährte Grundlage des MPPT [49] [235] [236] [238]. So folgt in der Arbeit von Im et al. [49] nach dem Komparator ein aufwendiger Mode Change Block, der neben der Regelung des MPPT durch die Ansteuerung des Boost-Transistors auch den Wechsel zwischen Anlaufschaltung und Aufwärtswandler regelt. Dabei wird nicht gezeigt über welchen Widerstandsbereich das MPPT funktioniert. Bautista et al. [238] nutzen ebenfalls die Steuerspannung U_{TA1} für das MPPT. Über einen getakteten Komparator, eine Ladungspumpe, einen Filter sowie einen spannungsgesteuerten Oszillator wird die Frequenz von U_{TA1} bei konstantem Tastverhältnis so moduliert, dass Leistungsanpassung erfolgt. Es wird gezeigt, dass die Spannungswandlung für einen großen Bereich von Widerständen von 33Ω bis $2,7 \text{ k}\Omega$ funktioniert, wobei der Wirkungsgrad für Innenwiderstände $> 600 \Omega$ unterhalb von 30% liegt. Ein ähnliches Verfahren greifen Ramadass et al. [266] auf. In ihrer Arbeit steuern Sie den Boost-Transistor über ein konstantes Tastverhältnis und eine variable Frequenz. Die benötigte Frequenz wird über die Induktivität der Spule und den Innenwiderstand der Quelle im Voraus berechnet und der Oszillator entsprechend dimensioniert. Der MPP wird folglich nur für eine Quelle mit einem festen Widerstand von 5Ω erreicht. Eine weitere Möglichkeit besteht in der teilweise digitalen Realisierung des MPPT. Shrivastava et al. [235] zeigen die Funktionsfähigkeit für Thermogeneratoren mit Widerständen von 2Ω und 10Ω . Der Spannungswandler von Doms et al. [221] basiert auf einer 8-stufigen Ladungspumpe. Eine Regelung wählt die Stufenanzahl in der Form, dass der Ausgangsstrom maximiert wird. Diese Schaltung ist zwar im besonderen Maße für große Widerstände ($R_{Gen} = 100 \text{ k}\Omega$) geeignet, benötigt jedoch hohe Anlauf- und Thermospannungen.

Bei den meisten aufwärtswandlerbasierten Spannungswandlern liegt die minimale Betriebsspannung deutlich unter 100 mV (s. Tabelle 36). Hierbei sind die angegebenen Werte kritisch zu betrachten: So werden die bei Ahmed et al. [269] angegebenen 12 mV* nur erreicht, wenn eine externe Batterie den Oszillator und die Regelung versorgt. Wie bereits oben erwähnt verwenden Im et al. [49] ebenfalls externe Spannungen, um die minimale Betriebsspannung von 40 mV* zu erzielen.

Die Vergleichbarkeit der Systeme wird zusätzlich durch die fehlende Angabe zur Spannungsversorgung von Bauteilen, wie Komparatoren oder Oszillatoren, erschwert. Diese können einerseits über externe Spannungsquellen versorgt werden oder andererseits, wie in dieser Arbeit, über die durch Spannungswandler erzeugte Ausgangsspannung. Dies hat einen enormen Einfluss auf alle relevanten Parameter in Tabelle 36.

Ein weiterer Aspekt ist die Regulierung der Ausgangsspannung. In dieser Arbeit wird, aufgrund des neuartigen Einsatzgebietes, auf eine Regulierung der Ausgangsspannung und somit einer weiteren Reduktion des Wirkungsgrades verzichtet. Das hier vorgestellte Konzept erzielt über das MPPT an variablen Lasten eine maximale Leistung. Eine Ausgangsspannungsregulierung ist bei Aufwärtswandlern durch einen Vergleich der Ausgangsspannung mit einer internen [267] [269] oder externen [49] [238] Referenzspannung leicht zu realisieren. Der hierzu verwendete Komparator unterbricht bei einer zu hohen Ausgangsspannung die Regelung des Boost-Transistors T_{A1} , wodurch sich die Ausgangskapazität entlädt.

Abschließend ist zusammenzufassen, dass keines der in Tabelle 36 aufgeführten Konzepte in allen Kriterien dominiert. Im Vergleich zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren besitzen manche Spannungswandler Vorteile in einzelnen Parametern. Das hier gezeigte System ist durch die geringe Anlaufspannung (140 mV) und die große Flexibilität für verschiedene Innenwiderstände der Quelle (10 Ω - 4 k Ω) in Kombination mit dem hohen Wirkungsgrad durch das MPPT (80%) und die niedrige minimale Betriebsspannung (31 mV) einzigartig. Es erfüllt die vier gestellten Anforderungen und ist besonders für den Einsatz an nanostrukturierten thermoelektrischen Generatoren geeignet.

*Tabelle 36: Zusammenfassung und Vergleich des in dieser Arbeit vorgestellten Spannungswandlers mit kommerziell erwerblichen und Spannungswandlern aktueller Forschung. Bei den mit * markierten Spannungen handelt es sich um die Eingangsspannung des Wandlers, nicht um die Thermospannung*

	Anlaufen	Min. U_{Thermo}	R_{Gen} - Bereich	MPPT	Max. Wirkungsgrad
Diese Arbeit	140 mV	31 mV	10 Ω - 4 k Ω	Ja	79,27%
LTC 3108 [50]	20 mV*	20 mV*	1 - 10 Ω	Nein	60%
LTC 3109 [222]	30 mV*	30 mV*	1 - 10 Ω	Nein	55%
ECT 310 Perpetuum [51]	20 mV*	20 mV*	< 2 Ω	Nein	30%
BQ25504 [223]	600 mV*	130 mV*	Keine Angabe	Ja	> 90%
Shrivastava et al. [235]	220 mV* oder RF-kick-start	10 mV*	2 - 10 Ω	Ja	83%
Carlson et al. [268]	600 mV*	20 mV*	3,9 Ω	Nein	75%
Gruber et al. [234]	36 mV*	36 mV*	\sim 1 Ω	Nein	68%
Kim et al. [236]	Externe Batterie	70 mV	8 Ω	Ja	72%
Lhermet et al. [270]	Keine Angabe	1 V	90 Ω	Nein	50%
Bautista et al. [238]	Geladener Kondensator 900 mV	20 mV*	33,33 Ω - 2,7 k Ω	Ja	61,15%
Ahmed et al. [269]	Externe Batterie oder 380 mV*	12 mV*	Keine Angaben	Nein	82%
Ramadass et al. [266]	35 mV + mechanischer Schalter	25 mV	5 Ω	Ja	58%
Im et al. [49]	40 mV*+ externe Spannung zur Regelung	40 mV*	5 Ω	Ja	61%
Doms et al. [221]	Geladener Kondensator 2V	1,28 V	100 k Ω	(Ja)	58%
Weng et al. [267]	50 mV	30 mV	6,2 Ω	Nein	73%

5.4.5 Einsatz unter Verwendung des nanostrukturierten in-plane TEG

Im Mittelpunkt dieses Abschnitts steht die Kombination der bisher separat untersuchten Einzelkomponenten dieser Arbeit. Speziell wird der Einsatz des zweistufigen Spannungswandlers aus Kapitel 5 unter Verwendung des in-plane thermoelektrischen Generators aus Kapitel 4 analysiert.

Beide Komponenten zeigen hervorragende Ergebnisse: Das System zur Aufwärtswandlung (s. Abbildung 67) funktioniert effizient über einen großen Bereich an Thermospannungen und Innenwiderständen der Quelle und eignet sich zum Einsatz an verschiedenen Realisierungen thermoelektrischer Generatoren. Die benötigten Konstellationen für den Betrieb des Spannungswandlers sind in Tabelle 44 im Anhang F aufgelistet. Der in-plane TEG überzeugt durch seine

Flexibilität. Durch Variation der Anzahl der Thermopaare sowie der Anzahl der Spacer pro Thermobein ist die Thermospannung-Innenwiderstands-Konstellation nahezu frei wählbar, weshalb eine Anpassung an die Anforderungen des Spannungswandlers möglich ist. Die einzige Voraussetzung dafür ist eine ausreichend zur Verfügung stehende Fläche mit einem nutzbaren Temperaturgradienten.

Der Spannungswandler ermöglicht ein eigenständiges Anlaufen bei einer Quelle mit einem Innenwiderstand von $R_{Gen} = 188 \Omega$ und einer Thermospannung von $U_{Thermo} = 388 \text{ mV}$. Dabei setzt er eine Leistung von $P_{out} = 146 \mu\text{W}$ an einer Last $R_L = 100 \text{ k}\Omega$ um (s. Tabelle 44 im Anhang F). Als Grundlage für die folgende Berechnung wird der in-plane TEG aus Kapitel 4.2.4 verwendet. Dieser erzeugt bei einer Temperaturdifferenz $\Delta T_{TP} = 3,5^\circ\text{C}$ eine Thermospannung von $U_{Thermo} = 2,59 \text{ mV}$. Der zugehörige Innenwiderstand beträgt $R_{Gen} = 2,44 \text{ k}\Omega$. Um die Thermospannung auf $U_{Thermo} = 389,1 \text{ mV}$ zu steigern, wird die Anzahl der Thermopaare auf $n = 301$ erhöht. Der geforderte Innenwiderstand von maximal $R_{Gen} = 188 \Omega$ wird durch eine Steigerung der Anzahl der Spacer pro Thermobein auf $n_{S,TB} = 62426$ ($R_{Gen} = 187,99 \Omega$) erzielt. Die benötigte rechteckige Grundfläche des thermoelektrischen Generators A_{TEG} berechnet sich mithilfe der folgenden Gleichung

$$A_{TEG} = (n \cdot (2 \cdot (\frac{n_{S,TB}}{2} \cdot B_{HS} + (\frac{n_{S,TB}}{2} - 1) \cdot A_{HS}) + 2 \cdot A_{TB}) - A_{TB} + 2L_{BB}) (L_{HS} + 2 \cdot (L_B - L_{BB})). \quad (53)$$

Der erste Faktor der Gleichung (53) beschreibt die Breite des TEG, der zweite die Länge. Unter Verwendung der Abmessungen aus Tabelle 37 (vgl. Kapitel 4.2.4) ergibt sich eine Fläche von $A_{TEG} = 30,44 \text{ cm}^2$. Insbesondere die Breite eines Thermobeines von $37,4 \text{ cm}$ würde eine große Herausforderung in der Realisierung darstellen. Trotz der guten Ergebnisse der Einzelkomponenten, wird eine Kombination dieser, aufgrund der enormen benötigten Abmessungen des TEG, als nicht sinnvoll erachtet.

Tabelle 37: Geometrieparameter des in-plane TEG

Parameter	n	$n_{S,TB}$	B_{HS}	A_{HS}	A_{TB}	L_{BB}	L_{HS}	L_B
Wert	301	62426	$3 \mu\text{m}$	$3 \mu\text{m}$	$5 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}$	$25 \mu\text{m}$	$2 \mu\text{m}$

Die Abmessungen des TEG sind vor allem der großen Anzahl der Spacer pro Thermobein geschuldet. Diese wird benötigt, um den geringen Innenwiderstandswert zum Betrieb des Spannungswandlers zu gewährleisten. Da der Innenwiderstand vor allem durch die geringe Konduktanz des p-Bi₂Te₃ (trotz Verbesserung durch Temperung) bestimmt wird, bietet die Wahl eines leitfähigeren p-dotierten Bismuttellurides ein großes Optimierungspotential. Bei der Annahme zweier Thermobeine mit der Konduktanz des n-dotierten Bi₂Te₃ ($\sigma_n = \sigma_p = 79,23 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), z.B. durch Verwendung anderer Targets, würde sich der Flächenbedarf um 74% auf $A_{TEG} = 7,89 \text{ cm}^2$ ($n = 301$, $n_{S,TB} = 16172$) reduzieren. Die Arbeiten von L. M. Goncalves et al. ($\sigma_n = \sigma_p = 79,37 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) [271] oder E. Marciá-Barber ($\sigma_n = \sigma_p = 100 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) [73, p. 124] zeigen, dass diese Annahme ein realistisches Szenario widerspiegelt. Unter Verwendung der

von H. J. Goldsmid genutzten Leitfähigkeiten ($\sigma_n = 165,5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, $\sigma_p = 140 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) [75] wäre eine weitere Reduktion auf $A_{TEG} = 4,27 \text{ cm}^2$ ($n = 301$, $n_{S,TB} = 8760$) möglich. Des Weiteren bietet die Realisierung des Spannungswandlers als integrierte Schaltung das Potential, die benötigte Thermospannung durch verringerte ohmsche und kapazitive Verluste zu reduzieren. Die verringerte Betriebsspannung des Wandlers würde zu einem geringeren Flächenbedarf des TEG durch eine sinkende Thermopaarzahl führen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Wunsch nach umweltfreundlicher und effizient gewonnener Energie ist von der Kraftwerkstechnik über die E-Mobilität bis zu Kleinanwendungen allgegenwärtig. Vor dem Hintergrund eines wachsenden low-power-Segments in Form autarker Sensorsysteme oder dem Internet of Things gewinnt speziell die Rückgewinnung kleinster Energiemengen an Relevanz. Insbesondere die Thematik des Energy-Harvesting von ungenutzter Abwärme ist von großem Interesse. Obwohl thermoelektrische Generatoren die direkte Wandlung thermischer in elektrische Energie ermöglichen, übersteigen sie aufgrund ihres geringen Wirkungsgrades nicht den Status eines Nischenproduktes. Aktuelle Forschungen zeigen, dass eine Skalierung der thermoelektrischen Generatoren eine Wirkungsgradsteigerung verspricht. Hinsichtlich dieses Aspektes wurde in der vorliegenden Arbeit die Anwendung der Nanostrukturierung in der Thermoelektrik untersucht. Dies beinhaltet einen auf das Depositions- und Rückätzverfahren basierenden Prozessablauf zur Herstellung thermoelektrischer Wandler mit eindimensionalen Thermoelementen, die simulative thermoelektrische Analyse verschiedener Geometrien sowie die Entwicklung einer speziell für nanostrukturierte thermoelektrische Generatoren ausgelegten Spannungswandlung.

Zu Beginn der Arbeit wurde das erste Forschungsthema, die Entwicklung eines grundlegenden Prozesses zur Herstellung nanostrukturierter thermoelektrischer Wandler, behandelt. Hierzu werden die Ergebnisse aus vorangegangener Arbeit [39] bezüglich des anisotropen Trockenätzverfahrens für Bismutellurid sowie das drauf basierende Depositions- und Rückätzverfahren aufgegriffen. Daraus geht hervor, dass ein auf Argon-Plasma basierender physikalischer Ätzprozess die besten Ergebnisse ermöglicht. Dieser Ätzschritt erlaubt eine reproduzierbare Strukturierung des Materials mit Ätzraten von 90 nm/min bzw. 110 nm/min für das p- bzw. n-dotierte Bismutellurid. [39]

Mithilfe dieses Ätzprozesses konnte das Depositions- und Rückätzverfahren zur Herstellung eindimensionaler Bismutellurid-Strukturen erfolgreich realisiert werden [39]. Im Gegensatz zu konventionellen Herstellungsverfahren für Bismutellurid-Nanodrähte, wie der Galvanotechnik [43] [127] oder dem Hochdruck-Injektions-Verfahren [45] [46], bietet das Depositions- und Rückätzverfahren die Möglichkeit eindimensionale Strukturen waagrecht zur Substratoberfläche zu platzieren. Diese waagrechte Positionierung ist für die Herstellung der hier präferierten in-plane Variante der Wandler jedoch notwendig. Zusätzlich erlaubt das Depositions- und Rückätzverfahren die lithographieunabhängige Variation der Höhe und Breite der Spacer. Diese Skalierbarkeit wurde bis in den Sub-100 nm-Bereich gezeigt, wobei sich Spacer mit einer Höhe von 400 nm und einer Breite von 200 nm am stabilsten herausstellen. Somit bietet das Depositions- und Rückätzverfahren eine Alternative zur Nanostrukturierung von Bismutellurid, unabhängig von einem aufwendigen Lithographieverfahren, wie der Elektronenstrahlithographie.

Die Konduktivität der Spacer wurde mithilfe einer Widerstandsmessung und den mittels Rasterelektronenmikroskopie ermittelten Abmessungen zu $3,78 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ für das p-dotierte und $79,23 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ für das n-dotierte Bismutellurid bestimmt [39]. Die Leitfähigkeit der Spacer stimmt mit der des Bulk-Materials überein, wodurch ein negativer Einfluss des Depositions- und Rückätzverfahrens auszuschließen ist. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit des n-dotierten liegt die des p-dotierten Bismutellurides unterhalb der in der Literatur zu findenden Werte. Zur Steigerung der Konduktivität wurden Temperversuche durchgeführt: Beim n-dotierten Material resultieren sämtliche Temperungen in einer sinkenden Konduktivität, wohingegen eine zweistündige Temperung bei 200°C beim p-dotierten Bismutellurid eine um den Faktor 3 größere Leitfähigkeit hervorruft.

Des Weiteren wurde der Herstellungsprozess eines in-plane thermoelektrischen Wandlers entwickelt. Mithilfe des Ätzschrittes für Bismutellurid und des Depositions- und Rückätzverfahrens wurden sowohl eindimensionale n- als auch p-Spacer auf einer Probe generiert. Durch die elektrische Verbindung der Spacer mit Titanitrid-Brückenelementen entsteht die für thermoelektrische Wandler typische Mäanderform. Die erstellten Proben dienen ausschließlich der Verifikation des grundlegenden Prozessablaufes sowie als Vorlage für die nachfolgende FEM-Simulation. Sie eignen sich aufgrund ihres hohen Widerstandes, welcher sich im $\text{M}\Omega$ -Bereich befindet, nicht für eine thermoelektrische Analyse.

Die erstellten Proben dienen als Basis für das zweite Forschungsthema. Mithilfe einer FEM-Simulation wurden die Eigenschaften des Wandlers als thermoelektrischer Generator untersucht. Für das zugrundeliegende Modell wurden sämtliche Geometrieparameter sowie die spezifischen Widerstände der beiden Bismutellurid-Typen aus den erstellten Proben extrahiert. Eine ausführliche Simulationsreihe zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Temperaturdifferenz über dem Thermopaar und der Thermospannung, die zugehörige Steigung beträgt $259 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Anhand von Simulationsmodellen mit einem festen Widerstandswert der Thermobeine ($R_{S,ges} = 40 \text{ k}\Omega$) wurde in einer Vielzahl von Simulationen der Einfluss verschiedener Geometrieparameter betrachtet. Bei gleichbleibenden Randbedingungen stellt sich heraus, dass wenige lange Thermobeine im Vergleich zu vielen kurzen eine größere Thermospannung erzeugen. Wird die Thermospannung jedoch auf den Innenwiderstand des Generators bezogen, so zeigt sich ein Anstieg der bezogenen Thermospannung bei Verringerung der Thermobeinlänge und gleichzeitiger Steigerung der Thermobeinanzahl.

Die Ursache dieser Charakteristik resultiert aus dem Überstand der elektrisch gut leitenden Brückenelemente auf die Thermobeine. Durch diesen Überstand wird die effektiv genutzte Thermobeinlänge reduziert, gleichzeitig aber der Innenwiderstand des Generators gesenkt. Der Hilfsstrukturabstand und die Hilfsstrukturbreite zeigen nur einen geringen Einfluss auf die erzielte Thermospannung. Eine geringe Hilfsstrukturbreite und ein großer Hilfsstrukturabstand resultieren in einer Steigerung der Thermospannung im niedrigen einstelligen Prozentbereich.

Um den Innenwiderstand der Thermogeneratoren noch weiter zu senken, ohne die verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften der eindimensionalen Thermobeiene zu verlieren, wurde die Geometrie dahingehend erweitert, dass mehrere Spacer ein Thermobein bilden. Durch die Serienschaltung der Thermobeiene und Parallelschaltung der Spacer pro Thermobein wird die Wahl der Innenwiderstand-Thermospannung-Konstellation nur durch die nutzbare Fläche begrenzt. Bei einer festen Thermobeinlänge $L_S = 25 \mu\text{m}$, einer zur Verfügung stehenden Breite $B_{HS} = 400 \mu\text{m}$ und einer Temperaturdifferenz über dem Thermopaar von $\Delta T_{TP} = 3,5^\circ\text{C}$ ergaben sich zwei Extrema. Ein Generator mit 2 Thermopaaren und 32 Spacern pro Thermobein erreicht bei einem Innenwiderstand von $R_{Gen} = 2,44 \text{ k}\Omega$ eine Thermospannung $U_{Thermo} = 2,59 \text{ mV}$. Die maximal erzielte Spannung beträgt $U_{Thermo} = 32 \text{ mV}$. Der zugehörige Generator besitzt 25 Thermopaare und 2 Spacer pro Thermobein, was in einem immensen Innenwiderstand $R_{Gen} = 480 \text{ k}\Omega$ resultiert.

Aus den Simulationsergebnissen wird deutlich, dass ein nanostrukturierter thermoelektrischer Generator sich in den meisten Fällen nicht für die direkte Versorgung von Verbrauchern eignet, weshalb eine Spannungswandlung notwendig wird. Die kommerziell erwerblichen Spannungswandler, wie der *LTC3109 (Analog Devices)* [222] oder der *ECT 310 Perpetuum (EnOcean)* [51], sind auf makroskopische thermoelektrische Generatoren ausgelegt und sind, falls möglich, nur mit erheblichen Effizienzverlusten für hochohmige nanostrukturierte TEG einsetzbar.

Mit der Behandlung des dritten Forschungsbereiches wurde deshalb ein Spannungswandler speziell für nanostrukturierte thermoelektrische Generatoren entwickelt. Das zweistufige System, bestehend aus einem Meißner-Oszillator und einem Aufwärtswandler mit Maximum Power Point Tracking, wurde simulativ komponentenweise analysiert und als Gesamtsystem auf Platinenebene realisiert. Der Meißner-Oszillator hat die Funktion einer Anlaufschaltung. Nach dem Erreichen einer ausreichenden Spannung zur Versorgung der Komponenten des Aufwärtswandlers wird der ineffiziente Meißner-Oszillator von der Last getrennt. Die Kombination aus Abtast-Halte-Glied, Pulsgenerator und MPPT-Komparator schalten anschließend den Boost-Transistor des Aufwärtswandlers so, dass dieser im leistungsangepassten Betrieb arbeitet. Die Schaltung ermöglicht dadurch ein Anlaufen bei nur 140 mV und einen Betrieb bei lediglich 31 mV. Die Funktionsfähigkeit wurde für einen großen Innenwiderstandsbereich von 10 Ω bis 4 k Ω demonstriert, wobei ein Wirkungsgrad von bis zu 80% erreicht wurde. Ein Vergleich mit aktuellen Forschungsarbeiten zeigt, dass weder das vorgestellte noch eines der anderen Systeme in allen Bewertungspunkten dominiert. Das hier entwickelte System ist durch seine Flexibilität bezüglich des Innenwiderstandes sowie einem hohen Wirkungsgrad in Kombination mit einer geringen Anlauf- und Betriebsspannung einzigartig und deshalb für den Einsatz an nanostrukturierten TEG besonders geeignet.

In dieser Arbeit kann das Potential des Depositions- und Rückätzverfahrens aufgrund der zur Verfügung stehenden Anlagen zum Trockenätzen nicht vollkommen ausgenutzt werden. Die Anwendung des self-aligned double patterning bei Dielektrika [174] [175] [176] lässt darauf schließen, dass unter Verwendung modernster Technologien die Möglichkeit besteht die Bis-

muttellurid-Spacer ebenfalls in den Sub-30 nm-Bereich zu skalieren. In Folge dessen ist die Analyse der verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften der Nanostrukturen gegenüber dem Bulk Material in nachfolgenden Arbeiten weiter zu untersuchen.

Aufbauend auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Einzelkomponenten ist eine Kombination des in-plane thermoelektrischen Generators und des zweistufigen Aufwärtswandlers in zukünftigen Arbeiten anzustreben. Diese Arbeit zeigt, dass bei einer ausreichend zur Verfügung stehenden Fläche mit einem nutzbaren Temperaturgefälle die Thermospannung-Innenwiderstands-Konstellation des TEG nahezu frei wählbar ist. Die benötigten Konstellationen für den Betrieb des Spannungswandlers ($R_{Gen} = 188 \Omega$, $U_{Thermo} = 388 \text{ mV}$) wäre nur mithilfe einer großen Anzahl von Thermopaaren und Spacern pro Thermobein zu erzielen ($n = 301$, $n_{S,TB} = 62426$). Der Flächenbedarf des thermoelektrischen Generators von $A_{TEG} = 30,44 \text{ cm}^2$ würde eine große Herausforderung in der Realisierung darstellen. Durch die Verwendung von Bi_2Te_3 -Targets mit einer gesteigerten Konduktivität bzw. die Umsetzung des Spannungswandlers als integrierte Schaltung ist ein geringerer Innenwiderstand des TEG bzw. eine verringerte Thermospannung zum Betrieb des Wandlers zu erwarten. Diese Optimierungen bieten das Potential die Anzahl der Spacer pro Thermobein bzw. die Thermopaarzahl deutlich zu reduzieren und somit den Flächenbedarf des vorgestellten Systems zu minimieren. Weitere Untersuchungen sind bezüglich der Anordnung der Thermopaare zur Wärmequelle vorzunehmen. Insbesondere die Realisierung von gestapelten Strukturen zur effizienten Nutzung von Temperaturgradienten und zur weiteren Flächenreduktion bietet großes Potential.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Anwendung des thermoelektrischen Wandlers als Thermogenerator. Die Verwendung als Peltier-Element mit den verbundenen Anwendungsbereichen der Prozessorkühlung oder der Temperaturregulierung von Laser-Dioden oder Sensoren ist ebenfalls von großem Interesse und sollte in zukünftigen Arbeiten vertiefend behandelt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] D. M. Rowe, „Preface“, in *Thermoelectrics Handbook*, Boca Raton, Taylor and FrancisGroup, LCC, 2006, p. v.
- [2] H. Lee, *Thermoelectrics Design and Materials*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2017.
- [3] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [4] H. Ebert, *Physikalisches Taschenbuch*, Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1978.
- [5] K. Koumoto und T. Mori, „Preface“, in *Thermoelectric Nanomaterials*, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 2013, pp. v-vi.
- [6] G. S. Nolas, J. Sharp und H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2001.
- [7] C. Goupil, H. Ouerdane, K. Zabrocki, W. Seifert, N. F. Hinsche und E. Müller, „Thermodynamics and Thermoelectricity“, in *Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016, pp. 1-73.
- [8] T. M. Tritt, „Preface“, in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, San Diego, London, Academic Press, 2001, pp. ix-xiv.
- [9] T. J. Seebeck, „Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz“, in *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1823, pp. 265-373.
- [10] T. J. Seebeck, „Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz“, *Annalen der Physik*, Bd. 82, pp. 253-286, 1826.
- [11] J. C. A. Peltier, „Nouvelles Experiences sur la Caloricite des Courans Electriques“, *Annales de Chimie et de Physique*, Bd. 56, pp. 371-386, 1834.
- [12] W. Thomson, „On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents“, *Proceedings of Royal Society of Edingburgh*, Bd. 3, pp. 91-98, 1851.
- [13] E. Altenkirchen, „Über den Nutzeffekt der Thermosäule“, *Physikalische Zeitschrift*, Bd. 10, pp. 560-568, 1909.
- [14] E. Altenkirchen, „Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung“, *Physikalische Zeitschrift*, Bd. 12, pp. 920-924, 1911.
- [15] O. Eibl, K. Nielsch, N. Peranio und F. Völklein, „Preface“, in *Thermoelectric Bi₂Te₃ Nanomaterials*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, pp. XIII-XV.

- [16] L. D. Hicks und M. S. Dresselhaus, „Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor“, *Physical Review B*, Bd. 47, pp. 16631-16634, 1993.
- [17] L. D. Hicks und M. S. Dresselhaus, „Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit“, *Physical Review B*, Bd. 47, pp. 12727-12731, 1993.
- [18] X. Wang und Z. M. Wang, „Preface“, in *Nanoscale Thermoelectrics*, Heidelberg, New York, Springer International Publishing, 2014, pp. v-vi.
- [19] S. B. Riffat und X. Ma, „Thermoelectrics: a review of present and potential applications“, *Applied Thermal Engineering*, Bd. 23, pp. 913-935, 2003.
- [20] E. B. Ramayya und I. Knezevic, „Ultrascaled Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials“, in *13th International Workshop on Computational Electronics*, Beijing, China, 2009.
- [21] D. M. Rowe und C. M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics*, Virginia: Reston Publishing Company, Inc., 1983.
- [22] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. G. III und J. R. Heath, „Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials“, *nature*, Bd. 451, pp. 168-171, 2008.
- [23] J. C. Bass und D. T. Allen, „Milliwatt Radioisotope Power Supply for Space Applications“, in *18. International Conference on Thermoelectrics*, Baltimore, USA, 1999.
- [24] V. Leonov und R. J. M. Vullers, „Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective“, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, Bd. 1, pp. 062701-1-062701-14, 2009.
- [25] M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai und S. Yamamoto, „Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source“, in *18. International Conference on Thermoelectrics*, Baltimore, USA, 1999.
- [26] A. Lay-Ekuakille, G. Vendramin, A. Trotta und G. Mazzotta, „Thermoelectric generator design based on power from body heat for biomedical autonomous devices“, in *IEEE International Workshop on Medical Measurements and Applications*, Cetraro, Italien, 2009.
- [27] D. H. Haynes, D. H. Puckett und W. P. Monaghan, „Blood Storage and Transport Using A Portable Thermoelectric Refrigerator: Field Testing“, *Military Medicine*, Bd. 153, pp. 86-89, 1988.
- [28] M. Awasthi und K. V. Mali, „Design and Development of Thermoelectric Refrigerator“, *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, Bd. 1, pp. 389-399, 2012.
- [29] J. Yan, X. Liao, D. Yan und Y. Chen, „Review of Micro Thermoelectric Generator“, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Bd. 27, pp. 1-18, 2018.
- [30] E. E. Aktakka, N. Ghafouri, C. E. Smith, R. L. Peterson, M. M. Hussain und K. Najafi, „Post-CMOS FinFET Integration of Bismuth Telluride and Antimony Telluride Thin-Film-Based Thermoelectric Devices on Sol Substrate“, *IEEE Electron Devices Letters*, Bd. 34, pp. 1334-1336, 2013.

- [31] M.-Z. Yang, C.-C. Wu, C.-L. Dai und W.-J. Tsai, „Energy Harvesting Thermoelectric Generators Manufactured Using the Complementary Metal Oxide Semiconductor Process“, *Sensors*, Bd. 13, pp. 2359-2367, 2013.
- [32] Y. Zhou, S. Paul und S. Bhunia, „Harvesting Wasted Heat in a Microprocessor Using Thermoelectric Generators: Modeling, Analysis and Measurement“, in *Design, Automation and Test in Europe*, München, Deutschland, 2008.
- [33] O. Sullivan, M. P. Gupta, S. Mukhopadhyay und S. Kumar, „On-Chip Power Generation Using Ultrathin Thermoelectric Generators“, *Journal of Electronic Packaging*, Bd. 137, pp. 011005-1-011005-7, 2015.
- [34] Y. Yang, K. C. Pradel, Q. Jing, J. M. Wu, F. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhang und Z. L. Wang, „Thermoelectric Nanogenerators Based on Single Sb-Doped ZnO Micro/Nanobelts“, *ASC Nano*, Bd. 6, pp. 6984-6989, 2012.
- [35] I. Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, G. Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley und R. Venkatasubramanian, „On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics“, *nature nanotechnology*, Bd. 4, pp. 235-238, 2009.
- [36] R. H. Redus, A. C. Huber und J. A. Pantazis, „Improved thermoelectrically cooled X/γ-ray detectors and electronics“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Bd. 458, pp. 214-219, 2001.
- [37] J. P. Rojas, D. Singh, S. B. Inayat, G. A. Torres Sevilla, H. M. Fahad und M. H. Hussain, „Review-Micro and Nano-Engineering Enabled New Generation of Thermoelectric Generator Devices and Applications“, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Bd. 6, pp. N3036-N3044, 2017.
- [38] V. A. Semenyuk, „Thermoelectric Cooling of Electro-Optic Components“, in *Thermoelectrics Handbook*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LCC, 2006, pp. 1-21.
- [39] D. Merten, Entwicklung eines neuartigen Strukturierungsverfahrens zur Herstellung thermoelektrischer Wandler auf Basis von dünnen Bismuttelluridschichten, Dortmund: Eldorado - Repositorium der TU Dortmund, 2016.
- [40] D.-H. Kim, G.-H. Lee und O.-J. Kim, „The influence of post-deposition annealing on thermoelectric properties of Bi-Sb-Te films prepared by sputtering“, *Semiconductor Science and Technology*, Bd. 22, pp. 132-136, 2007.
- [41] J.-M. Lin, Y.-C. Chen und C.-P. Lin, „Annealing Effect on the Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Thin Films Prepared by Thermal Evaporation Method“, *Journal of Nanomaterials*, pp. 1-6, 2013.
- [42] D. M. Rowe, „General Principles and Basic Considerations“, in *Thermoelectrics Handbook*, Boca Raton, CRC Press, 2006, pp. 1-14.
- [43] M. S. Sander, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands und A. M. Stacy, „Fabrication of High-Density, High Aspect Ratio, Large-Area Bismuth Telluride Nanowire Arrays by Electrodeposition into Porous Anodic Alumina Templates“, *Advanced Materials*, Bd. 14, pp. 665-667, 2002.
- [44] M. M. Rojo, S. Grauby, J.-M. Rampnoux, O. Caballero-Calero, M. Martin-Gonzalez und S. Dilhaire, „Fabrication of Bi₂Te₃ nanowire arrays and thermal conductivity measurement by 3ω-scanning thermal microscopy“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 113, pp. 054308-1-054308-7, 2013.

- [45] T. E. Huber, S. Johnson, K. A. Shirvani, Q. Barclif, T. Brower, A. Nikolaeva und L. Konopko, „Fabrication of Bismuth Telluride Wire Thermoelectric Devices“, in *3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Chisinau, Republik Moldau, 2015.
- [46] P. Jones, T. E. Huber, J. Melngailis, J. Barry, M. H. Ervin, T. S. Zheleva, A. Nikolaeva, L. Konopko und M. Graf, „Electrical Contact Resistance of Bismuth Telluride Nanowires“, in *25th International Conference on Thermoelectrics*, Wien, Österreich, 2006.
- [47] D. Park, S. Park, K. Jeong, H.-S. Jeong, J. Y. Song und M.-H. Cho, „Thermal and Electrical Conduction of Single-crystal Bi₂Te₃ Nanostructures grown using a one step process“, *Scientific Reports*, Bd. 6, pp. 1-9, 2016.
- [48] B. Hamdou, J. Kimling, A. Dorn, E. Pippel, R. Rostek, P. Woias und K. Nielsch, „Thermoelectric Characterization of Bismuth Telluride Nanowires, Synthesized Via Catalytic Growth and Post-Annealing“, Bd. 25, pp. 239-244, 2013.
- [49] J.-P. Im, S.-W. Wang, S.-T. Ryu und G.-H. Cho, „A 40 mV Transformer-Reuse Self-Startup Boost Converter With MPPT Control for Thermoelectric Energy Harvesting“, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Bd. 47, pp. 3055-3067, 2012.
- [50] Analog Devices, (Linear Technology), „LTC3108 Ultralow Voltage Step-Up Converter and Power Manager“, 2010. [Online]. Available: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/3108fc.pdf>. [Zugriff am 09. 01. 2019].
- [51] EnOcean, „ECT 310 Perpetuum EnOcean powered by Thermal Energy“, 2012. [Online]. Available: <https://www.enocean.com/de/enocean-module/details/ect-310-perpetuum/data-sheet-pdf/>. [Zugriff am 10. 01. 2019].
- [52] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, 2. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2016.
- [53] R. Pelster, R. Pieper und I. Hüttl, „Thermospannungen- viel genutzt fast immer falsch erklärt!“, *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule*, Bd. 1, pp. 10-22, 2005.
- [54] H. Ilbach und H. Lüth, *Festkörperphysik- Einführung in die Grundlagen*, 7. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [55] C. Herring, „Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors“, *The Physical Review*, Bd. 96, pp. 1163-1187, 1954.
- [56] D. K. C. MacDonald, *Thermoelectricity: An introduction to the Principles*, New York, London: John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- [57] T. H. Geballe und G. W. Hull, „Seebeck Effect in Silicon“, *Physical Review*, Bd. 98, pp. 940-947, 1955.
- [58] H. Lee, *Thermal Design*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [59] V. Zlatić und R. Monnier, *Modern Theory of Thermoelectricity*, Oxford: Oxford University Press, 2014.
- [60] H. Gobrecht, *Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 2 Elektrizität und Magnetismus*, 6. Hrsg., Berlin, New York: Walter de Gruyter & Co., 1971.

- [61] G. Fasching, Werkstoffe für die Elektrotechnik- Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften, 4. Hrsg., Wien: Springer-Verlag, 2005.
- [62] C. Junior, Analyse thermoelektrischer Module, Lohmar-Köln: Josef EUL Verlag GmbH, 2010.
- [63] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. B. Cronin und A. G. S. Filho, Solid State properties - From Bulk to Nano, Berlin: Springer-Verlag GmbH Germany, 2018.
- [64] C. Strunk, Moderne Thermodynamik - Von einfachen Systemen zu Nanostrukturen, Berlin, München, Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2018.
- [65] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, London: Infosearch Ltd., 1957.
- [66] R. Vullers, Z. Wang, M. Renaud, H. Visser, J. Oudenhoven und V. Pop, „Micropower Generation: Principles and Applications“, in *Smart Sensor Systems*, Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2014, pp. 237-274.
- [67] I. Stark, „Micro Thermoelectric Generators“, in *Micro Energy Harvesting*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, pp. 245-269.
- [68] T. Caroff, E. Rouvière und J. Willemin, „Thermal Energy Harvesting“, in *Energy Autonomous Micro and Nano Systems*, London, Hoboken, ISTE Ltd und John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 154-184.
- [69] S. Cho, N. Kim, S. Park und S. Kim, „A Coreless Maximum Power Point Tracking Circuit of Thermoelectric Generators for Battery Charging Systems“, in *IEEE Asian Solid-State Circuits Conference*, Beijing, China, 2010.
- [70] D. Zastrow, Elektrotechnik – Ein Grundlagenlehrbuch, 15. Hrsg., Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2004.
- [71] M. H. Cobble, „Calculations of Generator Performance“, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton, CRC Press LLC, 1995, pp. 465-477.
- [72] C. Kang, H. Wang, J. Bahk, H. Kim und W. Kim, „Thermoelectric Materials and Devices“, in *Hierarchical Nanostructures for Energy Devices*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 107-141.
- [73] E. Marciá-Barber, Thermoelectric Materials - Advances and Applications, Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, LCC, 2015.
- [74] D. J. Paul, „Nano- and Micro-fabrication techniques for Improving Thermoelectric Materials and Generators“, in *Thermoelectric Materials and Devices*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2017, pp. 83-108.
- [75] H. J. Goldsmid, „Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation“, *Materials*, Bd. 7, pp. 2577-2592, 2014.
- [76] G. J. Snyder und E. S. Toberer, „Complex thermoelectric materials“, *nature materials*, Bd. 7, pp. 105-114, 2008.
- [77] R. P. Chasmar und R. Stratton, „The Thermoelectric Figure of Merit and its Relation to Thermoelectric Generators“, *Journal of Electronics*, Bd. 7, pp. 52-72, 1959.

- [78] G. A. Slack, „New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling“, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton, CRC Press LLC, 1995, pp. 384-417.
- [79] S. Hunklinger, Festkörperphysik, 5. Hrsg., Berlin, Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2018.
- [80] R. Y. Wang, Energy Transport and Conversion in Nanostructured Materials, Ann Arbor: ProQuest LCC, 2008.
- [81] A. P. Gonçalves, E. B. Lopes, E. Alves, N. P. Barradas, N. Franco, O. Rouleau und C. Godart, „New Approaches to Thermoelectric“, in *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, Dordrecht, Springer Science+Business Media B.V., 2009, pp. 51-67.
- [82] R. Hahn und J. D. König, „Thermoelectric Generators“, in *Handbook of Energy Harvesting Power Supplies and Applications*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, 2013, pp. 217-256.
- [83] K. Lu, Materials in Energy Conversion, Harvesting, and Storage, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [84] P. Pichanusakorn und P. Bandaru, „Nanostructured thermoelectrics“, *Materials and Science Engineering R*, Bd. 67, pp. 19-63, 2010.
- [85] C. Godart, A. P. Gonçalves, E. B. Lopes und B. Villeroy, „Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials“, in *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, Dordrecht, Springer Science+Business Media B.V., 2009, pp. 19-49.
- [86] H. Kawamoto, „R&D Trends in High Efficiency Thermoelectric Conversion Materials for waste Heat Recovery“, *Science & Technology Trends*, Bd. 30, pp. 54-69, 2009.
- [87] J. Schneider und M. Pehnt, „Effizienzsteigerung in konventionellen Kraftwerken“, in *Energieeffizienz-Ein Lehr- und Handbuch*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2010, pp. 87-116.
- [88] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar und P. Yang, „Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires“, *nature*, Bd. 451, pp. 163-167, 2008.
- [89] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh und B. E. LaForge, „Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices“, *science*, Bd. 297, pp. 2229-2232, 2002.
- [90] T. C. Harman, P. C. Taylor, D. L. Spears und M. P. Walsh, „Thermoelectric Quantum-Dot Superlattices with High ZT“, *Journal of Electronic Materials*, Bd. 29, pp. 1-4, 2000.
- [91] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun und M. S. Dresselhaus, „Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit“, *Physical Review B*, Bd. 53, pp. 493-496, 1996.
- [92] T. C. Harman, D. L. Spears und M. J. Manfra, „High Thermoelectric Figures of Merit in PbTe Quantum Wells“, *Journal of Electronic Materials*, Bd. 25, pp. 1121-1127, 1996.
- [93] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko und J. Hutchby, „Experimental Evidence of High Power Factors and Low Thermal Conductivity in Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ Superlattice Thin-Films“, in *15th International Conference on Thermoelectrics*, Pasadena, USA, 1996.

- [94] J. Nurnus, H. Böttner und A. Lambrecht, „Nanoscale Thermoelectrics“, in *Thermoelectrics Handbook*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LCC, 2006, pp. 1-23.
- [95] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, T. Koga, J. Y. Ying und G. Chen, „The Promise of Low-Dimensional Thermoelectric Materials“, *Microscale Thermophysical Engineering*, Bd. 3, pp. 89-100.
- [96] P. Bhattacharya, „Introduction“, in *III-V Quantum Wells and Superlattices*, London, The Institution of Electrical Engineers, 1996, pp. vii-viii.
- [97] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar und M. G. Kanatzidis, „Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features“, *Advanced Materials*, Bd. 22, pp. 3970-3980, 2010.
- [98] A. Balandin und K. L. Wang, „Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well“, *Physical Review B*, Bd. 58, pp. 1544-1549, 1998.
- [99] A. Balandin und K. L. Wang, „Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 84, pp. 6149-6153, 1998.
- [100] S. J. Yongho und K. E. Goodson, „Size Effect on Thermal Conduction in Silicon-on-Insulator Devices under Electrostatic Discharge (ESD) Conditions“, Bd. 36, pp. L 798-L 800, 1997.
- [101] P. Martin, Z. Aksamija, E. Pop und U. Ravaioli, „Impact of Phonon-Surface Roughness Scattering on Thermal Conductivity of Thin Si Nanowires“, *Physical Review Letters*, Bd. 102, pp. 125503-1-125503-4, 2009.
- [102] G. Chen, „Size and Interface Effects on Thermal Conductivity of Superlattices and Periodic Thin-Film Structures“, *Journal of Heat and Transfer*, Bd. 119, pp. 220-229, 1997.
- [103] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen und Z. Ren, „High-Thermoelectric Performance of Nanostructures Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys“, *science*, Bd. 320, pp. 634-638, 2008.
- [104] M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe und M. Muhammed, „The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb₃“, *Advanced Functional Materials*, Bd. 14, pp. 1189-1196, 2004.
- [105] S. Li, S. Zhang, Z. He, M. Toprak, C. Stiewe, M. Muhammed und E. Müller, „Novel Solution Route Synthesis of Low Thermal Conductivity Nanocrystalline Bismuth Telluride“, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Bd. 10, pp. 1-5, 2010.
- [106] X. C. Tong, *Advanced Materials for Thermal Management of Electronic Packaging*, New York, Geidelberg, Dordrecht, London: Springer Science+Business Media, 2011.
- [107] D. G. Cahill, S. K. Watson und R. O. Pohl, „Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals“, *Physical Review B*, Bd. 46, pp. 6131-6140, 1992.
- [108] J. Mao, Z. Liu und Z. Ren, „Size effect in thermoelectric materials“, *Quantum Materials*, Bd. 1, pp. 1-9, 2016.

- [109] H. J. Goldsmid, „A New Upper Limit to the Thermoelectric Figure-of-Merit“, in *Thermoelectrics Handbook*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, pp. 1-10.
- [110] Y. Lin, X. Sun und M. S. Dresselhaus, „Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires“, *Physical Review B*, Bd. 62, pp. 4610-4623, 2000.
- [111] L. D. Hicks, T. C. Harman und M. S. Dresselhaus, „Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials“, *Applied Physics Letters*, Bd. 63, pp. 3230-3232, 1993.
- [112] D. A. Broido und N. Mingo, „Theory of the thermoelectric power factor in nanowire-composite matrix structures“, *Physical Review B*, Bd. 74, pp. 195325-1-195325-8, 2006.
- [113] C. Dames und G. Chen, „Thermal Conductivity of Nanostructured Thermoelectric Materials“, in *Thermoelectrics Handbook*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LCC, 2006, pp. 1-15.
- [114] G. Chen, C. Dames, T. Harris, D. Borca-Tasiuc, R. C. Yang, B. Yang, W. L. Liu, D. Song und M. Takashiri, „Thermal Conductivity Reduction Mechanisms in Superlattices“, in *22nd International Conference on Thermoelectrics*, La Grande Motte, Frankreich, 2003.
- [115] P. F. Feser, J. S. Sadhu, B. P. Azeredo, K. H. Hsu, J. Ma, J. Kim, M. Seon, N. X. Fang, X. Li, P. M. Ferreira, S. Sinha und D. G. Cahill, „Thermal conductivity of silicon nanowire arrays with controlled roughness“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 112, pp. 114306-1-114306-7, 2012.
- [116] G. Chen, „Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices“, *Physical Review B*, Bd. 57, pp. 14958-14973, 1998.
- [117] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen und Z. F. Ren, „Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy“, *Applied Physical Letters*, Bd. 93, pp. 193121-1-193121-3, 2008.
- [118] W. K. Liebmann und E. A. Miller, „Preparation, Phase-Boundary Energies, and Thermoelectric Properties of InSb-Sb Eutectic Alloys with ordered Microstructures“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 34, pp. 2653-2659, 1963.
- [119] Y. S. Ju und K. E. Goodson, „Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm“, *Applied Physics Letters*, Bd. 74, pp. 3005-3007, 1999.
- [120] Y. S. Ju und K. E. Goodson, „Size Effect on Thermal Conduction in Silicon-on-Insulator Devices under Electrostatic Discharge (ESD) Conditions“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 36, pp. 798-800, 1997.
- [121] T. Huesgen, P. Woias und N. Kockmann, „Design and fabrication of MEMS thermoelectric generators with high temperature efficiency“, *Sensors and Actuators A*, Bd. 145 und 146, pp. 423-429, 2008.
- [122] C.-L. Chen, Y.-Y. Chen, S.-J. Lin, J. C. Ho, P.-C. Lee, C.-D. Chen und S. R. Harutyunyan, „Fabrication and Characterization of Electrodeposited Bismuth Telluride Films and Nanowires“, *Journal of Physical Chemistry*, Bd. 114, pp. 3385-3389, 2010.

- [123] C. Jin, X. Xiang, C. Jia, W. Liu, W. Cai, L. Yao und X. Li, „Electrochemical Fabrication of Large-Area, Ordered Bi₂Te₃ Nanowire Arrays“, *Journal of Physical Chemistry*, Bd. 108, pp. 1844-1847, 2004.
- [124] M. S. Sander, R. Gronsky, T. Sands und A. M. Stacy, „Structure of Bismuth Telluride Nanowire Arrays Fabricated by Electrodeposition into Porous Anodic Alumina Templates“, *Chemistry of Materials*, Bd. 15, pp. 335-339, 2003.
- [125] C. Frantz, N. Stein, L. Gravier, S. Granville und C. Boulanger, „Electrodeposition and Characterization of Bismuth Telluride Nanowires“, *Journal of Electronic Materials*, Bd. 39, pp. 2043-2048, 2010.
- [126] M. S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Kong und G. Dresselhaus, „Nanowires“, in *Handbook of Nanotechnology*, 2. Hrsg., Berlin, Heidelberg, Springer Science+Business Media ,Inc., 2007, pp. 113-160.
- [127] A. L. Prieto, M. S. Sander, M. S. Martín-González, R. Gronsky, T. Sands und A. M. Stacy, „Electrodeposition of Ordered Bi₂Te₃ Nanowire Arrays“, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 123, pp. 7160-7161, 2001.
- [128] C. A. Huber, T. E. Huber, M. Sadoqi, J. A. Lubin, S. Manalis und C. B. Prater, „Nanowire Array Composites“, *Science*, Bd. 263, pp. 800-802, 1994.
- [129] G. Rahamin, S. B. Aliev und D. Zitoun, „Inorganic Nanotubes for Sensing Applications“, in *Coprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, London, Elsevier B.V, 2019, pp. 255-275.
- [130] W. Shim, J. Ham, J.-S. Noh und W. Lee, „Structure-dependent growth control in nanowire synthesis via on-film formation of nanowires“, *Nanoscale Research Letters*, Bd. 6, pp. 1-6, 2011.
- [131] W. Shim, J. Ham, K.-i. Lee, W. Y. Jeung, M. Johnson und W. Lee, „On-Film Formation of Bi Nanowires with Extraordinary Electron Mobility“, *Nano Letters*, Bd. 9, pp. 18-22, 2009.
- [132] J. Ham, W. Shim, D. H. Kim, S. Lee, J. Roh, S. W. Sohn, K. H. Oh, P. W. Voorhees und W. Lee, „Direct Growth of Compound Semiconductor Nanowires: Bismuth Telluride“, *Nano Letters*, Bd. 9, pp. 2687-2872, 2009.
- [133] Y. Deng, C.-W. Nan, G.-D. Wei, L. Guo und Y.-h. Lin, „Organic-assisted growth of bismuth telluride nanocrystals“, *Chemical Physical Letters*, Bd. 374, pp. 410-415, 2003.
- [134] G. Zhang, B. Kirk, L. A. Jauregui, H. Yang, X. Xu, Y. P. Chen und Y. Wu, „Rational Synthesis of Ultrathin n-Type Bi₂Te₃ Nanowires with Enhanced Thermoelectric Properties“, *Nano Letters*, Bd. 12, pp. 56-60, 2012.
- [135] H. Yu, P. C. Gibbons und W. E. Buhro, „Bismuth, tellurium, and bismuth telluride nanowires“, *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 14, pp. 595-602, 2004.
- [136] H. Huang, W.-l. Luan und S.-t. Tu, „Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via radio frequency magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 517, pp. 3731-3734, 2009.
- [137] W. Fahner, *Nanotechnologie und Nanoprozesse*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.

- [138] W. Menz und J. Mohr, Mikrosystemtechnik für Ingenieure, 2. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
- [139] S. Dilberto, S. Michel, C. Boulanger, J. M. Lecuire, M. Jäggle, S. Drost und H. Böttner, „A technology for a device prototyping based on electrodedeposited thermoelectric V-VI layers“, in *22nd International Conference on Thermoelectrics*, La Grande Motte, France, 2003.
- [140] U. Hilleringman, Silizium-Halbleitertechnologie, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2014.
- [141] G. Franz, Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen, 2. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- [142] D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich, Technologie hochintegrierter Schaltungen, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.
- [143] K. Nojiri, Dry Etching Technology for Semiconductors, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [144] M. Köhler, Etching in Microsystem Technology, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999.
- [145] S. Fransilla, Introduction to Microfabrication, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [146] U. Hilleringmann, Mikrosystemtechnik, Wiesbaden: B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 2006.
- [147] B. El-Kareh, Fundamentals of Semiconductor Processing Technology, New York: Springer Science+Business Media, 1995.
- [148] U. Ziller, „Photolithographie“, in *Lehrbuch Mikrotechnologie*, München, Carl Hanser Verlag, 2011, pp. 280-340.
- [149] G. Schumicki und P. Segbrecht, Prozeßtechnologie, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.
- [150] B. Morgan und P. Taylor, „Patterning of Bi₂Te₃ Polycrystalline Thin-Films in Silicon“, *Army Research Laboratory*, pp. 1-12, 2008.
- [151] C. Shafai und M. J. Brett, „A micro-integrated Peltier heat pump for localized on-chip temperature control“, Bd. 74, pp. 139-142, 1996.
- [152] H. Briehl, Chemie der Werkstoffe, 3. Hrsg., Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2014.
- [153] G. Blumenthal, D. Linke und S. Vieth, Chemie Grundwissen für Ingenieure, Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 2006.
- [154] M. S. Feng, J. D. Guo, Y. M. Lu und E. Y. Chang, „Reactive ion etching of GaN with BCl₃/SF₆ plasmas“, Bd. 45, pp. 80-83, 1996.
- [155] A. J. Steckl und P. H. Yih, „Residue-free reactive ion etching of β -SiC in CHF₃/O₂ with H₂ additive“, *Applied Physics Letters*, Bd. 60, pp. 1966-1968, 1992.

- [156] Y. Ozaki und K. Hirata, „Columnar etching residue generation in reactive sputter etching of SiO₂ and PSG“, *Jouranal of Vacuum Science & Technology*, Bd. 21, pp. 61-65, 1982.
- [157] H. M. Anderson, S. Radovanov, J. L. Mock und P. J. Resnick, „Particulates in C₂F₆-CHF₃ and CF₄-CHF₃ etching plasmas“, *Plasma Sources Science and Technology*, Bd. 3, pp. 302-309, 1994.
- [158] L. M. Goncalves, „The Deposition of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ Thermoelectric Thin-films by Thermal Co-Evaporation and Applications in Energy Harvesting“, in *Materials, Preparation and Characterization in Thermoelectrics*, Boca Raton, CRC Press, 2012, pp. 1-19.
- [159] D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich, *Technology of Integrated Circuits*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.
- [160] P. Walker und W. H. Tarn, *Handbook of Metal Etchants*, Boca Raton: CRC Press LCC, 1991.
- [161] MicroChemicals, „technical data sheet AZ® 5214 E Photoresist“, [Online]. Available: <https://www.microchemicals.com/micro/mir7011.pdf>. [Zugriff am 08. 03. 2019].
- [162] W. M. Moreau, *Semiconductor Lithography*, New York, London: Plenum Press, 1988.
- [163] Y. Wei und R. L. Brainard, *Advanced Processes for 193-nm Immersion Lithography*, Bellingham, Washington: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2009.
- [164] C. Shin, *Variation-Aware Advanced CMOS Devices and SRAM*, Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2016.
- [165] J. T. Horstmann, *MOS-Technologie im Sub-100 nm-Bereich*, Düsseldorf: Fortschritt-Berichte VDI, 1999.
- [166] K. T. Kallis, *Lithographieunabhängige nanoskalige MOS-Technologie auf Bulk-Silizium*, Münster: Theophano Verlag, 2009.
- [167] G. Franz, *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*, 3. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
- [168] MicroChemicals, „technical datasheet AZ® MIR™ 701 Series“, 2016. [Online]. Available: https://www.microchemicals.com/micro/tds_az_mir701_photoresist.pdf. [Zugriff am 08. 03. 2019].
- [169] N. Schwesinger, C. Dehne und F. Adler, *Lehrbuch Mikrosystemtechnik*, München: De Gruyter, 2009.
- [170] D. Merten, K. T. Kallis, F. J. Giebel, J. Zimmermann, R. P. Poloczec, H. L. Fiedler und P. Lilienthal, „Lithography independent nanostructuring of Bi₂Te₃ thermoelectric devices“, in *14th IEEE India Council International Conference (INDICON)*, Roorkee, India, 2017.
- [171] H. Körner, *Elektrische Charakterisierung und Quantifizierung der Geometrieabhängigkeit von nanoskaligen Bismutellurid-Strukturen*, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme, 2017.
- [172] C. Bencher, Y. Chen, H. Dai, W. Montgomery und L. Huli, „22nm Half-Pitch Patterning by CVD Spacer Self Alignment Double Patterning (SADP)“, in *Proc. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers 6924, Optical Microlithography XXI*, San Jose, California, United States, 2008.

- [173] J. Hållstedt, P.-E. Hellström, Z. Zhang, B. G. Malm, J. Edholm, J. Lu, S.-L. Zhang, H. H. Radamson und M. Östling, „A robust spacer gate process for deca-nanometer high-frequency MOSFETs“, *Microelectronic Engineering*, Bd. 83, pp. 434-439, 2006.
- [174] B. Doyle, R. Arghavani, D. Barlage, S. Datta, M. Doczy, J. Kavalieros, A. Murthy und R. Chau, „Transistor Elements for 30nm Physical Gate Lengths and Beyond“, *Intel Technology Journal*, Bd. 6, pp. 42-54, 2002.
- [175] Y.-K. Choi, T.-J. King und C. Hu, „A Spacer Patterning Technology for Nanoscale CMOS“, *IEEE Transactions on Electronic Devices*, Bd. 49, pp. 436-441, 2002.
- [176] Y.-K. Choi, J. S. Lee, J. Zhu, G. A. Somorjai, L. P. Lee und J. Bokor, „Sublithographic nanofabrication technology for nanocatalysts and DNA chips“, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Bd. 21, pp. 2951-2955, 2003.
- [177] M. Albach, Grundlagen der Elektrotechnik, 3. Hrsg., München: Pearson Deutschland, 2011.
- [178] E. Boeck, Lehrgang Elektrotechnik und Elektronik, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2017.
- [179] D. Merten, K. T. Kallis, H. Körner, S. Schmeinck, J. Zimmermann und H. L. Fiedler, „Production of polycrystalline Bi₂Te₃ nanostructures and the effect of annealing on their electrical conductivity“, *Microelectronic Engineering*, Bd. 214, pp. 44-49, 2019.
- [180] G. J. Snyder, „Thermoelectric Power Generation: Efficiency and Compatibility“, in *Thermoelectrics Handbook*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, pp. 1-26.
- [181] D. Bourgault, C. G. Garampon, N. Caillault, L. Carbone und J. A. Aymami, „Thermoelectric properties of n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} and p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thin films deposited by direct current magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 516, pp. 8579-8583, 2008.
- [182] S. Augustine und E. Mathai, „Effects of fast electron bombardement and annealing on Bi₂Te₃ and Bi₂Te_{2.9}Se_{0.1} single crystals“, *Semiconductor Science and Technology*, Bd. 18, pp. 745-754, 2003.
- [183] C. Zhao-kun, F. Ping, Z. Zhuang-hao, L. Peng-juan, C. Tian-bao, C. Xing-min, L. Jing-tin, L. Guang-xing und Z. Dong-ping, „Thermoelectric properties and micro-structure characteristics of annealed N-type bismuth telluride thin film“, *Applied Surface Science*, Bd. 280, pp. 225-228, 2013.
- [184] N. G. Stoltz und G. J. Snyder, „Effects of Annealing Electrodeposited Bismuth Telluride Films“, in *21. International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach, CA, USA, 2002.
- [185] X. Wang, H. He, N. Wang und L. Miao, „Effects of annealing temperature on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films prepared by co-sputtering“, *Applied Surface Science*, Bd. 276, pp. 539-542, 2013.
- [186] O. Yamashita und S. Tomiyoshi, „High performance n-type bismuth telluride with highly stable thermoelectric figure of merit“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 95, pp. 6277-6283, 2005.
- [187] D.-H. Kim und G.-H. Lee, „Effect of rapid thermal annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown by co-sputtering“, *Materials Science and Engineering B*, Bd. 131, pp. 106-110, 2006.

- [188] O. Yamashita und S. Sugihara, „High-performance bismuth-telluride compounds with highly stable thermoelectric figure of merit“, *Journal of Material Science*, Bd. 40, pp. 6439-6444, 2005.
- [189] Å. Olin, *Chemical Thermodynamics of Selenium*, Amsterdam: Elsevier Science & Technology, 2005.
- [190] W. Beitz und K.-H. Küttner, *Dubbel Handbook of Mechanical Engineering*, London: Springer, 1994.
- [191] A. J. Moulson und J. M. Herbert, *Electroceramics*, 2. Hrsg., Chichester: Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [192] H. Tholl, *Bauelemente der Halbleiterelektronik*, Stuttgart: B. G. Teubner, 1978.
- [193] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki und H. Tsukamoto, „Fabrication and characterization of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$ compounds thin films by flash evaporated deposition“, *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 441, pp. 246-250, 2007.
- [194] N. Gerovac, G. J. Snyder und T. Caillat, „Thermoelectric Properties of n-type Polycrystalline $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ Alloys“, in *Proceedings ICT, 21st International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach, CA, USA, 2002.
- [195] H. Bando, K. Koizumi, Y. Oikawa, K. Daikohara, V. A. Kulbachinskii und H. Ozaki, „The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi_2Te_3 studied by x-ray photoelectron spectroscopy“, *J. Phys.: Condens Matter*, Bd. 12, pp. 5607-5616, 2000.
- [196] P. U. Lilienthal, *Entwicklung, Herstellung und Analyse eines neuartigen thermoelektrischen Wandlers auf Basis nanoskaliger Bismutelluridstrukturen*, Masterarbeit, TU Dortmund, Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme, 2017.
- [197] MicroChemicals, *Fotolithographie - Theorie und Anwendungen von Fotolacken, Emtwicklern, Ätzchemikalien und Lösemitteln*, Ulm: MicroChemicals GmbH, 2012.
- [198] H. J. Mado, *Fundamentals of Microfabrication*, 2. Hrsg., Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [199] B. Klein, *FEM - Grundlagen und Anwendungen der Finite-Element-Methode im Maschinen- und Fahrzeugbau*, 10. Hrsg., Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2015.
- [200] P. Steinke, *Finite-Elemente-Methode - Rechnergestützte Einführung*, 5. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- [201] E. Madenci und I. Guven, *The Finite Element Method and Applications in Engineering Using ANSYS®*, 2. Hrsg., New York, Heidelberg, Dordrecht, London: Springer International Publishing, 2015.
- [202] C.-C. Wang, C.-I. Hung und W.-H. Chen, „Design of heat sink for improving the performance of thermoelectric generator using two-stage optimization“, *Energy*, Bd. 39, pp. 236-245, 2012.
- [203] B. Jang, S. Han und J.-Y. Kim, „Optimal design for micro-thermoelectric generators using finite element analysis“, *Microelectronic Engineering*, Bd. 88, pp. 775-778, 2011.
- [204] W.-H. Chen, C.-Y. Liao und C.-I. Hung, „A numerical study on the performance of miniature thermoelectric cooler affected by Thomson effect“, *Applied Energy*, Bd. 89, pp. 464-473, 2012.

- [205] W.-H. Chen, C.-C. Wang, C.-I. Hung, C.-C. Yang und R.-C. Juang, „Modeling and simulation for design of thermal-concentrated solar thermoelectric generator“, *Energy*, Bd. 64, pp. 287-297, 2014.
- [206] H. Fahad, M. Hasan, G. Li und M. Hussain, „Thermoelectricity from wasted heat of integrated circuits“, *Applied Nanoscience*, Bd. 3, pp. 175-178, 2013.
- [207] B. Geppert, D. Groeneveld, V. Loboda, A. Korotkov und A. Feldhoff, „Finite-Element Simulations of a Thermoelectric Generator and Their Experimental Validation“, *Energy Harvesting Systems*, Bd. 2, pp. 95-104, 2015.
- [208] D. N. Kossyvakis, C. G. Vossou, C. G. Provatidis und E. V. Hristoforou, „Computational and experimental analysis of commercially available Seebeck module“, *Renewable Energy*, Bd. 74, pp. 1-10, 2015.
- [209] S. Islam, N. Hossain, N. H. Bijoy, T. Rahman und M. U. Islam, „Design and Simulation of a Graphene Based Thermoelectric Device“, in *International Conference on Mechanical, Industrial and Materials Engineering*, Rajshahi, Bangladesh, 2017.
- [210] W. Li, M. C. Paul, A. Montecucco, A. R. Know, J. Siviter, N. Sellami, X. Meng, E. F. Fernandez, T. K. Mallick, P. Mullen, A. Ashraf, A. Samarelli, L. F. Llin, D. J. Paul, D. H. Gregory, M. Gao, T. Sweet, F. Azough, R. Lowndes und R. Freer, „Multiphysics Simulations of a Thermoelectric Generator“, *Energy Procedia*, Bd. 75, pp. 633-638, 2015.
- [211] C. J. Glassbrenner und G. A. Slack, „Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point“, *Physical Review*, Bd. 134, pp. A1058-A1069, 1964.
- [212] M. N. Wybourne und M. R. Brozel, „Thermal conductivity of c-Si“, in *Properties of crystalline silicon*, London, The Institution of Electrical Engineers, 1999, pp. 165-167.
- [213] S. M. Allameh, „Silicon-Based Microelectromechanical Systems (Si-MEMS)“, in *Advanced Structural Materials*, Boca Raton, CRC Press, 2007, pp. 65-101.
- [214] S. Qin und A. McTeer, „Wafer dependence of Johnson-Rahbek type electrostatic chuck for semiconductor processes“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 102, pp. 064901-1-04901-4, 2007.
- [215] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides*, Park Ridge: Noyes Publication, 1996.
- [216] B. T. Admasu, X. Luo und J. Yao, „Effects of temperature non-uniformity over the heat spreader on the outputs of thermoelectric power generation system“, *Energy Conversion and Management*, Bd. 76, pp. 533-540, 2013.
- [217] S. A. Sapp, B. B. Lakshmi und R. M. Martin, „Template Synthesis of Bismuth Telluride Nanowires“, *Advanced Materials*, Bd. 11, pp. 402-404, 1999.
- [218] M. Zebarjadi, „Electronic cooling using thermoelectric devices“, *Applied Physics Letters*, Bd. 106, pp. 203506-1-203504-5, 2015.
- [219] STMicroelectronics, „STM32F100xC, STM32F100xD, STM32F100xE - High-density value line, advanced Arm®-based 32-bit MCU with“, 2018. [Online]. Available: <https://www.st.com/resource/en/datasheet/stm32f100zc.pdf>. [Zugriff am 24. 04. 2020].

- [220] Texas Instruments, „Tiva™ TM4C123GH6PM Microcontroller“, 2014. [Online]. Available: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/tm4c123gh6pm.pdf>. [Zugriff am 24.04.2020].
- [221] I. Doms, P. Merken, C. V. Hoof und R. P. Mertens, „Capacitive Power Management Circuit for Micropower Thermoelectric Generators With a 1.4 μ A Controller“, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Bd. 44, pp. 2824-2833, 2009.
- [222] Analog Devices, (Linear Technology), „LTC3109 Auto-Polarity, Ultralow Voltage Step-Up Converter and Power Manager“, 2010. [Online]. Available: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/3109fb.pdf>. [Zugriff am 09.01.2019].
- [223] Texas Instruments, „bq25504 Ultra Low-Power Boost Converter With Battery Management for Energy Harvester Applications“, 2018. [Online]. Available: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/bq25504.pdf>. [Zugriff am 09.01.2019].
- [224] J. A. Singer, Innovative Schaltungsarchitekturen für ein effizientes Energiemanagement bei mikro- und nanostrukturierten thermoelektrischen Generatoren, Masterarbeit, TU Dortmund, Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme, 2018.
- [225] S. Siouane, S. Jovanović und P. Poure, „Equivalent Electrical Circuits of Thermoelectric Generators under Different Operating Conditions“, *energies*, Bd. 10, pp. 386-400, 2017.
- [226] K. Dembowski, Energy Harvesting für die Mikroelektronik, Berlin, Offenbach: VDE Verlag, 2011.
- [227] A. Belkaid, I. Colak und K. Kayisli, „Modeling and Simulation of Thermo Electrical Generator with MPPT“, in *International Conference on Renewable Energy Research and Applications*, San Diego, USA, 2017.
- [228] H. Bernstein, NF- und HF-Messtechnik, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2015.
- [229] U. Tietze und C. Schenk, Halbleiter-Schaltungstechnik, 12. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2002.
- [230] J. M. Damaschke, „Design of a Low-Input-Voltage Converter for Thermoelectric Generator“, *IEEE Transactions on Industry Applications*, Bd. 33, pp. 1203-1207, 1997.
- [231] P. Woias, M. Islam, S. Heller und R. Roth, „A low-voltage boost converter using a forward converter with integrated meissner oscillator“, *Journal of Physics, Conference Series*, Bd. 476, pp. 12081-12085, 2012.
- [232] InterFET, „P-Channel Silicon Junction Field-Effect Transistor“, 2014. [Online]. Available: https://www.mouser.de/datasheet/2/676/InterFET_DS_J270_1-494068-1217063.pdf. [Zugriff am 15.01.2019].
- [233] Würth Elektronik, „WE-EHPI Harvesting Coupled Inductor“, 2014. [Online]. Available: <https://katalog.we-online.de/pbs/datasheet/74488540070.pdf>. [Zugriff am 15.01.2019].
- [234] J.-M. Gruber und S. Mathis, „Kleine Temperaturdifferenzen optimal nutzen“, *Elektronik*, Bd. 19, pp. 34-38, 2017.

- [235] A. Shrivastava, N. E. Nathan, O. U. Khan, D. D. Wentzloff und B. H. Calhoun, „A 10 mV-Input Boost Converter With Inductor Peak Current Control and Zero Detection for Thermoelectric and Solar Energy Harvesting With 220 mV Cold-Start and – 14.5 dBm, 915 MHz RF Kick-Start“, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Bd. 50, pp. 1820-1832, 2015.
- [236] J. Kim und C. Kim, „A DC-DC Boost Converter With Variation-Tolerant MPPT Technique and Efficient ZCS Circuit for Thermoelectric Energy Harvesting Applications“, *IEEE Transactions on Power Electronics*, Bd. 28, pp. 3827-3833, 2013.
- [237] C. Veri, L. Francioso, M. Pasca, C. D. Pascali, P. Siciliano und S. D’Amico, „An 80 mV Startup Voltage Fully Electrical DC-DC Converter for Flexible Thermoelectric Generators“, *IEEE Sensors Journal*, Bd. 16, pp. 2735-2745, 2016.
- [238] S. Carreon-Bautista, A. Eladawy, A. N. Mohieldin und E. Sánchez-Sinencio, „Boost Converter With Dynamic Input Impedance Matching for Energy Harvesting With Multi-Array Thermoelectric Generators“, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, Bd. 61, pp. 5345-5353, 2014.
- [239] F. Moeller, H. Frohne, K.-H. Löcherer und H. Müller, Moeller Grundlagen der Elektrotechnik, 19. Hrsg., Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden: Teubner GmbH, 2002.
- [240] B. L. Dokić und B. Blanuša, Power Electronics Converters and Regulators, 3. Hrsg., Heidelberg: Springer Cham, 2015.
- [241] U. Schlien, Schaltnetzteile und ihre Peripherie, 3. Hrsg., Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, GWV Fachverlage GmbH, 2007.
- [242] J. Specovius, Grundkurs Leistungselektronik, 8. Hrsg., Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2017.
- [243] M. K. Kazimierczuk, Pulse-width Modulated DC-DC Power Converters, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [244] M. Pollak, „DC-DC Converters“, in *Handbook of Energy Harvesting Power Supplies and Applications*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, 2013, pp. 295-350.
- [245] N. Mohan, T. M. Undeland und W. P. Robbins, Power Electronics - Converters, Applications, and Design, 3. Hrsg., New York: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [246] Murata Power Solutions, „1400 Series Bobbin Type Inductors“, 2018. [Online]. Available: www.murata.com/data/magnetics/kmp_1400.pdf. [Zugriff am 08. 02. 2019].
- [247] ROHM Semiconductor, „4V Drive Nch MOS FET RHK005N03“, [Online]. Available: <https://eu.mouser.com/datasheet/2/348/rhk005n03-210574.pdf>. [Zugriff am 08. 02. 2019].
- [248] STMicroelectronics, „BAT 41 Low capacitance small signal Shottky diodes“, [Online]. Available: <https://www.st.com/resource/en/datasheet/bat41.pdf>. [Zugriff am 08. 02. 2019].
- [249] K. K. Win, S. Dasgupta und S. K. Panda, „An Optimized MPPT Circuit for Thermoelectric Energy Harvester for Low Power Applications“, in *8th International Conference on Power Electronics – ECCE Asia*, Jeju, Korea, 2011.

- [250] L. Chaar, „Solar Power Conversion“, in *Power Electronics Handbook*, 2. Hrsg., New York, Elsevier Inc., 2007, pp. 661-672.
- [251] X. Liu und L. A. C. Lopes, „An Improved Perturbation and Observation Maximum Power Point Tracking Algorithm for PV Arrays“, in *35th IEEE Power Electronics Specialists Conference*, Aachen, Deutschland, 2004.
- [252] K. H. Hussein, I. Muta, T. Hoshino und M. Osakada, „Maximum photovoltaic power tracking: an algorithm for rapidly changing atmospheric conditions“, *IEE Proceedings, Generation, Transmission and Distribution*, Bd. 142, pp. 59-64, 1995.
- [253] A. Zegaoui, M. Aillerie, P. Petit, J. P. Sawicki, A. Jaafar, C. Salame und J. P. Charles, „Comparison of Two Common Maximum Power Point Trackers by Simulating of PV Generators“, *Energy Procedia*, Bd. 6, pp. 678-687, 2011.
- [254] E. Koutroulis, K. Kalaitzakis und N. C. Voulgaris, „Development of a Microcontroller-Based, Photovoltaic Maximum Power Point Tracking Control System“, *IEEE Transactions on Power Electronics*, Bd. 16, pp. 46-54, 2001.
- [255] Texas Instruments, „TLV7031 and TLV7041 Small Size, nanoPower, Low-Voltage Comparators“, 2018. [Online]. Available: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/tlv7041.pdf>. [Zugriff am 04. 03. 2019].
- [256] I. M. Gottlieb, *Practical Oscillator Handbook*, Amsterdam: Elsevier Ltd. All, 1997.
- [257] Texas Instruments, „LMx24-N, LM2902-N Low-Power, quad-Operational Amplifiers“, [Online]. Available: www.ti.com/lit/gpn/lm124-n. [Zugriff am 04. 03. 2019].
- [258] D. L. Terrell, *OP AMPS - Design, Application, and Troubleshooting*, 2. Hrsg., Amsterdam: Elsevier Inc. All, 1996.
- [259] Texas Instruments, TI E2E™ Community, „TLV7031: Ultra low power pulse generator“, 2017. [Online]. Available: <http://e2e.ti.com/support/amplifiers/f/14/t/646451?TLV7031-Ultra-low-power-pulse-generator>. [Zugriff am 04. 03. 2019].
- [260] U. A. Bakshi und A. P. Godse, *Analog and Digital Electronics*, Pune: Technical Publication Pune, 2009.
- [261] Texas Instruments, „Low-Power Dual Inverter Gate“, 2010. [Online]. Available: <http://www.ti.com/general/docs/lit/getliterature.tsp?genericPartNumber=sn74aup2g04&fileType=pdf>. [Zugriff am 05. 03. 2019].
- [262] Texas Instruments, „SN74AHC1G04 Single Inverter Gate“, 2016. [Online]. Available: <http://www.ti.com/general/docs/lit/getliterature.tsp?genericPartNumber=sn74ahc1g04&fileType=pdf>. [Zugriff am 05. 03. 2019].
- [263] On Semiconductor (Fairchild Semiconductor), „1N/FDLL 914/A/B / 916/A/B / 4148 / 4448 Small Signal Diode“, 2015. [Online]. Available: <https://www.onsemi.com/pub/Collateral/1N914A-D.pdf>. [Zugriff am 05. 03. 2019].
- [264] Vishay Semiconductors, „Small Signal Zener Diodes“, 2013. [Online]. Available: www.vishay.com/docs/85604/bzx55-se.pdf. [Zugriff am 04. 03. 2019].

- [265] Infineon (International Rectifier), „IRF9Z34NPbF HEXFET® Power MOSFET“, 2004. [Online]. Available: <https://www.infineon.com/dgdl/irf9z34npbf.pdf?fileId=5546d462533600a40153561220af1ddd>. [Zugriff am 14. 03. 2019].
- [266] Y. K. Ramadass und A. P. Chandrakasan, „A Battery-Less Thermoelectric Energy Harvesting Interface Circuit With 35 mV Startup Voltage“, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Bd. 46, pp. 333-341, 2011.
- [267] P.-S. Weng, H.-Y. Tang, P.-C. Ku und L.-H. Lu, „50 mV-Input Batteryless Boost Converter for Thermal Energy Harvesting“, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Bd. 48, pp. 1031-1041, 2013.
- [268] E. J. Carlson, K. Strunz und B. P. Otis, „A 20 mV Input Boost Converter With Efficient Digital Control for Thermoelectric Energy Harvesting“, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Bd. 45, pp. 741-750, 2010.
- [269] K. Z. Ahmed und S. Mukhopadhyay, „A Wide Conversion Ratio, Extended Input 3.5- μ A Boost Regulator With 82% Efficiency for Low-Voltage Energy Harvesting“, *IEEE Transactions on Power Electronics*, Bd. 29, pp. 4776-4786, 2014.
- [270] H. Lhermet, C. Condemine, M. Plissonnier, R. Salot, P. Audebert und M. Rosset, „Efficient Power Management Circuit: From Thermal Energy Harvesting to Above-IC Microbattery Energy Storage“, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Bd. 43, pp. 246-255, 2008.
- [271] L. M. R. J. G. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, G. Min, D. M. Rowe und J. H. Correia, „Fabrication of flexible thermoelectric microcoolers using planar thin-film technologies“, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Bd. 17, pp. 168-173, 2007.
- [272] S. Schmeinck, Optimierung elektrischer Eigenschaften von nanoskaligen Bismutellurid-Strukturen, Masterarbeit, TU Dortmund, Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme, 2018.

Anhang

A Verwendete Masken

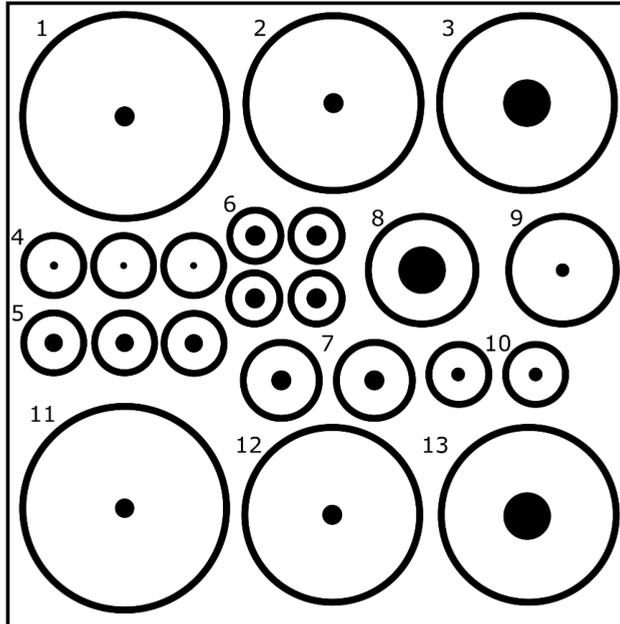


Abbildung 71: Maske aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme

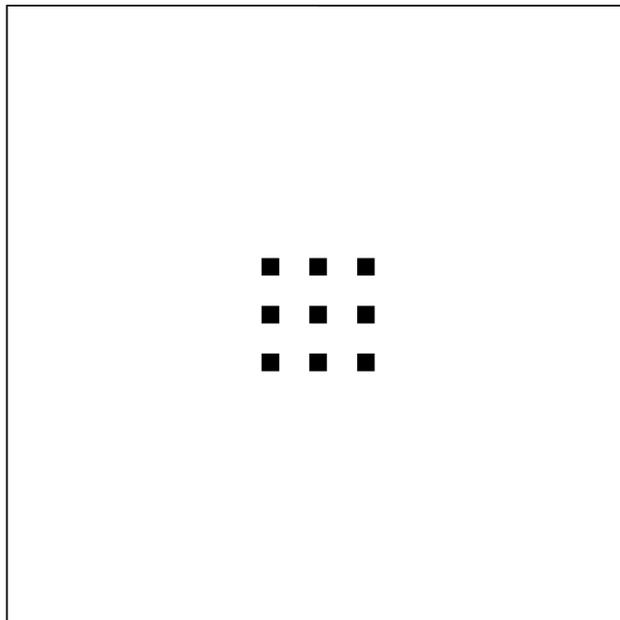


Abbildung 72: Maskensatz aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme zur Strukturierung der Hilfsschicht bei der Prozessierung des thermoelektrischen Wandlers

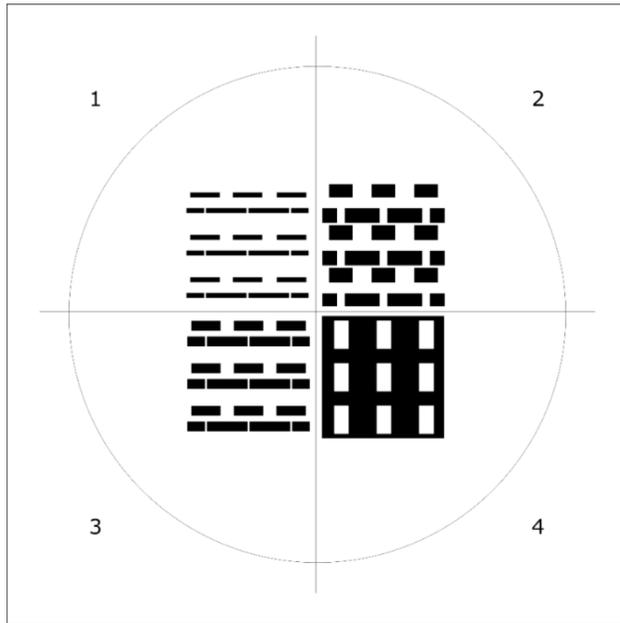


Abbildung 73: Folienmaske zur Generierung thermoelektrischer Wandler auf Basis des Depositions- und Rückätzverfahrens. 1 - 3 Masken für die Metallbrücken, 4 Maske zur halbseitigen Abdeckung der Hilfsstruktur, vgl. [196]

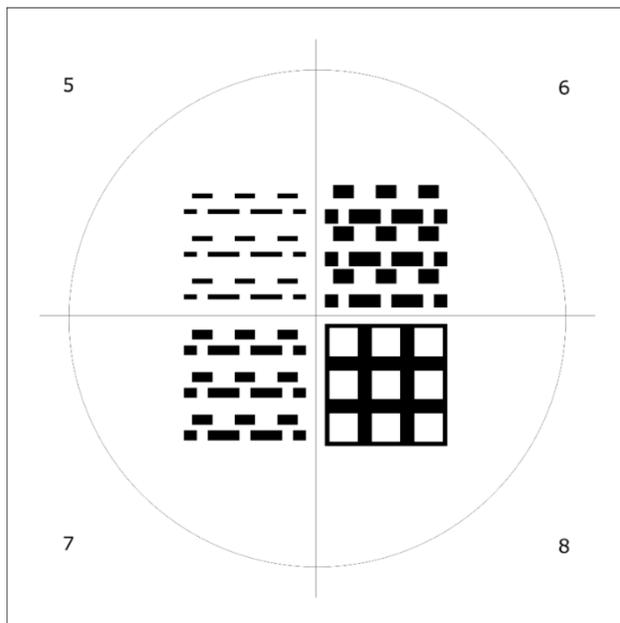


Abbildung 74: Folienmaske zur Generierung thermoelektrischer Wandler auf Basis des Depositions- und Rückätzverfahrens. 5 - 7 Masken für die Metallbrücken, 8 Maske zur halbseitigen Abdeckung der Hilfsstruktur vgl. [196]

B Geometrievariation für Thermogeneratoren mit drei Thermopaaren

Tabelle 38: Thermospannung und Temperaturdifferenz bei Variation der Hilfsstrukturbreite B_{HS} bei verschiedenen Wärmeflussdichten und dem Szenario Konv. 1.

Wärmestromdichte																						
57,1 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$	<table border="1"> <caption>Data for 57,1 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$</caption> <thead> <tr> <th>B_{HS} [μm]</th> <th>Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]</th> <th>Spannung [mV]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>3,105</td><td>3,415</td></tr> <tr><td>1</td><td>3,068</td><td>3,378</td></tr> <tr><td>2</td><td>3,055</td><td>3,365</td></tr> <tr><td>3</td><td>3,052</td><td>3,362</td></tr> <tr><td>4</td><td>3,052</td><td>3,362</td></tr> <tr><td>5</td><td>3,052</td><td>3,362</td></tr> </tbody> </table>	B_{HS} [μm]	Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]	Spannung [mV]	0	3,105	3,415	1	3,068	3,378	2	3,055	3,365	3	3,052	3,362	4	3,052	3,362	5	3,052	3,362
B_{HS} [μm]	Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]	Spannung [mV]																				
0	3,105	3,415																				
1	3,068	3,378																				
2	3,055	3,365																				
3	3,052	3,362																				
4	3,052	3,362																				
5	3,052	3,362																				
28,6 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$	<table border="1"> <caption>Data for 28,6 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$</caption> <thead> <tr> <th>B_{HS} [μm]</th> <th>Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]</th> <th>Spannung [mV]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>1,555</td><td>1,695</td></tr> <tr><td>1</td><td>1,538</td><td>1,678</td></tr> <tr><td>2</td><td>1,528</td><td>1,668</td></tr> <tr><td>3</td><td>1,528</td><td>1,668</td></tr> <tr><td>4</td><td>1,528</td><td>1,668</td></tr> <tr><td>5</td><td>1,528</td><td>1,668</td></tr> </tbody> </table>	B_{HS} [μm]	Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]	Spannung [mV]	0	1,555	1,695	1	1,538	1,678	2	1,528	1,668	3	1,528	1,668	4	1,528	1,668	5	1,528	1,668
B_{HS} [μm]	Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]	Spannung [mV]																				
0	1,555	1,695																				
1	1,538	1,678																				
2	1,528	1,668																				
3	1,528	1,668																				
4	1,528	1,668																				
5	1,528	1,668																				
14,3 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$	<table border="1"> <caption>Data for 14,3 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$</caption> <thead> <tr> <th>B_{HS} [μm]</th> <th>Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]</th> <th>Spannung [mV]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0,775</td><td>0,848</td></tr> <tr><td>1</td><td>0,768</td><td>0,838</td></tr> <tr><td>2</td><td>0,764</td><td>0,834</td></tr> <tr><td>3</td><td>0,764</td><td>0,834</td></tr> <tr><td>4</td><td>0,764</td><td>0,834</td></tr> <tr><td>5</td><td>0,764</td><td>0,834</td></tr> </tbody> </table>	B_{HS} [μm]	Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]	Spannung [mV]	0	0,775	0,848	1	0,768	0,838	2	0,764	0,834	3	0,764	0,834	4	0,764	0,834	5	0,764	0,834
B_{HS} [μm]	Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]	Spannung [mV]																				
0	0,775	0,848																				
1	0,768	0,838																				
2	0,764	0,834																				
3	0,764	0,834																				
4	0,764	0,834																				
5	0,764	0,834																				
5,71 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$	<table border="1"> <caption>Data for 5,71 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$</caption> <thead> <tr> <th>B_{HS} [μm]</th> <th>Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]</th> <th>Spannung [mV]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0,311</td><td>0,339</td></tr> <tr><td>1</td><td>0,307</td><td>0,335</td></tr> <tr><td>2</td><td>0,305</td><td>0,334</td></tr> <tr><td>3</td><td>0,305</td><td>0,334</td></tr> <tr><td>4</td><td>0,305</td><td>0,334</td></tr> <tr><td>5</td><td>0,305</td><td>0,334</td></tr> </tbody> </table>	B_{HS} [μm]	Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]	Spannung [mV]	0	0,311	0,339	1	0,307	0,335	2	0,305	0,334	3	0,305	0,334	4	0,305	0,334	5	0,305	0,334
B_{HS} [μm]	Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]	Spannung [mV]																				
0	0,311	0,339																				
1	0,307	0,335																				
2	0,305	0,334																				
3	0,305	0,334																				
4	0,305	0,334																				
5	0,305	0,334																				

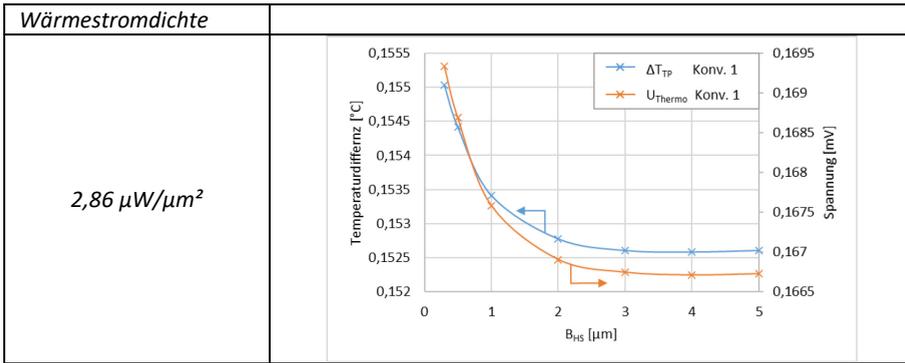
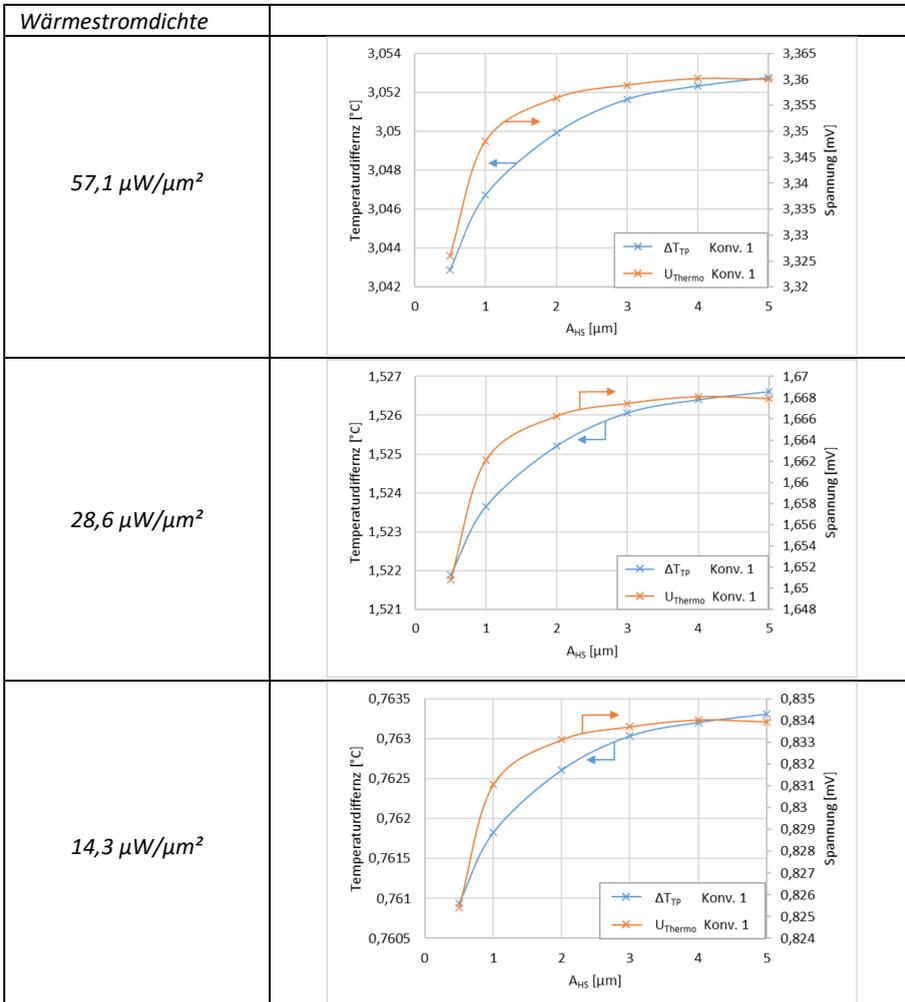


Tabelle 39: Thermospannung und Temperaturdifferenz bei Variation des Hilfsstrukturabstandes A_{HS} bei verschiedenen Wärmeflussdichten und dem Szenario Konv. 1.



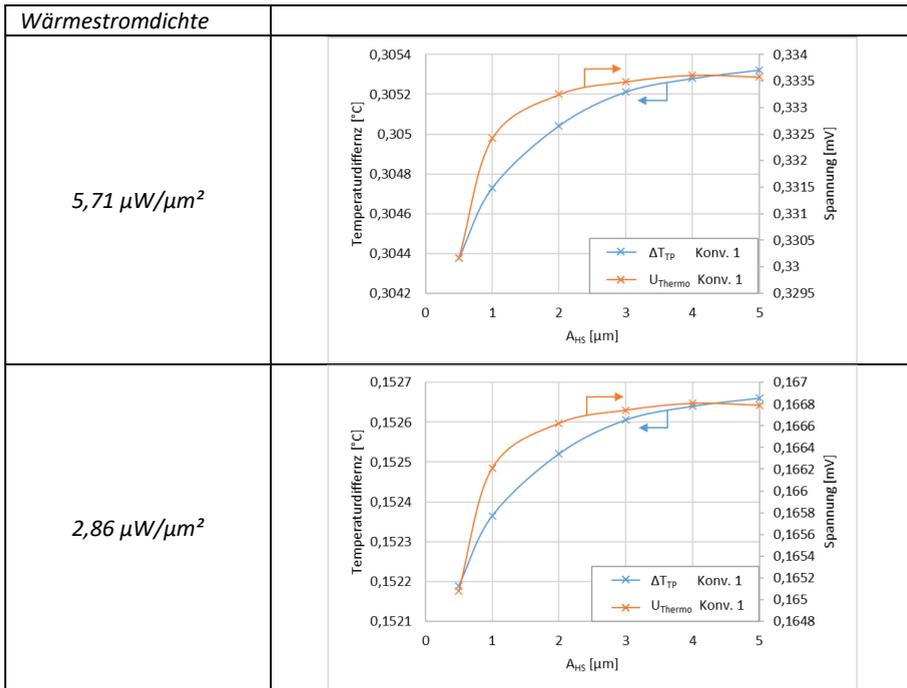
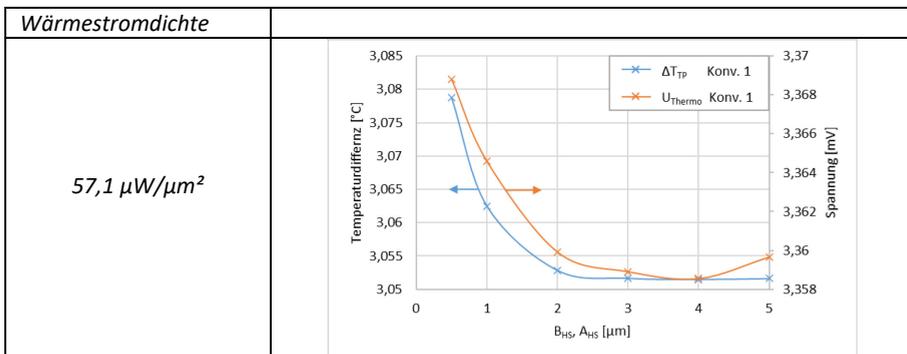


Tabelle 40: Thermospannung und Temperaturdifferenz bei gleichzeitiger Variation des Hilfsstrukturabstandes A_{HS} und der Hilfsstrukturbreite B_{HS} bei verschiedenen Wärmeflussdichten und dem Szenario Konv. 1.



Wärmestromdichte																						
$28,6 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$	<table border="1"> <caption>Data for $28,6 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$</caption> <thead> <tr> <th>B_{HSr}, A_{HS} [μm]</th> <th>ΔT_{TP} [°C]</th> <th>U_{Thermo} [mV]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.5</td><td>1.539</td><td>1.672</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>1.532</td><td>1.670</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>1.527</td><td>1.668</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>1.526</td><td>1.667</td></tr> <tr><td>4.0</td><td>1.526</td><td>1.667</td></tr> <tr><td>5.0</td><td>1.526</td><td>1.667</td></tr> </tbody> </table>	B_{HSr}, A_{HS} [μm]	ΔT_{TP} [°C]	U_{Thermo} [mV]	0.5	1.539	1.672	1.0	1.532	1.670	2.0	1.527	1.668	3.0	1.526	1.667	4.0	1.526	1.667	5.0	1.526	1.667
B_{HSr}, A_{HS} [μm]	ΔT_{TP} [°C]	U_{Thermo} [mV]																				
0.5	1.539	1.672																				
1.0	1.532	1.670																				
2.0	1.527	1.668																				
3.0	1.526	1.667																				
4.0	1.526	1.667																				
5.0	1.526	1.667																				
$14,3 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$	<table border="1"> <caption>Data for $14,3 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$</caption> <thead> <tr> <th>B_{HSr}, A_{HS} [μm]</th> <th>ΔT_{TP} [°C]</th> <th>U_{Thermo} [mV]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.5</td><td>0.770</td><td>0.835</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>0.766</td><td>0.834</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>0.763</td><td>0.833</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>0.763</td><td>0.833</td></tr> <tr><td>4.0</td><td>0.763</td><td>0.833</td></tr> <tr><td>5.0</td><td>0.763</td><td>0.833</td></tr> </tbody> </table>	B_{HSr}, A_{HS} [μm]	ΔT_{TP} [°C]	U_{Thermo} [mV]	0.5	0.770	0.835	1.0	0.766	0.834	2.0	0.763	0.833	3.0	0.763	0.833	4.0	0.763	0.833	5.0	0.763	0.833
B_{HSr}, A_{HS} [μm]	ΔT_{TP} [°C]	U_{Thermo} [mV]																				
0.5	0.770	0.835																				
1.0	0.766	0.834																				
2.0	0.763	0.833																				
3.0	0.763	0.833																				
4.0	0.763	0.833																				
5.0	0.763	0.833																				
$5,71 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$	<table border="1"> <caption>Data for $5,71 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$</caption> <thead> <tr> <th>B_{HSr}, A_{HS} [μm]</th> <th>ΔT_{TP} [°C]</th> <th>U_{Thermo} [mV]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.5</td><td>0.308</td><td>0.334</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>0.306</td><td>0.333</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>0.305</td><td>0.333</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>0.305</td><td>0.333</td></tr> <tr><td>4.0</td><td>0.305</td><td>0.333</td></tr> <tr><td>5.0</td><td>0.305</td><td>0.333</td></tr> </tbody> </table>	B_{HSr}, A_{HS} [μm]	ΔT_{TP} [°C]	U_{Thermo} [mV]	0.5	0.308	0.334	1.0	0.306	0.333	2.0	0.305	0.333	3.0	0.305	0.333	4.0	0.305	0.333	5.0	0.305	0.333
B_{HSr}, A_{HS} [μm]	ΔT_{TP} [°C]	U_{Thermo} [mV]																				
0.5	0.308	0.334																				
1.0	0.306	0.333																				
2.0	0.305	0.333																				
3.0	0.305	0.333																				
4.0	0.305	0.333																				
5.0	0.305	0.333																				
$2,86 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$	<table border="1"> <caption>Data for $2,86 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$</caption> <thead> <tr> <th>B_{HSr}, A_{HS} [μm]</th> <th>ΔT_{TP} [°C]</th> <th>U_{Thermo} [mV]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.5</td><td>0.154</td><td>0.1672</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>0.1532</td><td>0.1670</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>0.1527</td><td>0.1668</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>0.1526</td><td>0.1667</td></tr> <tr><td>4.0</td><td>0.1526</td><td>0.1667</td></tr> <tr><td>5.0</td><td>0.1526</td><td>0.1667</td></tr> </tbody> </table>	B_{HSr}, A_{HS} [μm]	ΔT_{TP} [°C]	U_{Thermo} [mV]	0.5	0.154	0.1672	1.0	0.1532	0.1670	2.0	0.1527	0.1668	3.0	0.1526	0.1667	4.0	0.1526	0.1667	5.0	0.1526	0.1667
B_{HSr}, A_{HS} [μm]	ΔT_{TP} [°C]	U_{Thermo} [mV]																				
0.5	0.154	0.1672																				
1.0	0.1532	0.1670																				
2.0	0.1527	0.1668																				
3.0	0.1526	0.1667																				
4.0	0.1526	0.1667																				
5.0	0.1526	0.1667																				

C Thermoelektrischer Generator bei Variation der Thermopaaranzahl und der Anzahl der Spacer pro Thermobein

Tabelle 41: Simulationsergebnisse des thermoelektrischen Generators bei einer maximalen Breite von 400 μm , ohne Konvektion und bei Variation der Anzahl der Thermopaare sowie der Spaceranzahl pro Thermobein.

n	$n_{S,TB}$	B_{HS} [μm]	\dot{Q}_h [mW]	U_{Thermo} [mV]	R_{Gen} [k Ω]	ΔT_{TP} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔT_B [$^{\circ}\text{C}$]
2	32	390	83,57	2,59	2,44	3,46	3,37
2	30	370	79,29	2,59	2,60	3,46	3,37
2	28	350	75,00	2,59	2,78	3,46	3,38
2	26	320	68,57	2,59	2,99	3,46	3,38
2	24	300	64,29	2,59	3,23	3,46	3,38
2	22	280	60,00	2,58	3,52	3,45	3,37
2	20	250	53,57	2,58	3,87	3,45	3,37
3	20	380	81,43	3,88	5,81	3,46	3,37
2	18	230	49,29	2,59	4,28	3,46	3,38
3	18	340	72,86	3,89	6,46	3,46	3,38
2	16	210	45,00	2,59	4,83	3,46	3,38
3	16	310	66,43	3,89	7,26	3,46	3,39
4	16	398	85,29	5,17	9,68	3,46	3,38
2	14	180	38,57	2,59	5,53	3,45	3,38
3	14	270	57,86	3,87	8,27	3,45	3,38
4	14	360	77,14	5,18	11,05	3,46	3,38
2	12	150	32,14	2,60	6,45	3,46	3,39
3	12	230	49,29	3,88	9,62	3,46	3,38
4	12	310	66,43	5,18	12,89	3,46	3,39
5	12	380	81,43	6,46	16,11	3,46	3,38
2	10	130	27,86	2,59	7,73	3,45	3,38
3	10	200	42,86	3,89	11,58	3,46	3,39
4	10	260	55,71	5,16	15,42	3,45	3,38
5	10	330	70,71	6,48	19,32	3,46	3,39
6	10	390	83,57	7,76	23,18	3,46	3,38
2	8	110	23,57	2,59	9,66	3,45	3,38
3	8	160	34,29	3,89	14,51	3,45	3,38
4	8	210	45,00	5,18	19,27	3,46	3,38
5	8	270	57,86	6,46	24,09	3,46	3,38
6	8	320	68,57	7,77	28,97	3,46	3,38
7	8	370	79,29	9,05	33,80	3,46	3,38
2	6	80	17,14	2,59	12,89	3,45	3,38
3	6	120	25,71	3,89	19,32	3,45	3,38
4	6	160	34,29	5,20	25,78	3,46	3,39
5	6	200	42,86	6,48	32,14	3,46	3,39
6	6	240	51,43	7,76	38,45	3,46	3,38
7	6	280	60,00	9,03	44,95	3,45	3,38
8	6	320	68,57	10,37	51,49	3,46	3,38
9	6	360	77,14	11,64	57,93	3,46	3,38
10	6	398	85,29	12,93	64,34	3,46	3,38

n	$n_{S,TB}$	B_{HS} [μm]	\dot{Q}_h [mW]	U_{Thermo} [mV]	R_{Gen} [k Ω]	ΔT_{TP} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔT_B [$^{\circ}\text{C}$]
2	4	60	12,86	2,59	19,33	3,45	3,38
3	4	90	19,29	3,89	29,00	3,45	3,39
4	4	110	23,57	5,18	38,62	3,45	3,39
5	4	140	30,00	6,49	48,32	3,45	3,39
6	4	170	36,43	7,78	57,99	3,45	3,38
7	4	200	42,86	9,07	67,49	3,46	3,39
8	4	230	49,29	10,35	76,88	3,46	3,38
9	4	250	53,57	11,62	86,66	3,46	3,38
10	4	280	60,00	12,91	96,29	3,45	3,38
11	4	310	66,43	14,26	106,17	3,46	3,39
12	4	340	72,86	15,55	115,82	3,46	3,38
13	4	370	79,29	16,82	125,47	3,46	3,38
14	4	395	84,64	18,10	135,07	3,46	3,37
2	2	35	7,50	2,59	38,66	3,45	3,38
3	2	55	11,79	3,88	57,98	3,44	3,38
4	2	70	15,00	5,18	77,36	3,45	3,39
5	2	85	18,21	6,48	96,57	3,45	3,39
6	2	100	21,43	7,77	115,97	3,45	3,38
7	2	115	24,63	9,07	135,16	3,45	3,38
8	2	130	27,86	10,36	154,68	3,45	3,38
9	2	150	32,14	11,67	173,92	3,45	3,39
10	2	165	35,36	12,97	193,26	3,45	3,39
11	2	180	38,57	14,26	212,56	3,45	3,39
12	2	200	42,86	15,53	231,47	3,45	3,38
13	2	215	46,07	16,82	250,78	3,45	3,38
14	2	230	49,29	18,12	270,08	3,45	3,38
15	2	245	52,50	19,40	289,51	3,45	3,38
16	2	260	55,71	20,68	308,46	3,45	3,38
17	2	275	58,93	22,01	328,03	3,45	3,38
18	2	290	62,14	23,29	347,05	3,45	3,38
19	2	305	65,36	24,58	366,53	3,45	3,38
20	2	320	68,57	25,88	385,60	3,45	3,38
21	2	335	71,79	27,14	404,88	3,45	3,38
22	2	350	75,00	28,43	423,71	3,45	3,38
23	2	370	79,29	29,76	442,97	3,45	3,38
24	2	385	82,50	31,05	461,03	3,45	3,38
25	2	398	85,29	32,33	480,26	3,45	3,38

D Wirkungsgrad des Meißner-Oszillators

Tabelle 42: Simulationsdaten für die Wirkungsgradberechnung des Meißner-Oszillators bei verschiedenen Innenwiderständen und Thermospannungen

U_{Thermo} [mV]	$U_{M,out}$ [V]	R_{Gen} [Ω]	R_L [M Ω]	$P_{L,max}$ [μ W]	P_{in} [μ W]	P_{out} [μ W]	η_{rel} [%]	η_{abs} [%]
20	1,22	0,1	10	1000	0,53	0,15	28,27	0,015
50	3,11	0,1	10	6250	2,54	0,97	38,11	0,015
100	3,15	0,1	1,75	25000	22,06	5,68	25,75	0,023
150	3,08	0,1	0,85	56250	63,22	11,19	17,70	0,020
200	3,08	0,1	0,55	100000	127,29	17,25	13,55	0,017
250	3,12	0,1	0,4	156250	217,64	24,33	11,18	0,016
350	3,04	0,1	0,235	306250	493,67	39,47	7,99	0,013
450	3,08	0,1	0,17	506250	875,5	55,98	6,39	0,011
20	1,22	1	10	100	0,53	0,15	28,13	0,148
50	3,10	1	10	625	2,53	0,96	38,04	0,154
100	3,13	1	1,75	2500	21,86	5,61	25,66	0,224
150	3,06	1	0,85	5630	62,28	11,04	17,73	0,196
200	3,07	1	0,55	10000	125,07	17,10	13,67	0,171
250	3,10	1	0,4	15630	212,83	24,04	11,30	0,154
350	3,02	1	0,235	30630	482,95	38,80	8,05	0,127
450	3,07	1	0,17	50630	859,18	55,28	6,43	0,109
20	1,19	10	10	10	0,50	0,14	28,17	1,417
50	3,04	10	10	62,5	2,41	0,93	38,39	1,481
100	3,03	10	1,75	250	19,89	5,26	26,45	2,104
150	3,05	10	0,9	562,5	54,93	10,36	18,86	1,842
200	3,11	10	0,6	1000	108,39	16,10	14,85	1,610
250	3,07	10	0,425	1560	184,75	22,17	12,00	1,421
350	3,06	10	0,26	3060	411,54	35,99	8,74	1,176
450	3,07	10	0,185	5060	736,72	51,08	6,94	1,009
50	3,09	100	15	6,25	1,78	0,64	35,86	10,21
100	3,04	100	2,3	25	13,25	4,03	30,42	16,12
150	3,06	100	1,2	56,25	34,83	7,82	22,45	13,90
200	3,03	100	0,775	100	67,27	11,87	17,64	11,87
250	3,02	100	0,565	156,25	110,72	16,11	14,55	10,31
350	3,13	100	0,38	306,25	228,09	25,71	11,27	8,40
450	3,02	100	0,26	506,25	399,71	35,17	8,80	6,95
50	3,02	200	20	3,125	1,40	0,46	32,61	14,61
100	3,07	200	3	12,5	9,45	3,14	33,23	25,12
150	3,00	200	1,5	28,13	23,83	6,01	25,22	21,37
200	3,02	200	1	50	44,56	9,13	20,49	18,26
250	3,05	200	0,75	78	71,54	12,37	17,29	15,83
350	3,12	200	0,5	153,13	144,55	19,46	13,46	12,71
450	3,03	200	0,35	253,13	244,02	26,15	10,72	10,33

U_{Thermo} [mV]	$U_{M,out}$ [V]	R_{Gen} [Ω]	R_L [M Ω]	$P_{L,max}$ [μ W]	P_{in} [μ W]	P_{out} [μ W]	η_{rel} [%]	η_{abs} [%]
100	3,09	500	5,25	5	4,79	1,82	38,00	36,40
150	3,04	500	2,6	11,25	11,21	3,56	31,76	31,64
200	3,08	500	1,75	20	19,97	5,41	27,09	27,05
250	3,07	500	1,3	31,25	31,02	7,27	23,44	23,26
350	3,08	500	0,85	61,25	59,93	11,15	18,61	18,20
450	3,07	500	0,625	101,25	97,50	15,11	15,50	14,92
150	3,01	1000	4,5	5,63	5,44	2,01	36,95	35,70
200	3,07	1000	3	10	9,32	3,13	33,58	31,30
250	3,10	1000	2,25	15,63	14,12	4,27	30,24	27,32
350	3,07	1000	1,45	30,63	26,13	6,48	24,80	21,16
450	3,01	1000	1,05	50,63	41,13	8,64	21,01	17,06
200	3,10	1500	4,5	6,67	5,78	2,13	36,85	31,93
250	3,02	1500	3,15	10,42	8,50	2,88	33,88	27,64
350	3,02	1500	2,05	20,42	15,36	4,45	28,97	21,79
450	3,02	1500	1,5	33,75	24,05	6,07	25,24	17,99
250	3,05	2000	4,25	7,81	5,93	2,19	36,93	28,04
350	3,02	2000	2,7	15,31	10,47	3,38	32,28	22,08
450	3,05	2000	2	25,31	16,19	4,65	28,72	18,37
450	3,09	4000	4,15	12,66	6,27	2,29	36,52	18,09

E Wirkungsgrad des Aufwärtswandlers

Tabelle 43: Simulationsdaten für die Wirkungsgradberechnung des Aufwärtswandlers mit MPPT, Abtast-Halte-Glied und Pulsgenerator bei verschiedenen Innenwiderständen und Thermospannungen. Die Werte für U_{Thermo} , P_{in} und P_{out} entsprechen zeitlichen Mittelwerten im (quasi-) stationären Fall.

$P_{L,max}$ [μ W]	U_{Thermo} [mV]	$U_{A,out}$ [V]	R_{Gen} [Ω]	R_L [k Ω]	P_{in} [μ W]	P_{out} [μ W]	η_{rel} [%]	η_{abs} [%]
20	20	2,83	5	10000	14,26	0,82	5,75	4,10
20	28,28	3,16	10	4000	15,49	2,5	16,14	12,50
20	63,25	3,51	50	2500	19,41	4,92	25,35	24,60
20	89,44	3,47	100	2500	19,65	4,81	24,48	24,05
20	200	3,2	500	2500	19,71	4,09	20,75	20,45
20	282,84	3,12	1000	2500	19,73	3,89	19,72	19,45
20	400	3,08	2000	2500	19,77	3,79	19,17	18,95
20	632,46	3,09	5000	2500	19,83	3,81	19,21	19,05
20	894,43	3,08	10000	2500	19,56	3,79	19,38	18,95
50	31,62	3,69	5	1500	44,36	9,08	20,47	18,16
50	44,72	3,65	10	800	38,95	16,63	42,70	33,26
50	100,00	3,40	50	400	48,41	22,85	47,20	45,70
50	141,42	3,44	100	400	49,14	29,64	60,32	59,28
50	316,23	3,37	500	400	49,22	28,43	57,76	56,86
50	447,21	3,34	1000	400	49,3	27,96	56,71	55,92
50	632,45	3,33	2000	400	49,38	27,73	56,16	55,46
50	1000,00	3,32	5000	400	49,25	27,63	56,10	55,26
100	44,72	3,46	5	400	87,39	30,00	34,33	30,00
100	63,25	4,06	10	400	79,34	41,26	52,00	41,25
100	141,42	3,64	50	200	97,19	66,41	68,33	66,41
100	200,00	3,72	100	200	98,19	69,14	70,41	69,14
100	447,21	3,71	500	200	98,32	68,82	70,00	68,82
100	632,46	3,70	1000	200	98,4	68,37	69,48	68,37
100	894,43	3,70	2000	200	98,66	68,47	69,40	68,47
100	1414,21	3,55	5000	200	91,63	62,90	68,65	62,90
200	63,25	3,63	5	200	180,42	65,76	36,45	32,88
200	89,44	4,33	10	200	165,6	93,71	56,59	46,86
200	200,00	3,78	50	100	194,62	142,97	73,46	71,49
200	282,84	3,87	100	100	196,24	149,42	76,14	74,71
200	632,45	3,91	500	100	196,59	153,06	77,86	76,53
200	894,42	3,91	1000	100	196,89	152,79	77,60	76,40
200	1264,91	3,85	2000	100	191,46	148,00	77,30	74,00
200	2000,00	3,82	5000	125	156,22	116,96	74,87	58,48
500	100	3,6	5	75	457,5	172,81	37,77	34,56
500	141,42	3,5	10	50	387,58	244,65	63,12	48,93
500	316,23	3,86	50	40	485,66	371,74	76,54	74,35
500	447,21	3,4	100	30	490,89	385,64	78,56	77,13
500	1000	3,48	500	30	492,71	403	81,79	80,60
500	1414,21	3,68	1000	35	473,13	387,56	81,91	77,51
500	2000	3,64	2000	40	406,93	330,45	81,21	66,09

CCM

DCM

F Wirkungsgrad des Gesamtsystems

Tabelle 44: Vergleich des Wirkungsgrades des realen Systems mit den Simulationsdaten des Aufwärtswandlers mit MPPT, Halte-Glied und Pulsgenerator, vgl. [224]

Reales System und Simulation				reales System				Simulation			
$P_{L,max}$ [μ W]	U_{Thermo} [mV]	R_{Gen} [Ω]	R_L [M Ω]	P_{in} [μ W]	P_{out} [μ W]	η_{rel} [%]	η_{obs} [%]	P_{in} [μ W]	P_{out} [μ W]	η_{rel} [%]	η_{obs} [%]
20	30,7	11,8	10	17,26	1,97	11,42	9,87	14,57	1,09	7,49	5,47
20	41,6	21,6	10	18,78	1,86	9,89	9,27	14,07	1,14	8,10	5,69
20	63,8	50,9	1,5	19,48	6,62	33,96	33,09	16,63	5,11	30,72	25,54
20	88,7	98,3	1,5	19,87	6,66	33,50	33,27	18,78	5,57	29,67	27,84
20	123,0	188	1,5	20,09	6,74	33,57	33,51	19,61	5,73	29,22	28,48
20	182,0	416	1,5	19,88	7,04	35,41	35,37	19,57	5,68	29,04	28,55
20	230,0	659	1,5	20,05	7,35	36,64	36,62	19,80	5,51	27,85	27,48
50	48,6	11,8	0,75	43,63	20,28	46,48	40,53	43,56	18,53	42,55	37,04
50	65,7	21,6	0,75	45,19	22,30	49,36	44,64	36,01	17,69	49,12	35,41
50	101,0	50,9	0,39	49,00	28,43	58,03	56,75	42,32	24,07	56,88	48,05
50	140,0	98,3	0,39	49,59	28,95	58,37	58,07	46,38	27,05	58,32	54,26
50	194,0	188	0,39	49,96	29,12	58,28	58,18	48,69	27,61	56,71	55,17
50	288,0	416	0,39	49,81	29,64	59,51	59,47	49,01	27,64	56,39	55,44
50	363,0	659	0,39	49,97	30,34	60,72	60,70	49,16	27,85	56,65	55,72
200	97,2	11,8	0,2	164,90	107,65	65,28	53,78	189,87	92,95	48,95	46,44
200	131,0	21,6	0,1	181,02	123,20	68,06	62,03	148,42	102,51	69,07	51,61
200	202,0	50,9	0,1	196,56	141,38	71,92	70,54	170,20	127,13	74,69	63,43
200	280,0	98,3	0,1	198,57	144,40	72,72	72,42	187,03	142,41	76,14	71,42
200	388,0	188	0,1	199,93	145,92	72,99	72,89	194,95	149,35	76,61	74,60
200	577,0	416	0,1	199,98	147,46	73,74	73,70	196,42	150,6	76,67	75,27
200	726,0	659	0,1	198,85	148,23	74,54	74,13	196,41	149,65	76,19	74,84
200	894	1000	0,1		151,32		75,73	196,57	151,60	77,12	75,87
200	1270	2000	0,1		148,23		74,10	193,78	148,65	76,71	73,73
200	1790	4000	0,1		131,77		65,87	172,53	130,46	75,62	65,15
500	153,62	11,8	0,039					460,51	283,15	61,49	56,63
500	200	21,6	0,039	412,55	284,33	68,92	61,42	386,65	278,75	72,09	60,21
500	319	50,9	0,039	491,55	366,37	74,53	73,30	421,15	330,88	78,57	66,20
500	443	98,3	0,039	497,25	378,09	76,04	75,75	466,07	375,17	80,50	75,17
500	613	188	0,039	499,21	388,00	77,72	77,65	486,11	395,85	81,43	79,22
500	912	416	0,039	499,65	394,01	78,86	78,83	491,03	404,04	82,28	80,83
500	1148	659	0,039	499,58	396,02	79,27	79,21	490,85	402,58	82,02	80,52

selbstanlaufend

nicht selbstanlaufend

Der Wunsch nach umweltfreundlicher und effizient erzeugter Energie gewinnt zunehmend an Relevanz. Insbesondere die Rückgewinnung kleinster Energiemengen ist für das low-power-Segment, beispielsweise für autarke Sensorsysteme oder das Internet of Things, von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang bieten thermoelektrische Generatoren (TEG) die Möglichkeit der direkten Umwandlung von thermischer in elektrische Energie und somit des Energy Harvestings ungenutzter Abwärme. Aufgrund des geringen Wirkungsgrades übersteigen TEG bisher nicht den Status eines Nischenproduktes. Aktuelle Forschungsarbeiten zeigen jedoch die Möglichkeit zur Steigerung des Wirkungsgrades bei Verwendung nanostrukturierter thermoelektrischer Materialien.

Im Rahmen dieses Buches wird daher die Anwendung der Nanostrukturierung in der Thermoelektrik untersucht. Dies beinhaltet die Entwicklung eines grundlegenden Prozessablaufs zur Herstellung nanostrukturierter TEG. Hierzu werden mithilfe des Depositions- und Rückätzverfahrens quasi-eindimensionale Strukturen aus Bismutellurid hergestellt und charakterisiert. Darüber hinaus wird unter Verwendung von FEM-Simulationen der Einfluss verschiedener Geometrieparameter diskutiert. Hierbei wird insbesondere die Veränderung des Generatorinnenwiderstandes sowie der Thermospannung analysiert. Des Weiteren erfolgt die Simulation und Realsierung einer Spannungswandlerschaltung speziell für hochohmige, nanostrukturierte TEG. Das zweistufige System nutzt einen Meißner-Oszillator als Anlaufschaltung und einen Aufwärtswandler mit Maximum-Power-Point-Tracking als effektive Endstufe.