

Nanostrukturierte CoSb_3 -Skutterudite

—

Neue Materialien für die
Thermogeneratorik

Zur Erlangung des Akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen
vorgelegte Dissertation

von

Diplom-Physiker
Christian Stiewe

aus Unna

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AAS	Atomare Absorptionsspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy)
BET	Brunauer Emmet Teller
CTEM	Kombinierte thermoelektrische Messung (Combined Thermoelectric Measurement)
DSC	Dynamische Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis)
JCPDS	Kristallstruktur-Datenbank
LFA	Laser Flash Apparatur
MFW	Mittlere freie Weglänge
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
SE	Sekundär-Elektronen
SMP	Seebeck Microprobe
SPS	Spark Plasma Sintern
TEG	Thermoelektrischer Generator
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XFA	Röntgenfluoreszenz-Analyse (X-ray fluorescence analysis)
XRD	Röntgen-Diffraktometrie (X-ray diffraction)

Symbole

A	Fläche [m^2]
α	Wärmeübergangskoeffizient [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$]
B	Magnetischer Feldvektor [T]
c	Spezifische Wärmekapazität [$\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$]
Δ	Differenz
d	Durchmesser [cm]
D_{th}	Thermische Diffusivität [cm^2/s]
E	Elektrischer Feldvektor [V/cm]
E_{F}	Fermi-Energie [eV]
f	Frequenz [Hz]
$f_0(\mathbf{k})$	Fermifunktion

I	Elektrischer Strom [A]
k	Impulsvektor [m^{-1}]
κ	Wärmeleitfähigkeit [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.38\cdot 10^{-23}$ J/K)
l	Länge [cm]
m	Masse [g]
$m^*_{e,h}$	Effektive Masse der Elektronen bzw. Löcher
μ	Beweglichkeit der Ladungsträger [$\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]
n	Ladungsträgerkonzentration [cm^{-3}]
Π	Peltier-Koeffizient [W/A]
p	Druck [Pa]
Q	Wärmemenge [J]
ρ	Dichte [g/cm^3]
σ	Elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
R_H	Hall-Koeffizient [$\text{cm}^3/(\text{A}\cdot\text{s})$]
S	Seebeck-Koeffizient [$\mu\text{V}/\text{K}$]
τ	Relaxationszeitkonstante [s]
Θ_D	Debye-Temperatur [K]
U	Elektrische Spannung [V]
$v(\mathbf{k},n)$	Gruppengeschwindigkeit der Ladungsträger [m/s]
V	Volumen [cm^3]
ZT	Thermoelektrische Effektivität [dimensionslos]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Allgemeiner Hintergrund.....	1
1.2	Aufbau der Arbeit.....	3
2	Grundlagen der Thermoelektrik	5
3	Skutterudite	13
3.1	Kristallstruktur und elektrische Konfiguration.....	14
3.2	Nanostrukturierte Skutterudite.....	18
4	Theorie	20
4.1	Elektronische Eigenschaften und Kristallstruktur.....	20
4.1.1	<i>Berechnung der elektronischen Eigenschaften</i>	20
4.1.2	<i>Modifikationen der Kristallstruktur</i>	23
4.1.3	<i>Nickel-Substitution</i>	25
4.1.4	<i>Tellur-Substitution</i>	26
4.2	Thermische Leitfähigkeit.....	26
4.3	Magnetabhängigkeit	30
4.3.1	<i>Hall-Effekt</i>	30
4.3.2	<i>Magnetowiderstand</i>	31
5	Experimentelles	33
5.1	Synthese der Skutterudite	33
5.1.1	<i>Schmelztechnische Herstellung</i>	33
5.1.2	<i>Kontrollierte Kopräzipitation</i>	34
5.1.3	<i>Pulverkompaktierung</i>	36
5.2	Strukturelle Charakterisierung	40
5.2.1	<i>Kristallstrukturanalyse</i>	40
5.2.2	<i>Elektronenmikroskopie</i>	42
5.2.3	<i>Seebeck-Oberflächen-Scan</i>	43
5.3	Thermoelektrische Evaluierung	44
5.3.1	<i>Thermische Leitfähigkeit</i>	46
5.3.2	<i>Elektrische Leitfähigkeit</i>	49
5.3.3	<i>Seebeck-Koeffizient</i>	51
5.3.4	<i>Hall-Koeffizient</i>	52

5.3.5	Probenkontaktierung	54
6	Ergebnisse	58
6.1	Mikrostrukturanalyse und Pressparametervariation	58
6.2	Wärmebehandlung.....	63
6.3	Einfluss der Nickel-Substitution.....	66
6.4	Einfluss der Eisen-Substitution	74
6.5	Einfluss der Tellur-Substitution	76
6.6	Kombinierte Substitution mit Nickel und Tellur.....	79
6.7	Einfluss von Phaseninhomogenitäten	82
6.7.1	<i>Hall-Effekt</i>	85
6.7.2	<i>Magnetowiderstand</i>	89
6.8	Strukturfüllung.....	91
7	Diskussion	92
7.1	Mikrostrukturanalyse und Pressparametervariation	92
7.2	Wärmebehandlung von nanostrukturierten CoSb ₃	94
7.3	Verifikation des Einflusses der Nickel-Substitution.....	96
7.4	Verifikation des Einflusses der Eisen-Substitution	99
7.5	Verifikation des Einflusses der Tellur-Substitution	100
7.6	Kombinierte Substitution mit Nickel und Tellur.....	102
7.7	Einfluss von Phaseninhomogenitäten	103
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
9	Anhang	111
9.1	Durchmesser-Korrekturfaktor der elektrischen Leitfähigkeitsmessung	111
9.2	Combined Thermoelectric Measurement (CTEM).....	111
9.2.1	<i>Allgemeines</i>	111
9.2.2	<i>Messprinzipien</i>	112
9.3	Standardisierung und „round robin“-Tests.....	116

1 Einleitung und Motivation

1.1 Allgemeiner Hintergrund

In den letzten zwei Jahrzehnten hat es ein verstärktes Interesse an der Entwicklung thermoelektrischer Materialien gegeben, angetrieben durch einzigartige Vorteile ihrer Anwendungen. Diese sind ein einfacher Aufbau, freie Skalierbarkeit und hohe Zuverlässigkeit und Lebensdauer sowohl im Einsatz für die Energieumwandlung und Kühlung als auch für hochempfindliche thermische Sensoren. Dabei hat sich das Anwendungsfeld der Thermoelektrik stark erweitert. Das betrifft sowohl die Sensorik (Thermoelemente, Wärmefluss- und Strahlungssensoren) als auch die Thermogeneratorik und Peltierkühlung. Gern wird an solcher Stelle der thermoelektrische Generator (TEG) zur Stromversorgung an Bord eines sonnenfernen Satelliten als Beispiel angeführt, wo Solarzellen ungeeignet und konventionelle Generatoren wegen des notwendig mitzuführenden Treibstoffes ineffizient sind.

Ein aktuelles Beispiel stellt die NASA-Mission „Cassini“ mit der Sonde „Huygens“ dar. In diesen speziellen Anwendungen überwiegen die Vorteile des TEG die Entwicklungskosten und den bislang geringen Wirkungsgrad der Thermoelektrika. Letzterem Aspekt versucht man immer stärker durch Neuentwicklungen und Modifikationen bereits etablierter thermoelektrischer Materialien zu begegnen, um neue Anwendungen und Märkte zu erschließen. Ziel dabei sind neben einer verbesserten Effizienz sinkende Herstellungskosten und eine verringerte Baugröße und Masse der Geräte.

Neben dem bereits seit den 50er und 60er Jahren verfolgten Raumfahrteinsatz finden heute terrestrische Anwendungen mehr und mehr Interesse. Das Einsatzspektrum reicht von Peltierelementen für die Prozessorkühlung im PC, hochempfindlichen Messgeräten und die Kühlbox im Kfz, über in die Kleidung eingearbeitete Peltierelemente als Kühlwesten für Piloten und militärische Ausrüstungen, Miniaturgeneratoren in Armbanduhren, die die Körperwärme für die Erzeugung elektrischer Energie nutzen können, bis hin zum weiten Feld der Abwärmenutzung. Hier engagieren sich z.B. Projektträger wie DARPA (USA) und NEDO (Japan) sowie Forschungsvorhaben der NASA (USA), von Komatsu (Japan), ERDC/CERL¹ (USA) und viele andere). Zahlreiche Einsatzmöglichkeiten der Abwärmenutzung werden in Heizkraftwerken, Schwerindustrie, Müllverbrennungs- und Energieanlagen, Raffinerien und

¹ Engineering Research and Development Center, Construction Engineering Research Laboratory

Atomkraftwerken, aber auch im Automobilbau entwickelt und erprobt. Auf längere Sicht ist ebenso die Nutzung von Abwärme in Fusionsreaktoren vorstellbar.

In allen Fällen sind die oben erwähnten Vorteile der Thermoelektrika die Hauptkriterien bei der Wahl eines thermoelektrischen Bauteils. Besonders die Verwendung umweltverträglicher Materialien und die Möglichkeit der effizienteren Nutzung von aufgewendeter Primärenergie in autarken Systemen erlangt in Zeiten zunehmender Energieknappheit immer mehr Bedeutung.

Daneben ist für viele Nischenanwendungen die zusätzliche Funktionalität durch die netzautarke Bereitstellung selbst geringer elektrischer Leistung attraktiv.

Das neu erwachte Umweltbewusstsein der vergangenen beiden Jahrzehnte, wie die Sorge über die Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe als Kühlmittel in Kompressorkühlschränken, hat die Forschungsaktivität im Bereich alternativer Kühltchniken neu belebt. Seit der Entdeckung der thermoelektrischen Effekte in den Jahren 1821 (Seebeck) und 1851 (Peltier) hat es vielfältige Ansätze gegeben, neue Materialien und Aufbauprinzipien für thermoelektrische Generatoren und Peltierkühler zu finden, um deren Effektivität weiter zu steigern. Trotz aller Anstrengungen sind moderne Materialien, die für die Fertigung thermoelektrischer Baugruppen für den Einsatz bei Raumtemperatur zur Verfügung stehen, nur wenig verbessert gegenüber den Mischkristallhalbleitern auf Basis von Bi_2Te_3 , das als erstes thermoelektrisches Material hoher Güte seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts Anwendung fand [1].

Entscheidend für ein gutes Material ist neben einer hohen Thermokraft eine hohe elektrische und geringe thermische Leitfähigkeit. Die Schwierigkeit bzgl. der Entwicklung verbesserter thermoelektrischer Werkstoffe liegt in dem Umstand, dass sich diese drei Größen nicht unabhängig voneinander beeinflussen lassen. In Bezug auf die elektrische und thermische Leitfähigkeit wurde das Konzept des sog. „Phonon-Glass-Electron-Crystal“ (kurz PGEC) [2] [3] formuliert, womit ein Material beschrieben wird, das sich gegenüber Ladungsträgern ideal leitend wie ein Kristall, gegenüber den Wärme transportierenden Phononen jedoch stark streuend wie ein Glas verhält. Die Umsetzung dieses Konzeptes hat das Interesse auf Kristallstrukturen wie Skutterudite, Clathrate und Zink-Antimonid-Legierungen gerichtet.

Im Jahr 2000 wurde das EU-Projekt „NanoThermEI“ im 5. Rahmenprogramm mit der Zielstellung gestartet, durch neuartige Präparationsmethoden unter Verwendung von Nanotechnologien die Effizienz dieser Materialgruppen zu verbessern. Der Verringerung der thermischen Leitfähigkeit durch strukturelle Modifikationen galt dabei das besondere Interesse.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Präparation und Charakterisierung von nanostrukturierten CoSb₃-basierten Skutteruditen, die im Rahmen von „NanoThermEl“ entwickelt wurden. Der Zusammenwirkung zwischen theoretischer Modellierung einerseits und experimenteller Präparation sowie struktureller und funktioneller Charakterisierung andererseits kam hierbei besondere Bedeutung zu, benötigen doch die theoretischen Modelle experimentelle Messdaten, um darauf aufbauend Aussagen über optimale Dotierungskonzentrationen und Korngrenzendichten machen zu können.

Während sich die Skutterudite durch extrem hohe Ladungsträgermobilitäten (1000 bis 3000 $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei Raumtemperatur für p-leitendes CoSb₃ [4]) und moderate Seebeck-Koeffizienten auszeichnen, sind sie trotz ihres hohen Leistungsfaktors nur wenig effiziente Thermoelektrika. Dies liegt an der relativ hohen thermischen Leitfähigkeit der binären Materialien von 10 bis 15 $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ bei Raumtemperatur, die gegenüber der Leitfähigkeit von Bi-Te-Verbindungen um fast eine Größenordnung höher liegt. Aus diesem Grunde hat es verschiedene Ansätze gegeben, die Wärmeleitfähigkeit κ herabzusetzen ohne zugleich die elektrische Leitfähigkeit σ in gleichem Maße zu verringern. Ziel dabei ist es, das σ/κ -Verhältnis zu verbessern. Diese Ansätze bestehen in einer starken Dotierung binärer Systeme, Mischkristallen, ternären Verbindungen und dem Einbringen zusätzlicher Streuzentren. Diese Verfahren bieten die Möglichkeit, Materialien mit einer thermoelektrischen Effektivität zu konzipieren, die deutlich über der von bisher bekannten Materialien liegt.

1.2 Aufbau der Arbeit

Zu Beginn werden allgemeine Grundlagen der Thermoelektrik beschrieben. Daran schließt sich eine detaillierte Darstellung der Materialklasse der Skutterudite sowie des Konzeptes des PGEC an. Hier sind die Voraussetzungen genannt, die für eine erfolgreiche Verringerung der thermischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Erhaltung der elektrischen Leitfähigkeit erfüllt sein müssen. Es werden strukturelle und elektrische Modellierungen vorgestellt. Weiterhin werden Ansätze zur theoretischen Beschreibung des Einflusses von Dotierungselementen in den untersuchten Strukturen dargelegt, ein Konzept zur theoretischen Erfassung der thermischen Leitfähigkeit in polykristallinem Material und der Einflüsse äußerer Magnetfelder.

Das darauf folgende Kapitel beschreibt experimentelle Arbeiten zur chemischen Präparation und Kompaktierungstechnik für die untersuchten Materialien. Bei der

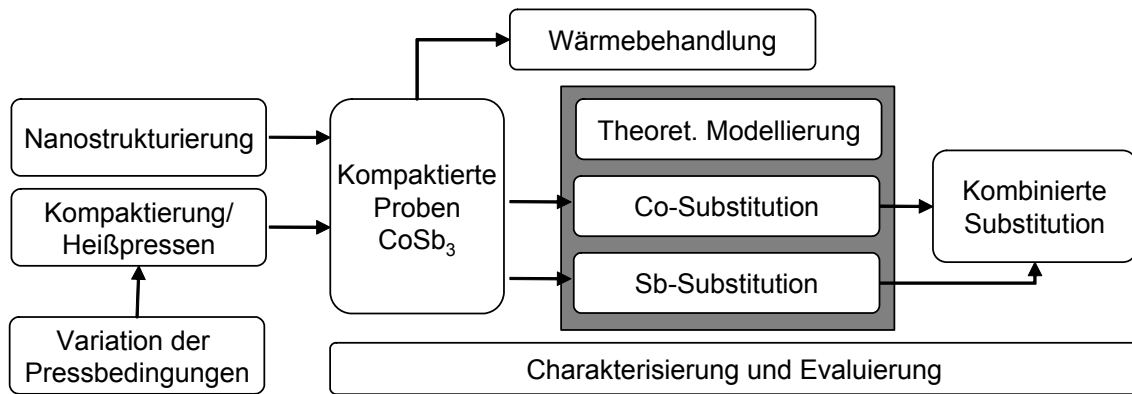


Abbildung 1: Übersichtsschema und Gliederung der Experimente der vorliegenden Arbeit

Präparation fand als Novum ein nass-chemisches Verfahren, beruhend auf einer Kombination von Molekulartechnik und Nanotechnologie, entwickelt an der KTH, Stockholm, seinen Einsatz, da die konventionellen schmelz- und pulvermetallurgischen Methoden in diesem Fall nicht zum erwünschten Ziel der Nanostrukturierung führten. Daran schließt sich eine Beschreibung der Charakterisierung der Mikrostruktur sowie der thermischen und elektrischen Eigenschaften der präparierten Materialien an. Eine zentrale Rolle kommt hier einer Anlage zur kombinierten thermoelektrischen Messung (CTEM) zu, die im Rahmen dieser Arbeit fertig gestellt, getestet und betrieben wurde.

Die Teilaspekte der Präparation und Optimierung des untersuchten Skutteruditmaterials sind in Abbildung 1 skizziert und geben die Gliederung der sich anschließenden Ergebnis- und Diskussionskapitel wieder. Untersuchungen der Kompaktierungsbedingungen waren notwendig, um das Ausgangspulver in geeigneter Weise zu verarbeiten, ohne die Nanostrukturierung zu zerstören. An den resultierenden Festkörpern wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Wärmebehandlungen untersucht. Zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften wurden Dotierungen und Substitutionen mit unterschiedlichen Elementen vorgenommen. Die Charakterisierung der Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung sowie der thermischen, elektrischen und z.T. auch magnetischen Eigenschaften begleiteten diese Materialvariationen zur Beurteilung der jeweiligen Einflüsse und Fortschritte, um schließlich die geeigneten Bedingungen zur Effizienzsteigerung durch kombinierte Substitution mit verschiedenen Elementen zu erhalten.

2 Grundlagen der Thermoelektrik

Der erste der drei thermoelektrischen Effekte (Seebeck-, Peltier- und Thomsonseneffekt) wurde 1821 entdeckt [5], als T.J. Seebeck beobachtete, dass eine Magnethadel, die von einer Leiterschleife aus zwei unterschiedlichen Metallen umgeben ist, ausgelenkt wird, wenn die beiden Verbindungsstellen dieser Metalle verschiedenen Temperaturen ausgesetzt sind. Bemerkenswerter Weise berichtete Seebeck nie von einem elektrischen Strom, der durch diesen Temperaturgradienten verursacht wurde, sondern glaubte an ein direkt erzeugtes Magnetfeld durch magnetische Polarisation. Tatsächlich erzeugt ein Stromfluss in der Leiterschleife, hervorgerufen durch einen Potentialunterschied ΔV , das beeinflussende Magnetfeld. Das Verhältnis von ΔV zur Temperaturdifferenz ΔT definiert den Seebeck-Koeffizienten $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$. Da S temperaturabhängig ist, muss die exakte Definition der Thermospannung U in einem Leiterkreis lauten:

$$U(T) = \int_{T_{\text{kalt}}}^{T_{\text{heiß}}} S(T) dT.$$

Der Seebeck-Effekt bildet die Grundlage für Thermoelemente und Thermogeneratoren. 1838 konnte N.N. Lenz die thermoelektrische Kühlung demonstrieren, indem er einen Wassertropfen auf einer Verbindungsstelle von Bismuth- und Antimon-Drähten platzierte, der gefror, wenn ein elektrischer Strom in einer Richtung durch die Leiterschleife geschickt wurde, wohingegen eine Umkehr der Stromrichtung zu schnellem Auftauen führte. Dies ist die Grundlage für die Peltier-Kühler, die heute in Gestalt kleiner plattenförmiger Peltier-Module in großer Stückzahl kommerziell gefertigt werden.

Die Ursache für den von Seebeck gefundenen elektrischen Strom liegt in der temperatur- und materialabhängigen Besetzung der vorhandenen Zustände im Energiespektrum der Ladungsträger im Festkörper. Dies bewirkt an der wärmeren Kontaktstelle zweier Halbleitermaterialien gegenüber der kälteren eine Veränderung in der Besetzung der Zustände der Bandstruktur aufgrund der temperaturabhängigen Boltzmann-Verteilung und damit eine Verschiebung des chemischen Potentials. Entscheidend ist die Differenz der mittleren Energie der Ladungsträger und des chemischen Potentials μ , da der Seebeck-Koeffizient u.a. durch das Integral dieser Differenz über die erste Brillouin-Zone bestimmt ist:

$$S \sim \int_{1.BZ} (E(\mathbf{k}) - \mu) d\mathbf{k}$$

Variiert das chemische Potential mit der Temperatur, setzt im Temperaturgradienten ein Diffusionsstrom der Ladungsträger ein, bis das äußere, an den Enden des Leiters messbare elektrische Feld die aufgebaute Thermospannung kompensiert. Man unterscheidet zwischen n- und p-leitenden Materialien. Während bei ersteren hauptsächlich die Elektronen den Ladungstransport übernehmen und ein negatives Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten bedingen, sind in p-Leitern Defektelektronen, sog. Löcher, die Majoritätsladungsträger und der Seebeck-Koeffizient ist positiv.

Thermoelemente, als einfachste praktische Anwendung dieses Phänomens auf dem Gebiet der Temperatursensorik, bestehen aus der Verbindung zweier unterschiedlicher Metalle oder Legierungen, von denen einer ein n- und der andere ein p-Leiter sein sollte, um möglichst große Thermospannungen zu erzielen. Eine hohe Thermospannung erlaubt die präzise Messung der Differenz zwischen der Temperatur der Messstelle und einer Referenztemperatur, bei der die zweite Kontaktstelle der beiden Materialien gehalten wird. In einfachen Laboraufbauten wird dies durch ein mit Eiswasser gefülltes Dewar-Gefäß als Referenz für 0 °C realisiert. In präzisen transportablen Messgeräten wird die Referenztemperatur mit einem sehr genauen Messwiderstand (z.B. Pt100) oder einer Halbleiterdiode überwacht. Thermoelemente haben als Resultat ihrer geringen Wärmekapazität den großen Vorteil einer kurzen Ansprechzeit und sind oftmals die preiswerteste Lösung für aktive Temperatursensoren, die im Gegensatz zu Pt100-Messwiderständen oder Dioden ohne externe Spannungsquelle arbeiten. Je nach dem Temperaturbereich der Anwendung und der geforderten Empfindlichkeit sind verschiedene Typen von Thermoelementen verfügbar.

In der Thermogeneratorik wird eine thermoelektrische Baugruppe (Generator) zwischen zwei Wärmereservoirien mit den Temperaturen T_k und T_h platziert, um den Wärmefluss in elektrische Spannung zu wandeln. Die Leistungsfähigkeit eines solchen Generators wird durch das Verhältnis von erzielter elektrischer Leistung P_{el} zur aufgewendeten Wärme Q_{th} als Wirkungsgrad η definiert:

$$\eta = \frac{P_{el}}{Q_{th}}$$

Diese Größe ist bestimmt durch die Temperaturen der Wärmequelle und –senke und durch die Eigenschaften des Generatormaterials. Für letzteres ist neben einem

hohen Seebeck-Koeffizienten auch eine niedrige thermische Leitfähigkeit κ notwendig, da der Generator eine Brücke zwischen den Wärmereservoirs bildet und die Güte mit der Temperaturdifferenz steigt. Ebenso wichtig ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ , um einen geringen Innenwiderstand des Generators zu gewährleisten. Diese Materialgrößen werden zusammengefasst in einer einheitslosen Kennziffer, der thermoelektrischen Güteziffer ZT (figure of merit):

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

Der Wirkungsgrad hängt stark vom Stromfluss durch den TEG ab, der durch den Widerstand des Verbrauchers verändert werden kann. Bei optimalem Strom und konstanten (d.h. temperaturunabhängigen) Materialeigenschaften lässt sich der Wirkungsgrad bei der mittleren Temperatur T_m schreiben als:

$$\eta = \frac{T_h - T_k}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + T_k/T_h}.$$

Die hohen Seebeck-Koeffizienten von Halbleitern (reines Si hat z.B. mehrere 1000 $\mu\text{V/K}$) werden für Temperaturmessungen genutzt und haben von jeher große Hoffnungen auf die Nutzung dieses Effektes zur direkten Wandlung von thermischer in elektrische Energie geweckt. Dieses Ziel konnte erst durch die theoretischen Arbeiten von A.F. Ioffe [1] verwirklicht werden. Ende der 50er Jahre standen mit Bismuth- und Bleitellurid-Verbindungen Halbleiter zur Verfügung, deren Wirkungsgrad den Einsatz als Kühler- und Generatormaterial lohnte.

Ein thermoelektrisches Modul besteht aus einer Anordnung von p- und n-leitenden Schenkeln, wobei der grundsätzliche Aufbau für einen Generator oder Kühler gleich ist. Die Funktionsweise eines thermoelektrischen Schenkelpaars als kleinste Moduleinheit ist schematisch in Abbildung 2 (links) dargestellt. Durch eine Wärmequelle

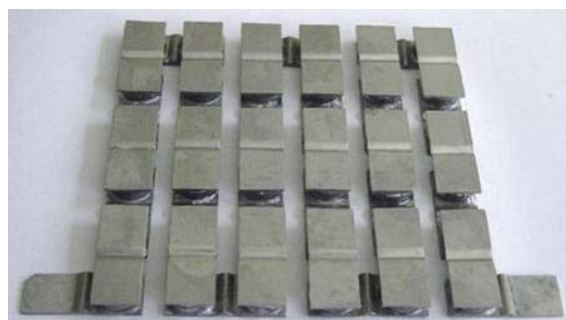
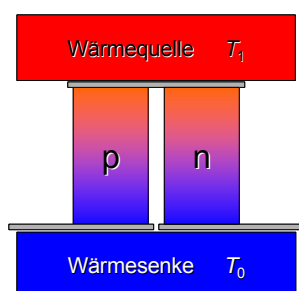


Abbildung 2: links: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines thermoelektrischen Schenkelpaars; rechts: Ein, aus 18 Doppelschenkeln zusammengesetztes, thermoelektrisches Modul.

der Temperatur T_1 und eine Wärmesenke bei T_0 wird ein Temperaturgradient entlang der Schenkel erzeugt, der eine Thermospannung bedingt. Die n- und p-leitenden Einzelschenkel sind thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet. Dies gestattet eine Addition der Einzelspannungen zur Gesamtspannung des Generators, die an den Zuleitungen abgegriffen werden kann. Gleichzeitig ist eine optimale Flächennutzung des Moduls bzgl. der thermischen Ankopplung an die Wärmereservoir gewährleistet.

Um ein Modul als Peltierkühler zu betreiben, wird ein elektrischer Gleichstrom durch die in Reihe geschalteten Schenkel geleitet. Da der Wärmetransport richtungsabhängig mit dem Strom der Elektronen bzw. Löcher erfolgt, fließt die Wärme trotz wechselnder elektrischer Stromrichtung bzgl. des Temperaturgradienten in den Schenkeln in die gleiche Richtung. Dies erlaubt es, Wärme von der Kalt- zur Heißseite zu pumpen.

Je nach der Einsatztemperatur eines solchen Moduls werden unterschiedliche Materialien verwendet, deren Effektivität optimal auf den jeweiligen Temperaturbereich angepasst ist. Die Verwendung unterschiedlicher Materialgruppen für den p- bzw. n-Schenkel eines Moduls bringt jedoch nicht unerhebliche Schwierigkeiten mit sich, da das Leistungsmaximum des jeweiligen Materials bei verschiedenen Temperaturen liegen kann und die Ausdehnungskoeffizienten und die zu verwendenden elektrischen Kontaktierungstechniken stark unterschiedlich sein können.

Diese Probleme können größtenteils vermieden werden, wenn möglichst ähnliche Ausgangsmaterialien sowohl für den p- als auch für den n-Schenkel eingesetzt werden. Dies kann z.B. durch unterschiedliche Dotierungselemente im gleichen Basismaterial realisiert werden.

Lange Zeit waren Substanzen mit $ZT \approx 1$ die besten verfügbaren thermoelektrischen

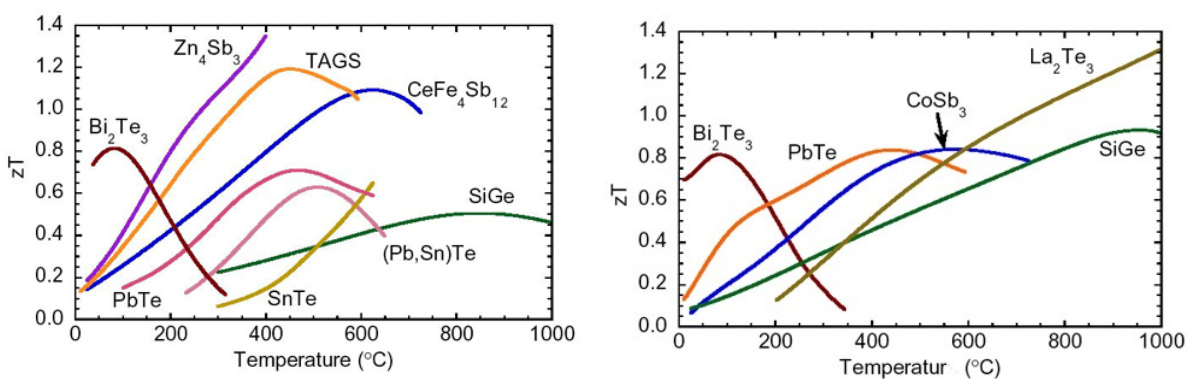


Abbildung 3: Temperaturverlauf der thermoelektrischen Effektivität für verschiedene Materialien. Links: p-leitend; rechts: n-leitend (entnommen aus [6]).

Materialien und sind bis heute attraktiv für die praktische Anwendung. Tatsächlich gibt es keine theoretische obere Grenze, jedoch sind bereits ZT-Werte größer als 2 nur sehr schwierig zu erreichen.

Abbildung 3 zeigt die Temperaturabhängigkeiten für ZT einiger n- bzw. p-leitender thermoelektrischer Materialien. So sind Bi-Te-Verbindungen besonders gut für Anwendungen im Raumtemperaturbereich geeignet, während La-Te- oder Si-Ge-Legierungen im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden können. Die Gruppe der Cobalt-Antimonide eignet sich besonders für den mittleren Temperaturbereich.

Werte für die thermoelektrische Effektivität oberhalb von 2 sind bis vor kurzer Zeit nur an niederdimensionalen Strukturen wie dünnen Vielschichtsystemen [7] und Quantendrähten (engl.: nano wires) beobachtet worden. Bei diesen ist die räumliche Ausdehnung der Einzellagen in bestimmten Richtungen in den Bereich oder sogar unterhalb der Wellenlänge der akustischen Phononen herabgesenkt, sodass sich diese Phononenmoden nicht mehr ungestört ausbilden können und so die thermische Leitfähigkeit gesenkt wird. Für monolithische Materialien (also ausgedehnte Festkörper) blieben die ZT-Werte bisher dahinter zurück. In neuester Zeit wurde jedoch über ein Volumenmaterial mit ZT-Werten von 2.2 bei 800 K berichtet [8]; dieser Wert wurde jedoch noch nicht von unabhängiger Seite bestätigt [9].

Die Verbesserung eines thermoelektrischen Materials, also die Erhöhung seines ZT-Wertes, gestaltet sich insofern schwierig, als die drei Größen S , σ und κ nicht voneinander unabhängig sind. Der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit hängen wesentlich von der Lage des Fermi-niveaus und damit von der Ladungsträgerkonzentration ab; für σ ist zusätzlich die Energiebandstruktur entscheidend. So

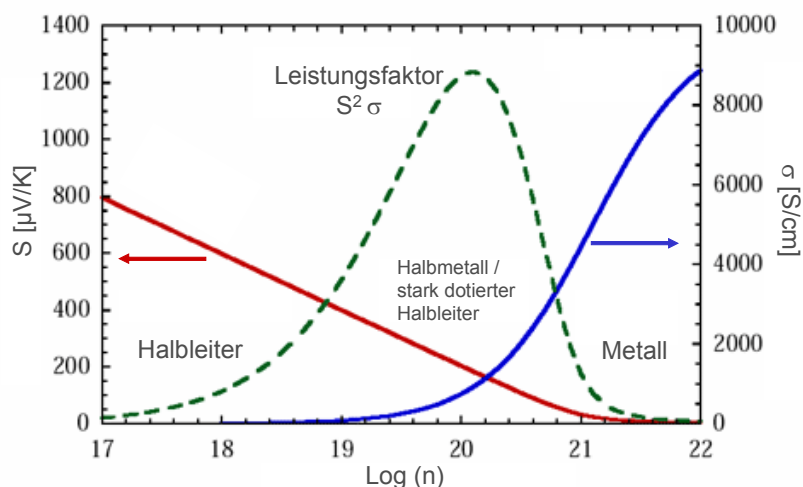


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit und des Leistungsfaktors in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration n bei konstanter Temperatur.

sind Metalle beispielsweise als Thermoelektrika für Generatoren ungeeignet, da sie zwar über eine hohe elektrische Leitfähigkeit aber auch über einen sehr niedrigen Seebeck-Koeffizienten verfügen. Hier bieten sich hoch dotierte Halbleiter besonders an, da sie einerseits durch ihre Energiebandlücke eine signifikante Thermokraft aufweisen und andererseits durch Dotierung ein geeignetes Werkzeug zur Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften bereitstellen. Abbildung 4 zeigt schematisch die Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration n . Ebenfalls dargestellt ist der Leistungsfaktor (engl.: power factor) $S^2\sigma$, dessen Verlauf je nach der Beweglichkeit eine Dotierungskonzentration von $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ als optimal erscheinen lässt.

Neben den elektronischen Eigenschaften spielt die thermische Leitfähigkeit eine entscheidende Rolle. Die gesamte Leitfähigkeit κ_{ges} setzt sich im Wesentlichen additiv zusammen aus dem phononischen Wärmetransport des Gitters κ_{L} und einem elektronischen Anteil der Ladungsträger κ_{el} :

$$\kappa_{\text{ges}} = \kappa_{\text{L}} + \kappa_{\text{el}}.$$

Dabei hängt κ_{el} mit σ durch die Lorentzzahl L_0 über das Wiedemann-Franz-Gesetz zusammen:

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{el}} &= L_0 \cdot \sigma \cdot T \\ L_0 &= \frac{1}{3} \pi^2 \frac{k_{\text{B}}^2}{e^2} = 2.45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{V}^2}{\text{K}^2} \text{ für entartete Halbleiter} \\ &= 2 \frac{k_{\text{B}}^2}{e^2} = 1.48 \cdot 10^{-8} \frac{\text{V}^2}{\text{K}^2} \text{ für nicht -entartete Halbleiter} \end{aligned}$$

Während in Metallen der Beitrag der Ladungsträger zum Wärmetransport überwiegt, verschwindet er nahezu für Isolatoren. In den thermoelektrisch interessanten Halbleitern sind κ_{L} und κ_{el} von ähnlicher Größenordnung, sodass keiner der Anteile vernachlässigt werden kann.

Dies bedeutet, dass eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration, beispielsweise durch Dotierung des Halbleitermaterials, zwangsläufig eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat. Dies ist auch der Grund, warum eine elektrische Leitfähigkeit von mehr als 2000 S/cm nicht wünschenswert ist, da κ_{ges} Werte von 1 bis 2 W/mK nicht übersteigen sollte [10]. Für ein optimales Material sollte σ zwischen 500 und 2000 S/cm liegen.

Da in optimierten thermoelektrischen Halbleitern meist der Gitteranteil der Wärmeleitung gegenüber dem elektronischen überwiegt und letzterer nicht verringert werden kann, ohne die elektrische Leitfähigkeit zu verschlechtern, ist eine weitergehende Leistungssteigerung nur bzgl. des phononischen Transports möglich. Ein solcher Ansatz über eine Modifikation des Ausgangsmaterials hinsichtlich seiner Gitter- und Realstruktur bildet die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Die mittlere freie Weglänge (MFW) von Phononen kann nicht kleiner werden als deren halbe Wellenlänge. D.h. bei Bedingungen, in denen die MFW begrenzt wird, z.B. durch sehr kleine Korngrößen, kann ein Teil des niederfrequenten Phononenspektrums ausgeblendet werden. Goldsmid konnte 1968 theoretisch zeigen, dass auch bei Korngrößen oberhalb der mittleren freien Weglänge der Phononen ein deutlicher Streumechanismus wirksam ist [11]. Die Gültigkeit dieser Theorie wurde 1980 durch experimentelle Ergebnisse an Si-Ge-Legierungen gestützt [12]. Wird die Korngrenzendichte allerdings zu weit erhöht, bzw. die Korngröße zu weit herabgesetzt, führt dies zusätzlich zu einer verstärkten Streuung der Ladungsträger und somit zur Reduktion der Beweglichkeit und der elektrischen Leitfähigkeit. Dies wurde z.B. an Bi-Sb-Verbindungen beobachtet [13].

Es gibt theoretische Voraussagen über einen Bereich der Korngrößen, in dem der reduzierende Einfluss auf die Phononen stärker ist als der auf die Ladungsträger. So konnten Sharp et al. [14] theoretisch zeigen, dass in Halb-Heusler-Legierungen mit kleinerer Korngröße das Verhältnis der Gitterwärmeleitfähigkeit von polykristallinem Material zu der im Einkristall κ_L/κ_0 deutlich stärker zurückgeht als für die entsprechen-

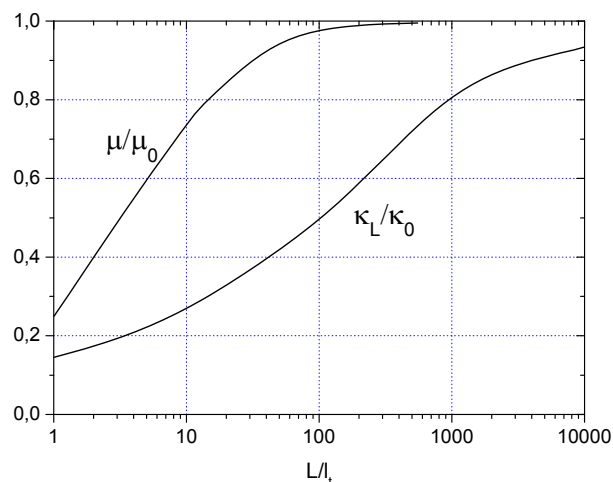


Abbildung 5: Normierte Ladungsträgerbeweglichkeit μ/μ_0 und normierte thermische Leitfähigkeit κ_L/κ_0 in Abhängigkeit von der normierten Korngröße L/l_t in SiGe bei Raumtemperatur. μ_0 und λ_S sind Einkristallwerte; l_t die mittlere freie Weglänge der Phononen (entnommen aus [11]).

den Ladungsträgerbeweglichkeiten $\frac{\mu}{\mu_0}$. Aus Abbildung 5 wird ein Bereich der optimalen Korngröße für Si-Ge-Verbindungen etwa im Bereich der 10-100fachen mittleren freien Weglänge deutlich. Während Silizium-Germanium-Legierungen relativ einfache Systeme darstellen, konnte diese Theorie nun auf Strukturen mit großer Einheitszelle erweitert werden. Obschon solche Materialien, zu denen auch die Halb-Heusler-Legierungen und die Skutterudite gehören, sehr viel mehr optische Moden als akustische aufweisen, zeigt sich, dass für den Wärmetransport longitudinale und transversale akustische Phononen geringer Frequenz den Hauptbeitrag leisten. Aus diesem Grunde eignen sich die Fremdatome in Wirts-Gast-Strukturen gut zur Verringerung der thermischen Leitfähigkeit.

3 Skutterudite

In den letzten Jahren sind eine ganze Reihe theoretischer Ansätze entwickelt worden, neue Materialien zu identifizieren, die eine verbesserte thermoelektrische Leistungsfähigkeit versprechen. Hierbei sind niederdimensionale Strukturen [15, 16], Nanokomposite [17] und Überstrukturen [18] von besonderem Interesse, die in einem weiteren Optimierungsschritt zu segmentierten Generatoren kombiniert werden könnten [19].

Das Hauptaugenmerk gilt der Realisierung eines Festkörpersystems, das erstmals 1995 von G.A. Slack [20] mit der Idealvorstellung eines „Phonon-Glass/Electron-Crystal“ (PGEC) beschrieben wurde. Dieser idealisierte Modellfestkörper soll sich gegenüber den Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher) wie ein Kristall verhalten, d.h. die elektrische Leitfähigkeit nicht durch Streuung der Ladungsträger an Versetzungen, Korngrenzen, Punktdefekten oder anderen Störungen der Gitterperiodizität herabsetzen. Gleichzeitig soll die thermische Leitfähigkeit durch selektiv starke Streuung der Phononen an eben solchen Gitterstörungen verringert werden; der Festkörper soll sich also bzgl. des Phononentransports amorph verhalten. Dies kann näherungsweise erreicht werden, wenn man sich die Tatsache zunutze macht, dass Ladungsträger und Phononen stark unterschiedliche Wellenlängen besitzen. Dadurch können beide Spezies selektiv beeinflusst werden.

Aus diesem Ansatz ergeben sich nach [3] folgende „Design“-Regeln für einen thermoelektrischen Halbleiter mit hoher Effektivität:

1. Eine hohe Kristallsymmetrie mit vielen relativen Extrema der Energiebänder in der Nähe des Fermi-Niveaus. Dies folgt aus der Mott-Gleichung für den Seebeck-Koeffizienten, die für hohe S-Werte eine hohe Asymmetrie der Energiebandstruktur im Bereich des Fermi-Niveaus fordert. Rechnungen zur Bandstruktur der Ladungsträger zeigen, dass ZT bei optimaler Dotierungskonzentration abhängig von der Energiebandlücke E_g und direkt proportional zum Entartungsgrad der Energiebänder ist.
2. Verbindungen schwerer Elemente mit geringfügigen Unterschieden in ihren Elektronegativitäten, die zu geringen Bindungsenergien führen. Dies bewirkt eine Absenkung der Debye-Temperatur Θ_D und einen verringerten Beitrag der phononischen Wärmeleitung durch erhöhte Phonon-Phonon-Streuung.
3. Eine große Energiebandlücke E_g führt zu hohen Thermospannungen, aber auch verringerter elektrischer Leitfähigkeit. Als obere Grenze für E_g kann ca.

$10 k_B \cdot T$ angenommen werden, da die bereits erwähnte E_g -Abhängigkeit des ZT ein Plateau oberhalb von ca. $10 k_B \cdot T$ zeigt [21] (zum Vergleich: $E_g(\text{Bi}_2\text{Te}_3) \approx 4 k_B \cdot T$ bei Raumtemperatur).

Auch wenn ein Material, das alle Kriterien miteinander vereint, unerreichbar bleibt, können diese Aspekte bei der gezielten Materialauswahl helfen. Durch geeignete Wahl der Gitterstruktur, der Struktur bildenden Elemente und ihrer Zusammensetzung wird es möglich, die thermische Leitfähigkeit nahezu unabhängig von der elektrischen zu steuern, ohne den Seebeck-Koeffizienten zu beeinträchtigen. Dies spricht das bereits in Kapitel 1 dargestellte Hauptproblem bei der Optimierung thermoelektrischer Materialien an.

Neben den Clathraten und Zink-Antimoniden gelten vor allem die Skutterudite als gute Anwärter für ein PGEC. Die Materialgruppe der Skutterudite verdankt ihren Namen dem Fundort Skutterud in Norwegen. Hier wurde im Jahre 1928 erstmals das natürlich vorkommende Mineral CoAs_3 gefunden. Es dauerte jedoch bis Mitte der 50er Jahre, bevor das Interesse an den Skutteruditen für thermoelektrische Anwendungen durch sowjetische Forscher geweckt wurde. Sie erkannten die hervorragenden elektrischen Eigenschaften, wie sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und Seebeck-Koeffizienten mittlerer Größe. Andererseits wurde eine viel zu hohe thermische Leitfähigkeit festgestellt. Damit war ein effizienter Einsatz in thermoelektrischen Anwendungen zunächst nicht möglich. Dies änderte sich, als man in den 70er Jahren entdeckte, dass die für diese Struktur charakteristischen zwei Hohlräume in der Einheitszelle durch das Einbringen von Fremdatomen gefüllt und auf diese Weise die thermische Leitfähigkeit herabgesetzt werden kann.

3.1 Kristallstruktur und elektronische Konfiguration

Skutterudite haben die allgemeine Formel MX_3 , wobei M für ein Übergangsmetall der Gruppe 9 (Cobalt, Rhenium oder Iridium) steht, während X Phosphor, Arsen oder Antimon bezeichnet. Sie sind kubisch raumzentrierte Strukturen mit der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}$ (204). Die 32 Atome der Elementarzelle formieren sich zu 8 MX_3 -Blöcken, wobei die M-Atome die Wyckoff-Position 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) und die X-Atome die Position 24g (0, y, z) besetzen. Abbildung 6 (links) zeigt eine häufig verwendete Darstellung der Elementarzelle, die acht kubische von den M-Atomen aufgespannte Subzellen darstellt, von denen 6 von nahezu planaren Sb_4 -Ringen gefüllt sind, während die verbleibenden Hohlräume durch Gastatome besetzt werden können.

Kovalente Bindungen treten zwischen X-X- oder M-X auf, wie in Abbildung 6 (rechts) dargestellt. Dabei ist jedes M-Atom an 6 X-Atomen oktaedrisch, und jedes X-Atom an je zwei X- und zwei M-Atome gebunden. Je nach Anzahl der beteiligten Elemente unterscheidet man binäre, ternäre und quaternäre Skutteruditverbindungen.

Mit ihren 11 bekannten binären Mitgliedern, vielen Mischkristallen und verwandten Phasen bietet die Familie der Skutterudite den weiteren Vorteil einer weit reichenden Variabilität der thermoelektrischen Eigenschaften, die es erlaubt, ihre Leistungsfähigkeit in unterschiedlichen Temperaturbereichen zu optimieren. So lässt sich durch Veränderung der Zusammensetzung und der Dotierung das Material für den Temperaturbereich der gewünschten Anwendung anpassen.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Systeme mit M = Cobalt und X = Antimon und ihre vielfältigen Variationen durch Dotierung oder Substitution. Die viel versprechenden thermoelektrischen Eigenschaften von CoSb_3 sind z.B. in [22] beschrieben. Da Cobalt-Antimonide ihre maximale Effektivität im Bereich 400 - 600 °C zeigen [23], gelten sie als gute Kandidaten, um den mittleren Temperaturbereich zwischen Bi_2Te_3 -Verbindungen im Raumtemperaturbereich und Si-Ge-Verbindungen auf der Hochtemperaturseite abdecken zu können. Ihnen kommt daher besondere technische Bedeutung bei der Segmentierung zu. Dies könnte die Optimierung in der Nutzung des Temperaturbereiches der meisten Anwendungen der Abwärmenutzung bedeuten. Jedoch bleibt das Problem der Kompatibilität der einzelnen Segmente in einem nachfolgenden Schritt zu lösen.

Die Elektronenkonfiguration von Kobalt entspricht $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$, die von Antimon ist $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$. Je zwei der drei 5p Elektronen des Antimon partizipieren an der σ -Bindung zum jeweilig benachbarten Antimon-Atom, um die planaren rechteckigen Ringe zu formen. Die übrigen drei Valenzelektronen tragen zur Bindung an die beiden nächsten Metallatome bei. Je ein Kobalt-Atom ist oktaedrisch von 6 Antimon-

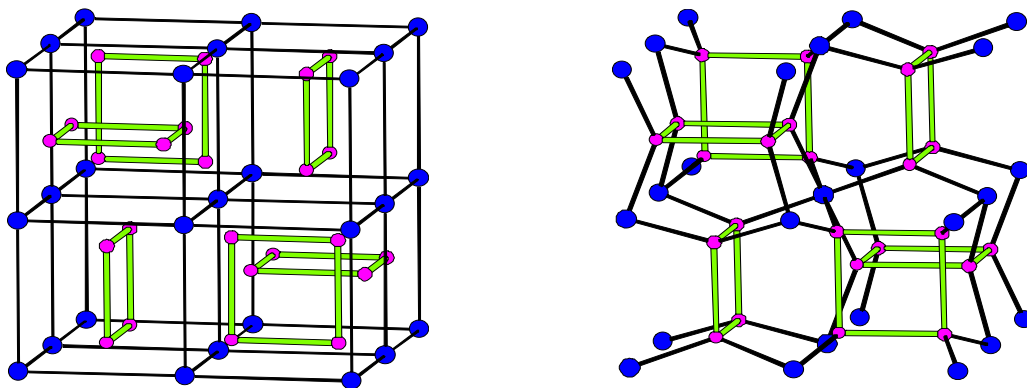


Abbildung 6: Darstellungsformen der Skutteruditstruktur. Links ist eine anschauliche Darstellung der 6 gefüllten und 2 ungefüllten Kuben der Einheitszelle zu sehen; das rechte Bild gibt die tatsächlichen chemischen Bindungen wieder.

atomen umgeben, die gemeinsam 9 Elektronen zu einem CoSb_6 -Komplex beitragen. Dies ergänzt die Elektronenkonfiguration des Kobalt zur 18-Elektronen-Edelgas-Konfiguration und bedingt dadurch Diamagnetismus und Halbleitereigenschaften [24]. Auf der anderen Seite tragen die Co-Atome mit je drei Elektronen zur Bindung an die 6 umgebenden Sb-Atome in Form eines d^2sp^3 -Hybridorbitals bei und verbleiben damit in einem $3+$ Status. Aus der Ähnlichkeit der Elektronegativitäten von Kobalt und Antimon (Co: 1.88, Sb: 2.05 [25]) folgt der starke kovalente Charakter der Bindung.

Dies gilt in ähnlicher Weise für die weiteren Elemente der neunten Nebengruppe Rhodium und Iridium. Es ist bisher nicht gelungen, Volumenproben binärer Skutterudite mit Elementen der achten Nebengruppe herzustellen. Auch in der Natur kommen diese nicht vor. Auf Seiten der Elemente der zehnten Nebengruppe mit einem überzähligen Elektron sind bis heute nur die Verbindungen NiP_3 und PdP_3 bekannt [26].

Zur Dotierung des CoSb_3 -Halbleiters kann Kobalt jedoch zum Teil durch seine Nachbarelemente Eisen und Nickel ersetzt werden. In der Tat ist die Skutteruditstruktur in der Lage, solche Substituenten bis zu einem gewissen Grade aufzunehmen. Die Löslichkeitsgrenze ist dabei vom jeweiligen Element bzw. von dessen Atomradius abhängig, da eine solche Ersetzung nur möglich ist, wenn das Substitutionsatom ähnliche Bindungen ausbilden kann und in seiner Größe nicht zu stark vom ersetzten Atom abweicht. Vierwertiges Ni^{4+} ($[\text{Ar}]3d^84s^2 \rightarrow [\text{Ar}]3d^6+4e^-$) ersetzt hierbei das dreiwertige Co^{3+} , da sein kovalenter Radius mit 1.21 \AA dem von Kobalt (1.22 \AA) am nächsten ist. Dabei wird das 3d-Elektron, das nicht an der Sb-Oktaeder-Bindung teilnimmt, für das Leitungsband frei, was Nickel hier zu einem Elektronendonator macht. Die maximale Ni-Substitution wird von Dudkin und Abrikosov mit 10% angegeben [27].

Im Falle von Eisen entspricht der Radius von dreiwertigem Fe^{3+} ($[\text{Ar}]3d^64s^2 \rightarrow [\text{Ar}]3d^5+3e^-$) exakt dem von Co^{3+} . Mit den verbleibenden 5 3d-Elektronen ist es jedoch nicht mehr möglich, alle Spins zu paaren, sodass sich eine paramagnetische Struktur ausbildet. Der maximale Substitutionsgrad beträgt hier 25%. Gleichzeitig trägt Fe^{3+} als Fehlstelle zur Löcherleitung bei.

Von den acht kubischen Teilzellen des Kobaltgitters sind sechs von planaren rechteckigen Ringen aus je vier Sb-Atomen okkupiert. Die verbleibenden beiden kubischen Zellen in den 2a-Positionen sind im binären Skutterudit wegen der Wertigkeit der beteiligten Elemente notwendiger Weise leer ($\text{Co}^{3+}:\text{[Sb}_4\text{]}^{4-} = 4:3$), können jedoch

Tabelle 1: Berechnete Gitterparameter a und Bindungslängen R in $\square\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ in Å nach [28]. Die unterschiedlichen Bindungslängen für $R_{\text{Sb-Sb}}$ resultieren aus der Abweichung der Sb_4 -Ringe von der Quadratform.

Ra	a	y	z	$R_{\text{M-Sb}}$	$R_{\text{Co-Sb}}$	$R_{\text{Sb-Sb}}$	
CoSb ₃ ohne Füller	9.182	0.331	0.159		2.552	2.927	3.107
La	9.24	0.334	0.160	3.426	2.575	2.960	3.059
Ba	9.39	0.341	0.165	3.557	2.623	2.980	3.093
Ni	9.10	0.333	0.159	3.354	2.537	2.886	3.044

mit elektropositiven Fremdatomen teilweise oder vollständig gefüllt werden. Man findet deshalb auch häufig als Strukturformel für solche Systeme $\square_2\text{M}_8\text{X}_{24}$, wobei die \square -Positionen von Fremdatomen besetzt werden können. Auf diese Weise ergibt sich aus der ungefüllten die gefüllte Struktur. Als Fremdatome werden vorwiegend Seltene Erden wie Lanthan, Cer oder Europium aber auch Barium verwendet. Im Falle der teilsubstituierten Systeme kann das Einbringen von Fremdatomen einen Ausgleich der Ladungsträgerbilanz bewirken und so die Struktur stabilisieren.

Jedes Fremdatom ist an 12 Sb-Atome gebunden. Allerdings ist die Länge dieser Bindungen deutlich größer als z.B. die zwischen zwei Sb- oder zwischen Co- und Sb-Atomen. Bindungen zwischen dem Fremdatom und Kobalt treten nicht auf. Tabelle 1 gibt die Bindungslängen im System $\square\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ wieder ($\square = \text{La}, \text{Ba}, \text{Ni}$). Im Fall von Lanthan und Barium ergibt sich eine um ca. ein Drittel größere Bindungslänge im Vergleich zu der Co-Sb-Bindung. Dies und die Tatsache relativ geringer Elektronegativität der Bindungspartner La (1.08) und Ba (0.89) erklärt die schwache Bindung der Fremdatome in ihrem übergroßen, starren Käfig. Hieraus folgt die Möglichkeit, das Einbringen der Fremdatome zu nutzen, um durch resonante Absorption niederfrequente Phononen zu streuen und die Wärmeleitfähigkeit signifikant zu reduzieren. Man bezeichnet die Fremdatome deshalb auch als Füller oder „Rattler“ und kennzeichnet sie in der Summenformel oft mit \square oder Ra .

Die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit ist von besonderem Interesse, da zu erwarten ist, dass die Rattler aufgrund ihrer geringen Elektronegativität wenig zur Streuung der Ladungsträger beitragen und somit deren Beweglichkeit kaum mindern. Das führt zu einer wirksamen Verbesserung der technischen Anwendungseigenschaften. Es ist aber auch möglich, die Wärmeleitfähigkeit bereits in den ungefüllten Skutteruditen durch eine geeignete Strukturierung auf der Nanometerskala zu reduzieren. Kombiniert mit der Füllung durch Fremdatome könnte dies zu einer weiteren Effizienzverbesserung der Skutterudite führen.

3.2 Nanostrukturierte Skutterudite

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien gehören zu den ungefüllten Skutteruditen. Bereits hier wird eine signifikante Verringerung der Wärmeleitfähigkeit durch verstärkte Streuung der Phononen an Korngrenzen erwartet.

Ziel ist es, ein Material mit sehr geringer Korngröße herzustellen. Vielfältig ist in der Literatur das metallurgische Verfahren der Strukturbildung zu finden. Dabei wird eine stöchiometrische Zusammensetzung von hochreinen Pulvern der Ausgangsmaterialien in einer evakuierten oder mit einem inerten Gas unter reduziertem Druck gefüllten Quarzglasampulle eingeschlossen, aufgeschmolzen und abgeschreckt, um die peritektische Dekomposition weitgehend zu vermeiden. Anschließend werden diese Proben getempert, um die CoSb_3 -Skutteruditphase zu erzielen. Das Problem dieser Herstellungsmethode besteht jedoch im Kornwachstum, das zur Verringerung der Korngrenzendichte führt.

Einen Ausweg stellt die Nanotechnologie bereit. Die hohe Korngrenzenkonzentration wird durch die Nanostrukturierung der Skutteruditmaterialien erreicht. Dabei wird das Material zunächst in Pulverform hergestellt und dann zu einem Festkörper verdichtet. Durch ein geeignetes nasschemisches Verfahren werden die Partikel der Ausgangspulver mit einer Größenverteilung im Nanometerbereich (40 bis 60 nm) hergestellt und weisen bereits die Skutteruditstruktur auf, sodass keine weitere Wärmebehandlung zur Strukturbildung notwendig ist. Gleichzeitig gestattet die extrem große Gesamtoberfläche der Pulverkörner eine Kompaktierung bei relativ geringen Temperaturen, wodurch eine Verringerung der Korngrenzenkonzentration im Pressling durch Sinterprozesse weitgehend unterdrückt werden kann.

Der neue Ansatz der Probenpräparation auf nass-chemischem Wege erlaubt einerseits die Herstellung extrem feinkörniger Pulver, limitiert jedoch andererseits den Bereich der Anwendungstemperaturen, da unerwünschtes Kornwachstum vermieden werden soll.

Der Einfluss der Korngröße auf die thermische Leitfähigkeit in CoSb_3 -Skutteruditen war zu Beginn dieser Arbeit experimentell wenig untersucht [29]. Aus diesem Grunde wurden Experimente an Materialien mit unterschiedlichen Korngrößen vorgesehen. Um die neben einer Verringerung der thermischen Leitfähigkeit ebenfalls zu erwartende Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit zu kompensieren, wurde in weiteren Proben Kobalt in verschiedenem Grade durch Nickel oder Eisen ersetzt. Die große

Ähnlichkeit der Co-, Ni- und Fe-Atome ermöglicht diese Ersetzung, ohne die Gitterstruktur zu zerstören. Gleichzeitig werden durch die gegenüber Kobalt abweichenden Elektronenzahlen des Nickels und Eisens zusätzliche Ladungsträger eingebracht. Ebenso wurde die teilweise Substitution von Antimon durch Tellur untersucht, sowie die Kombination beider Ansätze. Kapitel 9 enthält eine Liste aller präparierten und untersuchten Skutteruditproben.

4 Theorie

Die Nanostruktur der in dieser Arbeit untersuchten Materialien hat einen erheblichen Einfluss auf die elektrischen, thermischen und thermoelektrischen Eigenschaften. Gleiches gilt für die Dotierung und Substitution sowie für die Möglichkeit der Strukturfüllung. Das theoretische Verständnis dieser Größen und ihrer Veränderungen ist somit hilfreich, um im Vergleich mit experimentellen Daten Entwicklungsrichtungen bei der Präparation hinsichtlich einer Materialoptimierung aufzuzeigen. Im Folgenden werden die Grundlagen solcher theoretischer Ansätze skizziert.

Nanostrukturierte Materialien zeigen z.T. deutlich andere Eigenschaften als Einkristalle, konventionelle Polykristalle oder Gläser gleicher chemischer Zusammensetzung. Dies liegt wesentlich in der Größe der Materialkörner begründet, die eine immer größere Rolle spielen, je mehr sich ihr mittlerer Durchmesser charakteristischen Längen der physikalischen Phänomene nähert, so z.B. der mittleren freien Weglänge von Phononen und Ladungsträgern [30].

Um den Einfluss struktureller Modifikationen auf die thermoelektrischen Eigenschaften der untersuchten Materialien zu verstehen, sind im Rahmen des Projekts „NanoThermEI“ umfangreiche theoretische Berechnungen am Consiglio Nazionale Delle Ricerche (CNR) in Mailand, Italien, durchgeführt worden [28]. Ziel war es, durch die Modellierung der Struktur Aussagen über den Einfluss der Dotierungsatome und ihre wahrscheinlichste Position im Gitter zu treffen. Hieraus wurden zunächst die Energiebandstruktur und schließlich die thermischen und elektrischen Parameter abgeleitet.

4.1 Elektronische Eigenschaften und Kristallstruktur

4.1.1 Berechnung der elektronischen Eigenschaften

Klassische Modellierung

Es gibt eine ganze Reihe von theoretischen Modellen für die Beschreibung von Transportvorgängen. Eines der allgemeinsten und fundamentalsten zur Beschreibung von elektrischen und thermischen Strömen ist die kinetische Methode [31], die streng genommen nur für Leiter gilt, da sie ursprünglich für verdünnte Gase aufgestellt wurde. Sie ist somit auf das Modell des freien Elektronengases anwendbar.

Sie liefert auf Basis eines einfachen Modells des Elektronengases im Metall Gleichungen für die elektrische Leitfähigkeit und den elektrischen Anteil an der thermischen Leitfähigkeit und damit das bekannte Wiedemann-Franz-Gesetz.

Dieser einfache Ansatz stößt jedoch schnell an seine Grenzen. Im Wesentlichen nehmen nur Ladungsträger in der Nähe des Fermi-Niveaus am Ladungstransport teil. Streuprozesse unterschiedlicher Art werden erst durch den Ansatz von Verteilungsfunktionen der Elektronenzustände unter zusätzlicher Beachtung von Diffusionsprozessen sowie äußerer elektrischer und magnetischer Felder berücksichtigt und führen damit zur Boltzmann-Gleichung in ihrer allgemeinen Form [31]. Diese ist eine lineare inhomogene Integralgleichung, welche die totale Änderungsrate im Gleichgewicht der zugrunde gelegten Verteilungsfunktion beschreibt. Aus ihr lassen sich unter vereinfachenden Annahmen analytische Ausdrücke für den elektrischen Strom und die elektrische Leitfähigkeit ableiten.

In Kombination mit der Mott-Gleichung für den Seebeck-Koeffizienten liefert dies eine näherungsweise theoretische Beschreibung der elektrischen Transportparameter und des elektrischen Anteils der thermischen Leitfähigkeit. Evident für dieses Vorgehen ist eine geeignete Wahl der Zeitkonstanten τ für die Relaxation des gestörten Elektronengases in den ungestörten Zustand.

Eine Erweiterung erfährt dieses einfache Modell durch das halbklassische Boltzmann-Modell.

Halbklassischer Ansatz

Die Berechnung der elektronischen Transporteigenschaften stützt sich auf die semi-klassische Boltzmann-Transporttheorie in ihrer monoelektronischen Formulierung und in der Näherung konstanter Relaxationszeit τ , d.h. τ wird sowohl unabhängig von der Temperatur als auch vom Impuls der Ladungsträger (\mathbf{k} -Werte) angenommen. Im Allgemeinen sind der Seebeck-Koeffizient \mathbf{S} , die elektrische Leitfähigkeit σ und der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit κ_e Tensoren zweiter Stufe, um Anisotropieeffekte zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned}\sigma &= -e^2 \tau \kappa_0 \\ \mathbf{S} &= \frac{1}{eT} \kappa_0^{-1} \kappa_1 \\ \kappa_e &= \frac{\tau}{T} (\kappa_2 - \kappa_1 \kappa_0^{-1} \kappa_1) .\end{aligned}$$

Die Onsager-Koeffizienten κ_0 bis κ_2 ergeben sich aus einer Integration über die erste Brillouin-Zone nach

$$\kappa_i = 2 \sum_n \int_{1.BZ} \tau(\mathbf{k}, n) v^2(\mathbf{k}, n) (E(\mathbf{k}, n) - \mu)^i \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=E(\mathbf{k}, n)} d\mathbf{k}, \quad i = 0 \dots 2.$$

Hierin ist f die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, $v(\mathbf{k}, n) = \partial E(\mathbf{k}, n) / \partial \mathbf{k}$ die energiebandabhängige Gruppengeschwindigkeit der Ladungsträger des n -ten Bandes, μ das chemische Potential und τ die Relaxationszeit, d.h. die Zeit zwischen zwei Streuprozessen der Ladungsträger, die i.A. von \mathbf{k} und n abhängt.

Da jedoch für kubische Kristalle, wie den Skutteruditen, Tensoren zweiten Ranges symmetrisch sind, beschränkt sich die Kalkulation der Transportparameter hier auf den isotropen Anteil S , σ bzw. κ , der sich aus dem jeweiligen Tensor als 1/3 der Spur berechnet. Für die Mittelung über die erste Brillouin-Zone kann das Integral numerisch als Summation über ein äquidistantes kubisches Punktgitter ausgeführt werden, als Stützstellen der Bandstruktur $E_n(\mathbf{k}, n)$ mit N_k \mathbf{k} -Punkten für jedes Band n und mit N_e beteiligten Ladungsträgern:

$$\kappa_i = 2\tau \frac{V_{1BZ}}{N_e N_k} \sum_{n=1}^{N_B} \sum_{\mathbf{k}=1}^{N_k} v^2(\mathbf{k}, n) (E(\mathbf{k}, n) - \mu)^i \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=E(\mathbf{k}, n)} \quad i = 0 \dots 2.$$

Ein typischer Wert für die als konstant angenommene Relaxationszeit τ in einem Halbleitersystem beträgt $1 \cdot 10^{-14}$ s.

Die direkte Proportionalität von σ zu τ führt zu einem von der Relaxationszeit unabhängigen Seebeck-Koeffizienten, d.h. die Näherung konstanter Relaxationszeiten liefert zuverlässigere Ergebnisse im Falle von S als für σ und κ_e

$$\sigma = -e^2 \tau \kappa_0$$

$$S = \frac{1}{eT} \kappa_0^{-1} \kappa_1$$

$$\kappa_e = \frac{\tau}{T} (\kappa_2 - \kappa_1 \kappa_0^{-1} \kappa_1).$$

Elektronische thermoelektrische Effektivität

Zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit wurde die elektronische Effektivität $Z_e T$ herangezogen. Anstelle der gesamten thermischen Leitfähigkeit geht hier nur der elektronische Anteil ein, sodass $Z_e T$ als oberes Limit der erreichbaren thermoelektrischen Effektivität $Z \cdot T = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_{\text{phonon}})$ angesehen werden muss. Die anwendungsre-

levante thermoelektrische Effektivität erhält man durch Berücksichtigung des phononischen Anteils der thermischen Leitfähigkeit.

Die theoretisch optimale Dotierungskonzentration am Beispiel der Nickel- und Tellur-Substitution wurde an Hand des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ beurteilt. Dieser Ansatz erlaubt die Bestimmung der besten Dotierung für die elektrischen Eigenschaften bei einer gegebenen Temperatur. Aus diesen Parametern lässt sich die elektronische thermoelektrische Effektivität $Z_e \cdot T$ berechnen:

$$Z_e T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e} T.$$

Z_e ist nur scheinbar unabhängig von der Relaxationszeit, da hier vorausgesetzt wird, dass diese Zeiten für den elektrischen und thermischen Strom gleiche Werte annehmen. Dies ist im realen Material nicht unbedingt erfüllt, sodass aus der Differenz dieser Relaxationszeiten die Abhängigkeit für Z_e erwächst. Aus diesem Grunde besteht das geeignete Vorgehen darin, erst die optimale Dotierungskonzentration mit Hilfe von $S^2\sigma$ abzuschätzen und danach mit Hilfe von $Z_e \cdot T$ die maximale thermoelektrische Effektivität zu beurteilen.

4.1.2 Modifikationen der Kristallstruktur

Singh und Pickett haben bereits 1994 Berechnungen zur elektronischen Struktur verschiedener binärer Skutteruditverbindungen angestellt [32]. Dabei hatten sie aus Grundprinzipien, d.h. ohne Grundlage empirischer Daten, auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung linearisierter ebener Wellen die Zustandsdichteverteilungen im k -Raum berechnet. Diese ergaben für alle Systeme eine deutliche Separation von Valenz- und Leitungsband.

Am CNR wurden Berechnungen mit Hilfe der Computerprogramme CRYSTAL98 zur Bandstrukturberechnung [33] und ELTRAP zur Implementierung der Boltzmanntheorie erstellt, um Voraussagen über den Einfluss von Dotierungsatomen auf die thermoelektrischen Eigenschaften von CoSb_3 treffen zu können. Details hierzu finden sich in [34]. Abbildung 7 zeigt die Bandstruktur von CoSb_3 . Sie weist eine indirekte Pseudobandlücke von P nach Γ auf ($\Delta E = 0.56$ eV). Diese wird von einem einzelnen Band gekreuzt, welches sich gegenüber der Mannigfaltigkeit der übrigen Bänder kaum in der Zustandsdichte im Bereich der Pseudobandlücke auswirkt. Bemerkenswert ist die nahezu lineare Dispersion

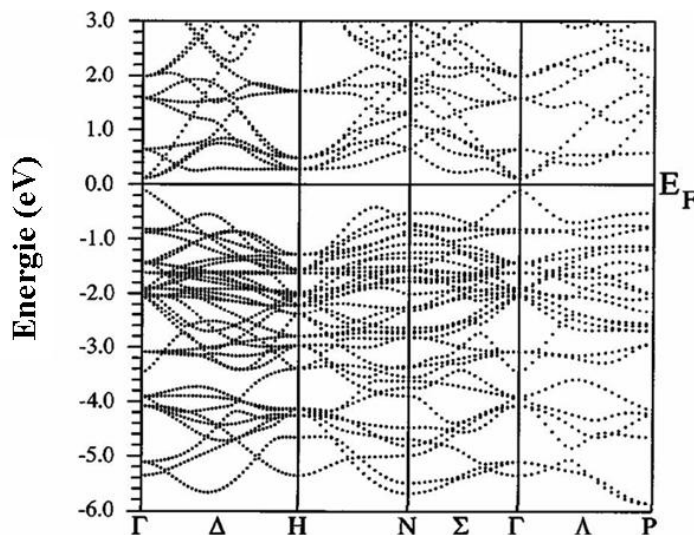


Abbildung 7: Energiebandstruktur von CoSb_3 . Energieskala ist auf die Lage des Ferminiveaus E_F bezogen (entnommen aus [35]).

dieses Bandes, die lediglich in unmittelbarer Nähe des Γ -Punktes in ein parabolisches Verhalten übergeht.

Als Einheitszelle und somit Grundlage für alle Berechnungen diene die asymmetrische Einheitszelle der $\text{Im}\bar{3}$ -Raumgruppe, mit Antimonatomen auf 24g Positionen (0, y, z) und Cobaltatomen auf 8c-Plätzen ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Die temperaturabhängige Gitterkonstante dieses Systems wurde durch die Bestimmung der Gesamtenergie unter Berücksichtigung der einzelnen Atomabstände und Schwingungszustände optimiert. Die Topologieanalyse erfolgte anhand der Elektronendichte, berechnet nach der Quantentheorie von Atomen in Molekülen (engl.: Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)) [36] und ergab zunächst eine Bestätigung der Bindung eines Sb-Atoms an zwei Co-Atome und zwei benachbarte Sb-Atome und lieferte Atomladungen von $-0.0574 e_0$ je Kobalt und $+0.0267 e_0$ je Antimon (e_0 : Elementarladung). Grundlage für die Beziehung der thermoelektrischen zu den Bandstruktureigenschaften und ihre Diskussion bildet der Ladungstransfer zwischen den Kobalt- und den Gastatomen einerseits und den Sb-Atomen in ihren fast quadratischen 4er-Ringen in D_{2h} -Symmetrie andererseits.

Die Topologieanalyse lieferte Informationen über die Neuverteilung der Ladungen und der Zustandsdichteverteilung unter dem Einfluss der Art und Konzentration der Gastatome auf Gitterplätzen und in den Leerstellen der Struktur. Speziell wurde am CNR die Füllung der Leergitterplätze mit Lanthan und Barium untersucht, aber auch die Möglichkeit einer interstitiellen Besetzung mit Nickel, Eisen und Tellur, die eigentlich als Substitutionsatome für Cobalt bzw. Antimon auf Gitterplätzen fungieren

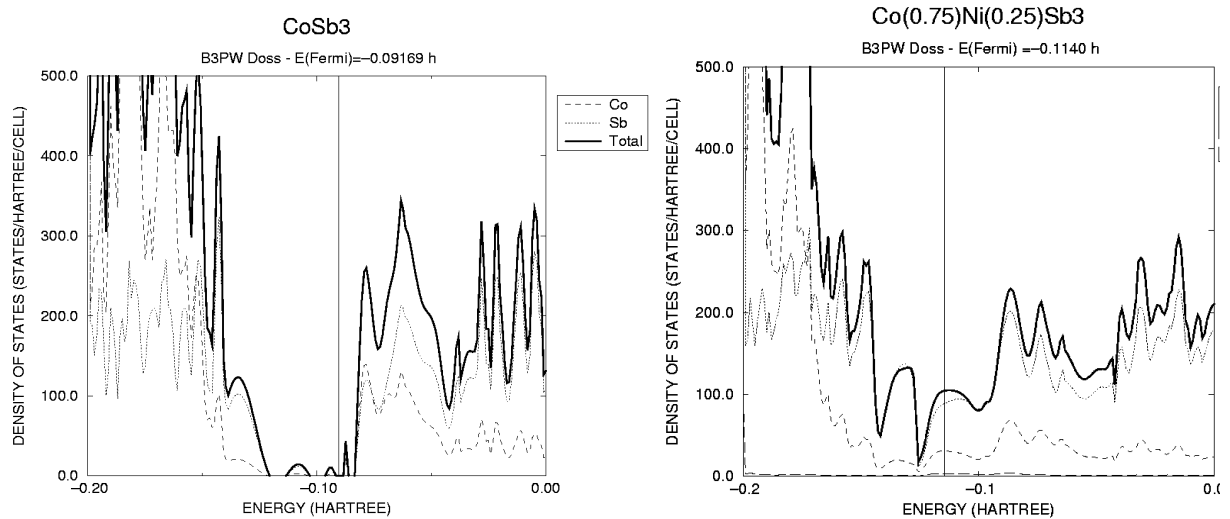


Abbildung 8: Zustandsdichteverteilungen für undotiertes (links) und Ni-dotiertes CoSb_3 . Deutlich ist das Auffüllen der Energiebandlücke durch die Dotierung zu erkennen (entnommen aus [37]).

sollten. Diese Analyse bildete die Grundlage für weiterführende Berechnungen des thermoelektrischen Verhaltens.

4.1.3 Nickel-Substitution

Für die Modellierung der substituierten Systeme wurden Co-Atome in der Einheitszelle gegen Ni-Atome ausgetauscht, unter der Voraussetzung, dass der Strukturtyp erhalten bleibt. Während diese Annahme für kleine Ni-Konzentrationen sicherlich gut erfüllt ist, wird bei höherem Ni-Gehalt eine stärkere Störung der Gitterstruktur wahrscheinlich.

Alle Ni-dotierten Systeme stellten sich als elektrische Leiter heraus, da Nickel die Zustandsdichte im Bereich der Energiebandlücke von CoSb_3 erhöht. Gleichzeitig nimmt bei steigendem Ni-Gehalt der Zellparameter nach der Vegard-Regel zu (von 9.167 \AA für CoSb_3 auf 9.534 \AA bei 50% Ni-Substitution für Co), da Kobalt und Nickel aufgrund ihrer Ähnlichkeit gleiche Bindungen ausbilden können, Nickel jedoch einen leicht größeren Radius aufweist. Die Auswertung der Dichtematrixprojektion auf die CoSb_3 -Energiebandlücke sowie der Atomladungen zeigen, dass der Beitrag von Nickel zur Gesamtelektronenkonfiguration fast um eine Größenordnung kleiner ist als die Beiträge von Kobalt und Antimon.

Dennoch wird das zusätzliche Elektron des Nickels gegenüber dem Kobalt vollständig in den Bereich der Bandlücke abgegeben. Abbildung 8 zeigt den Vergleich der Zustandsdichteverteilungen von CoSb_3 und $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_3$ [37]. Deutlich ist hier die Auffüllung der Energiebandlücke mit erlaubten Zuständen bei Substitution mit Nickel zu erkennen. Die Berechnungen des Systems $\text{Ni}_{0.25}\text{CoSb}_3$ haben ergeben, dass interstitielle Ni-Atome in der Lage wären, einen Ladungstransfer zwischen Co- und

Sb-Atomen zu verursachen, wobei Nickel selbst neutral bleibt [28]. Dies hätte, ähnlich wie die Substitution, eine gesteigerte elektrische Leitfähigkeit zur Folge, ohne jedoch die Energiebandlücke aufzuheben.

Während die substituierenden Ni-Atome auf den Co-Plätzen den Zellparameter vergrößern, zeigt die gleiche Rechnung mit Nickel auf den Zwischengitterplätzen, keine Beeinflussung der Gitterkonstanten. Diese Tatsache stellt somit eine Möglichkeit bereit, an den real präparierten Materialien durch Messung der Gitterkonstanten Entscheidungen über die tatsächliche Position der Fremdatome zu treffen.

4.1.4 Tellur-Substitution

Analog zu den Modellierungen des vorangegangenen Abschnitts wurden Berechnungen zur Substitution von Antimon durch Tellur durchgeführt [34]. Diese ergaben für alle Systeme der Form $\text{Co}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ im Vergleich zu undotiertem CoSb_3 eine nahezu unveränderte Bandlücke mit einer Verschiebung der Fermi-Energie zu höheren Werten durch die Einbringung eines zusätzlichen Elektrons gegenüber Sb. Hieraus resultiert ein Übergang zu n-Leitung mit höheren Absolutwerten des Seebeck-Koeffizienten gegenüber CoSb_3 . Die elektrische Leitfähigkeit weist metallischen Charakter auf mit deutlich höheren σ -Werten. Dies zeigt die theoretische Möglichkeit einer Effizienzsteigerung von ungefülltem CoSb_3 durch Te-Substitution.

Weiterhin wurden die Auswirkungen eines interstitiellen Einbaus von Tellur im Vergleich zur Substitution untersucht. Diese ergaben zum einen eine deutliche Vergrößerung des Gitterparameters durch Tellur auf den Leerstellenpositionen, während eine Substitution *a* nicht signifikant beeinflusst. Zum anderen werden im Falle der gefüllten Struktur zusätzliche Energieniveaus in die Bandlücke eingebracht, was ein Absinken des Fermi-niveaus bewirkt und somit zu p-Leitung im Bereich der Raumtemperatur führt. Die zusätzlichen Energieniveaus führen zu um 2 Größenordnungen höheren Werten für die elektrische Leitfähigkeit; gleichzeitig ergeben sich sehr geringe Absolutbeträge des Seebeck-Koeffizienten im gesamten betrachteten Temperaturbereich.

4.2 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit ist ein Schlüsselparameter zur Charakterisierung eines thermoelektrischen Materials und gibt ebenso Aufschluss über die strukturellen und elastischen Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene. Allgemein setzt sich die gesamte thermische Leitfähigkeit κ_{ges} additiv zusammen aus der phononischen

Gitterleitfähigkeit κ_L , dem elektronischen Beitrag κ_{el} sowie Wärmetransport durch Konvektion $\kappa_{konvekt}$ und Strahlung $\kappa_{Strahlung}$. Gerade der letzte Term ist für hoch poröse Festkörper aufgrund der großen Absorptions- und Emissionsoberflächen nicht vernachlässigbar und gewinnt mit steigender Temperatur zunehmend an Bedeutung. Selbst bei Unterdrückung von $\kappa_{konvekt}$ und $\kappa_{Strahlung}$ durch Untersuchungen im Vakuum mit Hilfe von Strahlungsschirmen und hochdichte Proben kann die Separation von κ_{el} nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz aus κ_{ges} problematisch sein, da für rein intrinsische Halbleiter κ_{el} die Anteile der Elektronenleitung, der Löcherleitung und einem bipolaren Anteil beinhaltet, der einen Wärmetransport in Form von Rekombinationsenergie darstellt.

Einfluss der Korngröße

Phononen-Streuung im Material bestimmt wesentlich den Wert der thermischen Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit. Aus letzterer lassen sich Aussagen über die in den einzelnen Temperaturbereichen vorherrschenden Streumechanismen treffen [38]. Das Debye-Modell setzt ein einatomiges Gitter voraus (bzw. rechnet bei mehratomigen Kristallen mit einer mittlere Masse) und nimmt die Schallgeschwindigkeit v für jede Polarisationsrichtung gleich an, d.h. eine Dispersionsrelation $\omega = v \cdot \mathbf{k}$, mit dem Wellenvektor \mathbf{k} . Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit kann dann mit der Debye-Temperatur Θ_D geschrieben werden als

$$\kappa_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \tau e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{mit } x = \hbar\omega / k_B T.$$

x wird als reduzierte Phononenfrequenz bezeichnet. Der Reziprokwert der gesamten Relaxationszeit für Phononenstreuung τ setzt sich additiv aus den Reziprokwerten der Relaxationszeiten für die einzelnen Streumechanismen zusammen (Matthiessen'sche Regel). Für diese gilt im Einzelnen:

- **Phonon-Phonon-Streuung:** Ist hauptsächlich durch Umklapp-Prozesse bestimmt, da diese mit einer Änderung der Energie verbunden sind. Für sie gilt $\tau = A/\omega^2$ (A ist eine Konstante). Da die Anzahl der angeregten Phononen mit der Temperatur zunimmt, gilt dies auch für die Streurrate und bewirkt eine zu höheren Temperaturen abfallende thermische Leitfähigkeit $\kappa \sim 1/T$.
- **Punktdefekt-Streuung:** $\tau = B/\omega^4$; $\kappa \sim 1/T^2$ (B ist eine Konstante).

- **Elektron-Phonon-Streuung:** Ist die Wellenlänge der Ladungsträger groß gegenüber der der Phononen, gilt $\tau \sim \frac{1}{\omega}$ ($\kappa \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$); im umgekehrten Fall ist $\tau \sim \frac{1}{\omega^2}$ ($\kappa \sim \frac{1}{T}$)
- **Korngrenzen-Streuung:** $\tau = \frac{L}{v}$ (L ist die Korngröße, v die Schallgeschwindigkeit). Die Unabhängigkeit von der Frequenz der angeregten Phononen hat eine über die Temperatur konstante thermische Leitfähigkeit zur Folge.
- **Resonanz-Streuung:** Dieser Mechanismus kommt vorwiegend in gefüllten Skutteruditen in Betracht, in denen die Gastatome durch Absorption von Phononen geeigneter Energie in angeregte Zustände versetzt werden können. Die bei der Relaxation emittierten Phononen haben i. A. beliebige Richtungen. Insgesamt werden diese Phononen also gestreut, wenn sie den erlaubten Energieübergängen des Füllatoms entsprechen.

Ziel bei der Verbesserung der Skutteruditmaterialien ist es, durch Verringerung der mittleren freien Weglängen die thermische Leitfähigkeit ihrem theoretischen Minimum möglichst nahe zu bringen. Dieses kann für den Grenzfall, dass die mittlere freie Weglänge mit der Phononenwellenlänge zusammenfällt, berechnet werden und beträgt für binäre Antimonid-Skutterudite $0.3 \frac{W}{mK}$ [39]. Der große Unterschied zu typischen experimentellen Werten der Wärmeleitfähigkeit von $18 \frac{W}{mK}$ für $IrSb_3$ und $10 \frac{W}{mK}$ für $CoSb_3$ bei Raumtemperatur im kristallinen Zustand lässt genügend Raum für eine Verbesserung.

Oberhalb der Debye-Temperatur werden die hochfrequenten Phononen stark durch punktförmige Gitterbaufehler gestreut. Dies legt die Idee nahe, durch Mischkristallbildung (z.B. $CoSb_3$ und $IrSb_3$ zu $Co_{1-x}Ir_xSb_3$) oder durch teilweise Substitution der Co-Atome durch Nickel oder Fe, bzw. der Sb-Atome durch Tellur oder Sn, die κ -Werte herabzusetzen. Damit erfolgt der Wärmetransport durch einen solchermaßen gestörten Festkörper vorwiegend durch niederfrequente Phononen. Diese lassen sich aufgrund ihrer relativ großen mittleren freien Weglänge besonders leicht durch Korngrenzen beeinflussen, was die Möglichkeit eröffnet, durch Variation der Korngrößen den Wärmetransport stärker zu beeinflussen als den Ladungstransport. Dies gilt insbesondere für Halbleiter mit geringer Ladungsträgerdichte, da hier die Gesamtwärmeleitung vorwiegend durch Gitterschwingungen geschieht.

Goldsmid und Penn haben bereits 1968 theoretisch gezeigt [11], dass die Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit mit der mittleren Korngröße L reziprokes Wurzelverhalten zeigt

$$\frac{\kappa_L}{\kappa_0} \sim 1 - \sqrt{\frac{l_t}{L}}$$

und schon für L-Werte deutlich größer als die mittlere freie Weglänge l_t der Phononen signifikanten Einfluss haben kann. Diese wurde von Song et al. für CoSb_3 mit der einfachen kinetischen Beziehung $\kappa = C \cdot v \cdot l_t / 3$ (mit der Schallgeschwindigkeit v und C der Wärmekapazität der akustischen Phononen) zu 85 nm berechnet [40]. Kann die Präparation der thermoelektrischen Funktionsmaterialien in einer Weise erfolgen, dass zum einen die Partikel der zugrunde liegenden Pulver in ihrer mittleren Größe im Bereich dieser MFW liegen und zum anderen diese Nanostruktur auch bei der Weiterverarbeitung, d.h. während der Press- und Sinterprozesse, erhalten bleibt, so kann ihr positiver Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften für eine Steigerung der Effektivität genutzt werden.

Es ist zu erwarten, dass diese gesteigerte Korngrenzenkonzentration, bedingt durch das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Nanopartikel, eine signifikant verstärkte Streuung der niederfrequenten Phononen hervorrufen kann. Die Reduzierung der Korngröße kann dabei zu Korngrenzendichten von bis zu 10^{19} Grenzflächen pro cm^3 führen.

Der Einfluss der Korngrenzenstreuung auf das thermische und elektrische Verhalten wird anhand der thermischen Leitfähigkeit κ einerseits und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ andererseits betrachtet [14]. Während sich für die Wärmeleitfähigkeit im Wesentlichen das schon erwähnte Wurzelverhalten mit der mittleren Korngröße ergibt, ist die Verringerung der Ladungsträgermobilität bestimmt durch

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1}{1 + \frac{l_e}{L}},$$

wobei l_e die MFW der Ladungsträger ohne Korngrenzenstreuung darstellt (siehe dazu Kap. 2 und Abbildung 5 darin). Neben der Korngröße L des Materials sind also die materialspezifischen freien Weglängen l_e und l_t entscheidend für die Möglichkeit einer stärkeren Verringerung der thermischen gegenüber der elektrischen Leitung und der damit möglichen Steigerung der Werte für ZT.

Bereits an Materialien wie Ge-Si-Legierungen, Pb-Te-basierten Legierungen und Bi-Te-Verbindungen ([41], [42]) konnte diese Idee der Wärmeleitungsreduktion experimentell bestätigt werden. So wurde die Gitterwärmeleitfähigkeit einer Bi_2Te_3 -Probe mit $15 \mu\text{m}$ Korngröße gegenüber einem Einkristall um 40% reduziert gefunden [13].

4.3 Magnetfeldabhängigkeit

4.3.1 Hall-Effekt

Eine wichtige Größe für das Verständnis des elektrischen Verhaltens eines Materials ist die Art der Majoritätsladungsträger und ihre Dichte. Das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten kann zwar einen Hinweis auf die Trägersorte geben, für die Kenntnis der Trägerdichte n ist jedoch die Messung des Hall-Koeffizienten notwendig.

Unter dem Einfluss eines statischen externen Magnetfeldes \mathbf{B} bewegen sich freie Ladungsträger auf Kreis- oder Spiralbahnen, bedingt durch ein Gleichgewicht aus Lorentz- und Zentripetalkraft. Diese Ablenkung der Ladungsträger führt in einem begrenzten Festkörper zu einem transversalen elektrischen Feld \mathbf{E} , dessen Potentialunterschied zwischen beiden Probenseiten eine messbare elektrische Spannung U_H bedingt. Aus der linearisierten Boltzmann-Gleichung lässt sich in der Näherung einer konstanten Relaxationszeit τ ein Ausdruck für das elektrische Feld \mathbf{E} herleiten (siehe z.B. in [31])

$$\mathbf{E} = \frac{e\tau}{m} \left(\mathbf{B} \times \frac{1}{\sigma_0} \mathbf{j} \right).$$

σ_0 ist die elektrische Leitfähigkeit der Probe bei $B=0$, \mathbf{j} die Stromdichte und e und m die Elementarladung bzw. die Masse der Ladungsträger.

Wählt man die Ausrichtung von elektrischen Strom und Magnetfeld, wie in Abbildung 9 dargestellt, senkrecht zueinander folgt für den Hall-Koeffizienten R_H

$$E_y = \frac{e\tau}{m} \frac{1}{\sigma_0} B_z j_x = R_H B_z j_x = \frac{U_H}{b} \quad \Rightarrow \quad R_H = \frac{e\tau}{m} \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{ne} = \frac{U_H}{B_z} \frac{d}{I_z}.$$

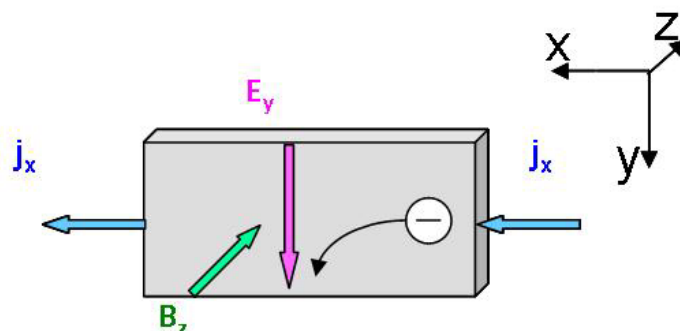


Abbildung 9: Ablenkung der Elektronen im Magnetfeld und Ausrichtung von Stromfluss und magnetische Kraftflussdichte B zur Messung des Hall-Effektes.

Dabei wurden die Zusammenhänge $I_z = j_z \cdot A = j_z \cdot b \cdot d$ und $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ verwendet. b und d sind die Breite bzw. Dicke der quaderförmigen Probe.

Aus der Änderung von U_H mit dem B-Feld unter bekannter Geometrie lassen sich also die Ladungsträgerdichte (Hallkonzentration) und hieraus nach $\sigma = ne\mu$ die Ladungsträgerbeweglichkeit (Hallbeweglichkeit) bestimmen.

4.3.2 Magnetowiderstand

Unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes kann es zu Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke kommen. Diese Verringerung der Leitfähigkeit, der Magnetowiderstand, kann verschiedene Ursachen haben. In einem einfachen Modell geht man davon aus, dass die Ladungsträger eine mittlere freie Weglänge \bar{l}_0 haben, die durch ihre Driftgeschwindigkeit v_D und die Streurrate τ^{-1} bestimmt ist, sodass $\bar{l}_0 = v_D \cdot \tau$. In diesem Fall bewegen sich diese Ladungsträger unter dem Einfluss des externen Magnetfeldes auf Landau-Bahnen, d.h. auf Kreisabschnitten, deren Bogenlänge der mittleren freien Weglänge entspricht. Die Radien dieser Kreise sind bestimmt durch die Driftgeschwindigkeit und die Zyklotronfrequenz ω_C : $r = \frac{v_D}{\omega_C}$. Die effektive mittlere freie Weglänge \bar{l}_{eff} ist dann die Sekante mit den Endpunkten an den Orten aufeinander folgender Streuprozesse und somit kürzer als die Bahn ohne Magnetfeldeinfluss $\bar{l} = \bar{l}_0 \left(1 - \frac{1}{24} \tau^2 \omega_C^2\right)$.

Da sich der spezifische Widerstand reziprok zur mittleren freien Weglänge verhält, folgt:

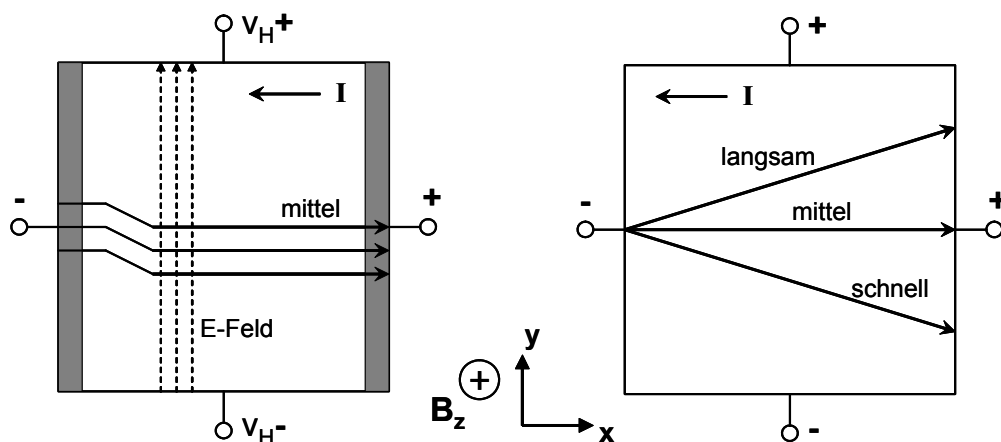


Abbildung 10: Links: Ablenkung der Ladungsträger durch ein Magnetfeld B_z und Aufbau des elektrischen Feldes; rechts: Stärkere bzw. schwächere Ablenkung der schnelleren bzw. langsameren Ladungsträger führt zu einem verlängerten Transportweg und bedingt den Magnetowiderstand.

$$\frac{\rho(B) - \rho(B=0)}{\rho(B=0)} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{l_0^{-1} \left(1 - \frac{1}{24} \tau^2 \omega_C^2\right)^{-1} - l_0^{-1}}{l_0^{-1}}.$$

Mit $\rho = \frac{m}{ne^2\tau}$ und $\omega_C = \frac{eB}{m}$ folgt die als Kohler-Regel bekannte Gleichung für den Magnetowiderstand in Metallen

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{1}{24 \cdot n^2 e^2} \left(\frac{B}{\rho_0}\right)^2.$$

Ein anderes Modell für den Magnetowiderstand geht von einer Verteilung von Geschwindigkeiten der Ladungsträger in einer nicht idealen Probe aus. In einer idealen Hall-Probe besitzen alle Träger dieselbe Geschwindigkeit und es stellt sich im stationären Zustand ein Gleichgewicht zwischen Lorentzkraft und dem sich ausbildenden elektrischen Feld ein. Ladungsträger bewegen sich in diesem Zustand „geradeaus“ auf kürzestem Wege zwischen den Stromkontakten. In der Realität werden die Ladungsträger immer von diesem idealen Weg abgelenkt und somit ihr Weg durch die Probe verlängert. Der Grund für solch einen Magnetowiderstand besteht darin, dass nicht alle Ladungsträger die gleiche Geschwindigkeit besitzen, da sie temperaturbedingt eine gewisse Energieverteilung um die Fermienergie herum aufweisen. In einem einfachen Modell werden die Ladungsträger mit mittlerer Geschwindigkeit das erwähnte Gleichgewicht sehen, während langsamere stärker vom elektrischen Feld und schnellere stärker vom Magnetfeld abgelenkt werden (siehe Abbildung 10).

Für die Stärke dieses magneto-resistiven Effektes spielt die Beweglichkeit der Ladungsträger eine entscheidende Rolle, da der Widerstand sowohl mit der Magnetfeldstärke als auch mit der Beweglichkeit quadratisch zusammenhängt. Dieser Effekt ist eine Materialgröße und muss von Effekten, die durch die Geometrie der Probenkontaktierung verursacht werden, grundsätzlich getrennt werden.

5 Experimentelles

Die umfangreichen experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit lassen sich in den Bereich der Präparation und der strukturellen und funktionellen Charakterisierung unterteilen. Da für die Messungen vielfach nicht-kommerzielle Anlagen (Eigenentwicklungen) eingesetzt wurden, wurde die Zuverlässigkeit der gewonnenen Daten durch ein umfangreiches Standardisierungs- und Vergleichsmessungsprogramm mit internationalen Laboratorien geprüft und belegt. Details hierzu finden sich im Anhang.

5.1 Synthese der Skutterudite

Die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde nach einem neuartigen nasschemischen Solvothermalverfahren von der Abteilung für Materialchemie an der Königlich-Technischen Hochschule (KTH) in Stockholm, Schweden, durchgeführt. Im Folgenden wird kurz die konventionelle Methode der Skutteruditpräparation und anschließend die des chemischen Legierens beschrieben.

5.1.1 Schmelztechnische Herstellung

Das Phasendiagramm für das Co-Sb-System weist für CoSb_3 einen peritektischen Übergang zwischen Schmelze und Festkörper auf (siehe Abbildung 11). Aus diesem Grunde besteht die in der Literatur am häufigsten beschriebene Methode zur Herstellung von monolithischen Skutteruditmaterial im Aufschmelzen eines stöchiometrischen Gemisches der Ausgangselemente in einer evakuierten Quarzampulle mit anschließendem Abschrecken (Quenching), um eine peritektische Dekomposition zu unterdrücken. Durch nachfolgendes Zermahlen und diffusive Homogenisierung dieses polykristallinen Materials bei Temperaturen deutlich unterhalb des peritektischen Zerfalls bei ca. 770 °C wird schließlich die Bildung der Skutteruditphase erreicht. Dieses Vorgehen ist aufwendig und zeitintensiv (die Homogenisierung kann mehrere Tage in Anspruch nehmen [43]). Es finden sich auch Ansätze für alternative Präparationstechniken wie Festkörper-Reaktion, Einkristallzüchtung oder Lichtbogenschmelzen [44-46]. Diese Verfahren resultieren in minimal erreichbaren Korngrößen im Mikrometerbereich.

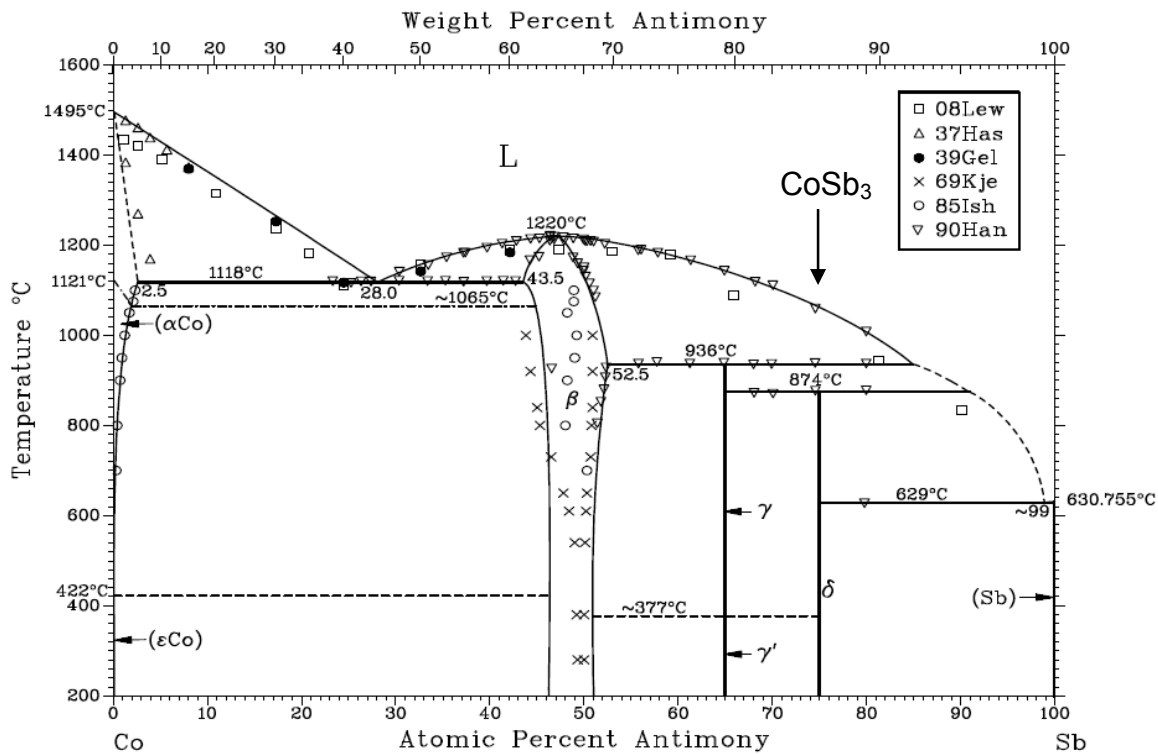


Abbildung 11: Phasendiagramm Co-Sb. Dekompositionstemperaturen für die einzelnen Phasen sind angegeben (Entnommen aus [47]).

Um kleinere Korngrößen zu erzielen, ist prinzipiell das Verfahren des Mahlens in einer Planetenkugelmühle denkbar [48]. Die erforderlichen langen Mahldauern würden jedoch zu einem verstärkten Materialabrieb der Kugeln und Gefäßwände führen. Zwar ist zu erwarten, dass dieser Abrieb bei CoSb₃ im Vergleich zu härteren Materialien, wie FeSi₂, deutlich schwächer ausfällt, dennoch würde eine geringe Verunreinigung des Skutteruditpulvers mit Eisen, Nickel oder Chrom dessen thermoelektrische Eigenschaften zwangsläufig unkontrolliert verändern.

5.1.2 Kontrollierte Kopräzipitation

Das Verfahren der chemischen Kopräzipitation aus der Lösung bei relativ geringen Temperaturen wird im Folgenden näher beschrieben. Neben der geringen erreichbaren Korngröße ermöglicht es gleichzeitig die kontrollierte Dotierung mit unterschiedlichen Elementen in unterschiedlichen Konzentrationen.

Der entscheidende Vorteil dieser Methode liegt, neben der Nanostrukturierung, in der moderaten Höchsttemperatur des Prozesses von 450 °C. Diese Temperatur liegt deutlich unterhalb des peritektischen Dekompositionspunktes für CoSb₃, sodass Sintervorgänge bei der Pulverpräparation vermieden werden können.

Abbildung 12 zeigt schematisch den Ablauf der nasschemischen Herstellungsmethode, auch als Hydrothermalsynthese bezeichnet, bei der aus einem Lösungsgemisch

die Metalle gebunden als Oxalate ausgefällt werden, um anschließend durch Calcinieren und Reduzieren die gewünschte Skutteruditphase zu bilden [49].

Durch thermodynamische Modellierung konnten die geeigneten Bedingungen theoretisch bestimmt werden [50], wodurch die Festlegung geeigneter Präparationsparameter erheblich vereinfacht wurde. Es werden alle bekannten chemischen Reaktionen zwischen den Elementen in der Lösung berücksichtigt und simuliert, um die geeigneten thermodynamischen Bedingungen für das Ausfällen einer gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. Von speziellem Interesse sind hierbei die Umgebungsbedingungen wie Molverhältnis, Temperatur und pH-Werte des Milieus sowohl bei der Lösung als auch bei der Fällung.

Simulationen für das System CoSb_3 basieren auf der gleichzeitigen Ausfällung von $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und CoC_2O_4 in einem Molverhältnis $\text{Sb}:\text{Co} = 3:1$. Berechnungen der pH-abhängigen Löslichkeiten für eine konstante Temperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ ergaben einen notwendigen pH-Wert zwischen 2 und 4. Dies führt zur kontrollierten Ausfällung von $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und SbOHC_2O_4 als Precursoren.

Der Zusatz von dotierenden Elementen wie Nickel und Eisen verkompliziert die Berechnungen und verstärkt die Sensibilität des Systems speziell hinsichtlich des pH-Wertes. In diesen Fällen ergeben sich NiC_2O_4 und FeC_2O_4 als zusätzliche Precursoren.

Für die eigentliche Kopräzipitation werden Lösungen von SbCl_3 , CoCl_2 und FeCl_2 in

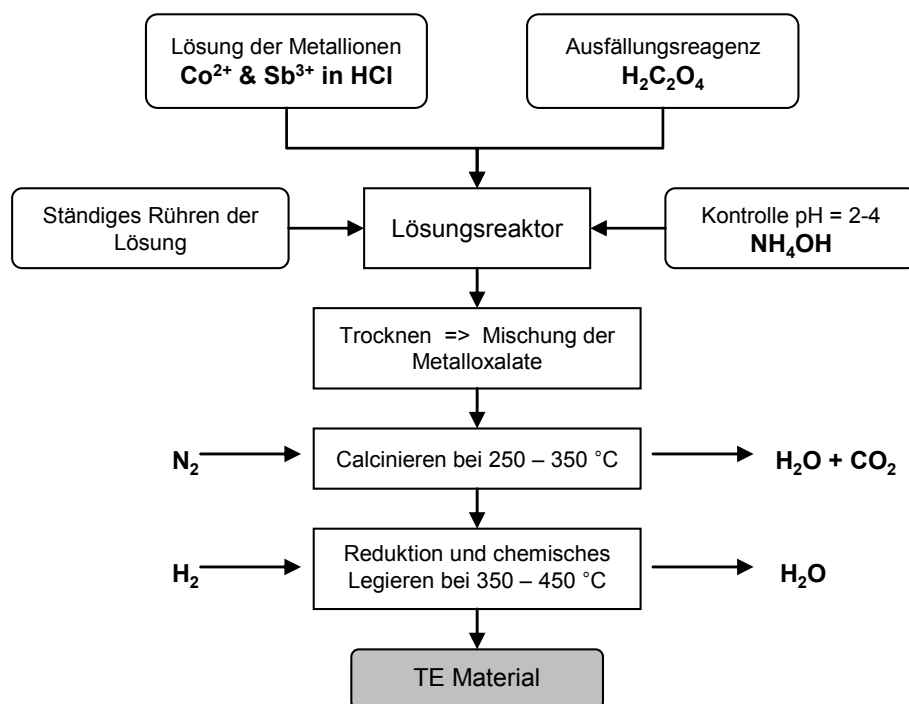


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Präparationsablaufes für die nasschemische Herstellung nanostrukturierter Skutteruditmaterialien.

Salzsäure sowie von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in deionisiertem Wasser angesetzt. Der pH-Wert wird durch die ständige Zugabe von NH_3 zwischen 2 und 4 gehalten, um eine vollständige Ausfällung entsprechend dem thermodynamischen Modell zu erzielen. Die abfiltrierten und bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ getrockneten Precursoren wurden 2 Stunden bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ unter strömendem Stickstoff calciniert und anschließend bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 Stunden unter strömendem Wasserstoff vom Oxalat zum Metall reduziert.

Die einzelnen Präparationsschritte wurden durch thermogravimetrische Analyse (TGA) und Röntgenbeugung (XRD) überwacht, um die Reduktion, das chemische Legieren und die Bildung der gewünschten Skutteruditphase nachzuvollziehen. Das erhaltene Pulver ist aufgrund seiner Korngrößen im Nanometerbereich und der daraus resultierenden großen Oberfläche chemisch hoch reaktiv. Um den Kontakt mit Luftsauerstoff zu vermeiden, wurden diese Pulver unter Hexan als Schutzflüssigkeit gehalten. Dies gilt sowohl für den Transport als auch für die weitere Prozessierung.

5.1.3 Pulverkompaktierung

Zur Erzielung bauteilfähiger kompakter Materialien sowie als Voraussetzung für eine Charakterisierung der nano-strukturierten Skutteruditmaterialien hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften mussten die Ausgangspulver zunächst zu monolithischen Proben (bulk) verdichtet werden. Hierfür können Methoden wie druckloses Sintern, Kaltpressen oder Plasmaspritzen eingesetzt werden. Für die vorliegende Arbeit wurde das Verfahren des Heißpressens verwendet.

Eine Übersichtsdarstellung der Mechanismen bei Verdichtung und Sintern findet sich in [51]. Angetrieben wird die Versinterung durch die größere freie Enthalpie der isolierten Körner des Ausgangspulvers gegenüber dem kompakten Festkörper. Hier ist die hohe Oberflächenenergie der Festkörper-Gas-Grenzflächen durch das Ersetzen mit Festkörper-Festkörper-Grenzflächen bzw. durch vollständige Eliminierung der Grenzflächen verringert.

Die Geschwindigkeit dieser Grenzflächenprozesse ist von der Differenz der Enthalpien ΔH und der Reaktionsgeschwindigkeit (Oberflächen-, Grenzflächen- und Volumendiffusion) abhängig. Beide Größen variieren mit der Temperatur. So ist die Enthalpiedifferenz bei tiefen Temperaturen groß, die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der niedrigen Diffusionskonstanten jedoch für eine Umwandlung zu gering. Mit zunehmender Temperatur nimmt ΔH ab und die Reaktionsgeschwindigkeit zu, so

dass ab einer bestimmten Temperatur eine signifikante Grenzflächenverschiebung durch Stofftransport stattfindet.

Nach dem ersten Fick'schen Gesetz gilt für die Flussdichte des Stofftransports

$$\mathbf{j} = -D\nabla\mu$$

wobei D der Diffusionskoeffizient und μ das chemische Potential also die Enthalpie pro Teilchen sind. Das chemische Potential ist z.B. für Material innerhalb einer Kugel größer als unter einer Ebene oder in Gebieten mit konkaver Oberfläche. Dies bewirkt eine Diffusion der Atome oder Leerstellen von Gebieten höheren chemischen Potentials in solche mit kleineren μ -Werten und ist der Grund für die Ausbildung größerer Körner auf Kosten kleinerer (Ostwald-Reifung).

Ein Modell zum Sintern wurde von Coble beschrieben [52]. Danach wirkt die Diffusion der Leerstellen als Verdichtungsmechanismus, indem diese zu den Senken, die im Wesentlichen durch die Korngrenzen gebildet werden, wandern. Geht man von kugelförmigen Körnern aus, lässt sich die Verdichtung in drei Stadien unterscheiden:

1. Zunächst liegen zwischen den dicht gepackten Kugeln Punktkontakte vor, die im ersten Sinterstadium Hälse ausbilden. Dabei sind die einzelnen Kugeln noch voneinander unterscheidbar.
2. Schließlich sind die Körner flächig zusammengewachsen, wobei die Poren an den Stellen, wo jeweils drei Körner aufeinander treffen, ein kontinuierliches Netzwerk bilden. Dieses Stadium dauert an, bis nur noch ca. 5% Porosität verbleibt (offene Porosität).
3. Im letzten Sinterstadium sind die Poren voneinander separiert an den Orten, wo vier Körner aufeinander treffen (geschlossene Porosität).

Die zugrunde liegenden Mechanismen für das Wachstum der Sinterhälse sind viskoses oder plastisches Fließen, Abdampfen/Kondensation, Volumen- und Oberflächendiffusion. Diese Transportmechanismen haben stark unterschiedliche Zeitabhängigkeiten und ihre Einzelbeiträge werden meist durch einfache Addition zum gesamten Materialstrom zusammengesetzt. Es zeigt sich jedoch, dass dieses einfache Modell nur für die sehr frühen Sinterstadien das Kornwachstum geeignet beschreibt, da bei höherer Verdichtung weitere Effekte wie die Annäherung der Zentren der betrachteten Kugeln beachtet werden müssen, die zu Schwindung führen.

Das Modell von Coble führt zu einer logarithmischen Beschreibung des Kornwachstums. Für das relative Porenvolumen P zum Zeitpunkt t gegenüber einem Startzeitpunkt $t = t_0$ gilt dann:

$$P(t) = P_0 - C \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)$$

Die Konstante C berücksichtigt Materialeigenschaften.

Während das drucklose Sintern durch Diffusionsvorgänge und die Oberflächenenergie im Material bestimmt wird, ist für das Heißpressen plastisches Fließen unter dem Einfluss eines äußeren mechanischen Druckes p bei erhöhter Temperatur der bestimmende Faktor. Dies wird ermöglicht durch die kleinen Kontaktflächen zwischen den Pulverkörnern zu Beginn des Drucksinterns. Diese bewirken Druckspitzen, die ein Vielfaches des äußeren Druckes betragen können. Die theoretische Beschreibung des Heißpressens erfolgte schon 1954 durch Murray, Rodgers und Williams [53] und gründet sich auf die Sintergleichungen von Shuttleworth und Mackenzie [54]. Diese werden additiv um einen Term erweitert, der das plastische Fließen berücksichtigt:

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{HeißPress}} = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{Sinter}} + \frac{3p}{4\eta}(1-\rho)$$

Die relative Dichte ρ ist das Verhältnis von tatsächlicher zu theoretischer Dichte. Die entscheidende Größe hierbei ist die Viskosität η . Es zeigt sich, dass unter realistischen Bedingungen der Zusatzterm den Sinterterm deutlich übertrifft, so dass letzterer vernachlässigt werden kann.

Ist die Verdichtung soweit fortgeschritten, dass die Kontaktflächen zwischen den Körnern zu groß sind als dass der kritische Druck für plastisches Fließen überschritten werden kann, endet das Fließen. Die weitere Verdichtung geschieht deutlich

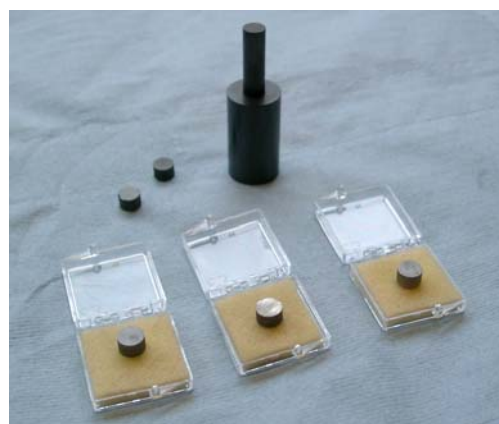
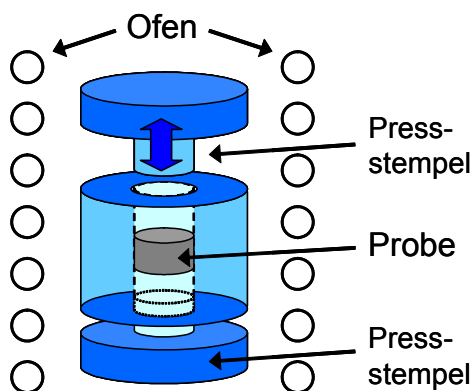


Abbildung 13: Schematische Darstellung (links) und Foto einer Pressmatrix mit Proben (rechts).

langsamer wieder über Diffusion.

Abbildung 13 zeigt das Prinzip der technischen Realisierung des Heißpressens. Eine festgelegte Pulvermenge wird in eine Graphit-Pressmatrix gefüllt und für eine bestimmte Zeitspanne unter mechanischem Druck bei einer wählbaren Temperatur gehalten. Dabei wird der Druck über eine hydraulische Presse axial aufgebracht. Durch Sinterprozesse entsteht ein Festkörper, dessen Dichte von den gewählten Pressbedingungen Druck p , Temperatur T und Zeitdauer Δt , aber auch vom jeweiligen Probenmaterial und dessen Körnung abhängt.

Im vorliegenden Fall nanostrukturierten Materials mussten zunächst geeignete Werte dieser Parameter gesucht werden, da in der Literatur keinerlei Hinweise auf eine vergleichbare Probenherstellung gefunden werden konnten. Durch Variation der Pressparameter und anschließende thermoelektrische Untersuchungen an den erhaltenen Presslingen wurde eine erste Annäherung an einen geeigneten Parametersatz erreicht.

Dabei sind Sintervorgänge in begrenztem Umfang erwünscht, um einen möglichst dichten Festkörper zu erhalten. Ein hoch poröser Pressling wäre einerseits von zu geringer Festigkeit, d.h. mechanisch instabil, zum anderen wiese er bei offener Porosität eine sehr große innere Oberfläche auf, deren Reaktivität die Langzeitstabilität seiner thermischen und elektrischen Eigenschaften einschränken kann.

Andererseits sollte auch nach dem Verdichten des Ausgangspulvers die Nanostrukturierung erhalten bleiben. Entscheidend hierbei ist die Wahl einer möglichst geringen Presstemperatur, um nicht durch Rekristallisation die angestrebte Eigenschaft der verstärkten Phononenstreuung zu verlieren.

Für alle untersuchten Proben einer Serie wurde der gleiche Arbeitsablauf bei der Konsolidierung eingehalten, um eine identische Presshistorie und somit die Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurde eine Glovebox zum Arbeiten in einer inerten Atmosphäre (N_2) verwendet. Dabei wurden die unter Hexan gehaltenen Pulver zunächst in der Schleuse der Glovebox unter reduzierter N_2 -Atmosphäre getrocknet und anschließend in der Glovebox in die Pressmatrix gefüllt. Diese Graphitmatrix ist passgenau gefertigt und verringert so die Gefahr der Kontamination mit dem Luftsauerstoff während des Transports und Einbaus in die Heißpresse. Vor dem eigentlichen Pressvorgang wird die Probenkammer evakuiert und 1 Stunde auf ca. 200 °C gehalten, um das Probenpulver vollständig zu trocknen.

5.2 Strukturelle Charakterisierung

Zur strukturellen Charakterisierung wurde vornehmlich die Röntgendiffraktometrie an Pulvern (XRD) zur Verfeinerung der Kristallstruktur, zur Phasenanalyse und zur Bestimmung der Gitterkonstanten eingesetzt. Daneben wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet. Hieraus konnten Informationen über die Gefügestruktur der untersuchten Proben und deren chemische Zusammensetzung gewonnen werden. Zusätzlich wurden einige Proben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XFA) auf ihre integrale Zusammensetzung untersucht. Eine Sonde zur lokal aufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten an Probenoberflächen (Seebeck-Mikrosonde – SMP) wurde selektiv zur Analyse etwaiger lokaler Unterschiede der elektronischen Struktur eingesetzt.

5.2.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Röntgendiffraktometrie wird das zu untersuchende Material mit monochromatischer Röntgenstrahlung beleuchtet. An kristalliner Materie ergibt sich für die an den Gitternetzebenen gestreute Strahlung aufgrund des Gangunterschiedes konstruktive Interferenz, d.h. eine beobachtbare Intensität, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta = \lambda$$

Hierbei ist d_{hkl} der Netzebenenabstand, hkl die Millerschen Indices der Netzebenen-schar, Θ der Bragg-Winkel (Glanzwinkel) und λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

Aus der Kenntnis der Wellenlänge und der Beobachtungswinkel für Interferenz der gestreuten Strahlung (Lagen der Maxima) lassen sich Aussagen über die Netzebenenabstände machen. Deren Verteilung über den gesamten beobachteten Winkelbereich ist ein „Fingerabdruck“ für die untersuchte Probe und lässt die Identifikation ihrer Kristallstruktur zu. Zu diesem Zweck wird die gemessene Intensitätsverteilung $I(2\Theta)$ mit der Referenzmessung der JCPDS-Datenbank des ICDD² verglichen. Es lassen sich Informationen über die in der Probe vorliegenden Phasen und ihre Gitterkonstanten erhalten (qualitative Phasenanalyse).

Zudem lässt die relative Intensität der Maxima Aussagen über die prozentualen Anteile der einzelnen Phasen in einer mehrphasigen Probe oder einem Pulvergemenge zu (quantitative Phasenanalyse). Hierzu wird mit Hilfe der Rietveld-

² Joint Committee on Powder Diffraction Standards des International Center for Diffraction Data

Verfeinerung [55] nicht nur die Lage der Maxima auf der Winkelskala, sondern auch ihre Höhe nach einem theoretischen Modell, dem die Annahme einer oder mehrerer bestimmter Strukturen zugrunde gelegt wird, iterativ angepasst, indem die Quadrate der Abweichungen zwischen den berechneten (Y_{cal}) und gemessenen (Y_{obs}) Intensitäten in Abhängigkeit des Beobachtungswinkels Θ minimiert werden und somit das gesamte gemessene Reflexprofil an das berechnete angepasst wird. Als Maß für die Güte dieser Anpassung dienen die Residual-Werte:

$$R_P = \frac{\sum ||Y_{\text{obs}}| - |Y_{\text{cal}}||}{\sum |Y_{\text{obs}}|} \quad R_{\text{WP}} = \sqrt{\frac{\sum w(|Y_{\text{obs}}| - |Y_{\text{cal}}|)^2}{\sum wY_{\text{obs}}^2}}$$

R_{WP} wird mit einem Gewichtungsfaktor w berechnet, der reziprok zur Standardabweichung des jeweiligen Reflexes definiert ist, und damit scharfe Maxima mit erhöhter Wichtung berücksichtigt.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden Röntgendiffraktogramme mit dem Pulver-Diffraktometer in Zweikreis-Goniometer-Geometrie D5000 der Fa. Siemens erstellt, wobei die charakteristische Kupferstrahlung $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ und $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ bzw. 1.5444 \AA) verwendet wurde. Die Cu-K_{β} -Linie ($\lambda = 1.3922 \text{ \AA}$) wurde mit Hilfe eines Graphit-Monochromators vor dem Zählrohr ausgeblendet. Alle Diffraktogramme wurden in einem Winkelbereich von 10 bis 80° in 2Θ mit einer Schrittweite von 0.02° aufgenommen. Hierbei betrug die Messzeit pro Winkelschritt 8 s .

Die so erfassten Rohdaten wurden mit zwei Computer-Programmen ausgewertet. Das Programm $\text{DIFFRAC}^{\text{plus}}$ EVA der Fa. Bruker Advanced X-Ray Solutions diente in Kombination mit der Datenbank JCPDS zur Bestimmung der in der Probe enthaltenen kristallographischen Phasen.

Bei bekannter Phasenkomposition konnten die quantitativen Anteile jeder Phase mit dem Programm $\text{DIFFRAC}^{\text{plus}}$ TOPAS der Fa. Bruker Advanced X-Ray Solutions aus den Diffraktogrammen ermittelt werden. Hierbei hat es sich als sinnvoll erwiesen, die Anpassungsparameter Gitterparameter, Skalierungsfaktor, Positionsparameter, Nullpunktverschiebung und Untergrundpolynom sukzessive freizugeben. Schließlich konnten die Residualwerte durch die geeignete Wahl der Profildfunktion verbessert werden. Das Reflexprofil ergibt sich als Faltung der spektralen Verteilungsfunktion der eingesetzten Strahlung mit der Instrumentenfunktion und den Beiträgen der Realstruktur der Probe und wird meist durch eine Voigt-Funktion (einer Faltung aus Lorentz- und Gauß-Funktion) dargestellt. Die Software lässt die Wahl zwischen

einem simplen Reflexprofil oder zwei verschiedenen Voigt-Funktionen zu. Die geeignete Wahl wurde nach der Güte der Anpassung entschieden.

5.2.2 Elektronenmikroskopie

Um die Mikrostruktur der Skutteruditproben zu untersuchen, reichen lichtmikroskopische Verfahren nicht aus, da die Korngrößen im Mikro- bzw. Nanometerbereich liegen. Aus diesem Grunde wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) Gemini-982 der Fa. LEO verwendet, um unter starker Vergrößerung Aufnahmen der Oberflächentopologie von Pulvern und gepressten Proben zu erhalten. Bei letzteren wurden sowohl polierte Oberflächen als auch Bruchflächen untersucht, da diese eine Analyse ungeschliffener, sauberer Körner gestatten.

Das verwendete REM verfügt über eine Schottky-Feldemissions-Kathode, die bereits bei geringen Beschleunigungsspannungen für den Elektronenstrahl einen relativ hohen elektrischen Strom abgibt. Dies hat den Vorteil, dass die Elektronen weniger tief in die Oberfläche des bestrahlten Probenkörpers eindringen als bei herkömmlichen Kathoden mit hoher Beschleunigungsspannung und somit die bildgebenden Sekundärelektronen (SE) aus oberflächennahen Schichten stammen. Sie geben deshalb die Oberflächentopologie besonders gut wieder. Es wurde mit Beschleunigungsspannungen von 3 - 5 kV gearbeitet. So konnte auch eine statische Aufladung der Probe, die die Schärfe des Bildes beeinträchtigen kann, weitgehend vermieden werden. Um die verbleibende Aufladung abzuleiten, wurden die Proben rückseitig mit leitfähiger Graphit-Klebefolie auf metallene Objektträger geklebt, die wiederum mit dem Justiertisch verschraubt wurden.

Da bei der energiedispersiven Röntgenanalyse die Atome des Probenmaterials zur Abgabe von Röntgenquanten aus der K- oder L-Schale angeregt werden müssen, sind für diese Untersuchung deutlich höhere Beschleunigungsspannungen von 15 kV und mehr notwendig, um schwerere Elemente wie Antimon und Tellur erfassen zu können.

Die verwendete Steuerungs- und Auswertesoftware INCA der Fa. Oxford Instruments gestattet Elementanalysen in Form von Punkt-, Linien- oder Flächen-Scans und ermöglicht somit die flexible Bestimmung von chemischen Zusammensetzungen. Um einer zeit- und temperaturabhängigen Drift der Detektoreigenschaften entgegenzuwirken, wird die INCA-Software in regelmäßigen Abständen mit Hilfe eines Cobalt-Reinststandards kalibriert.

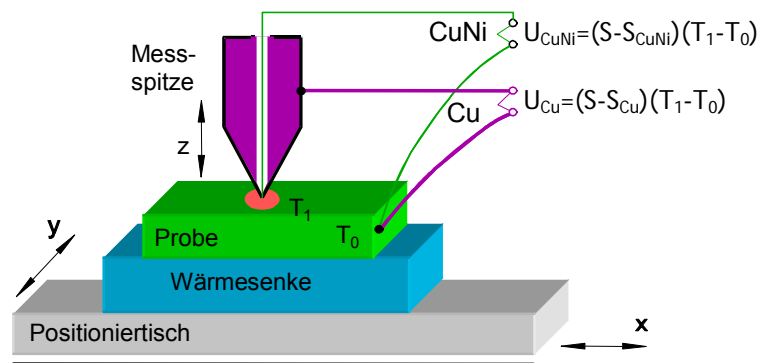


Abbildung 14: Messprinzip der Seebeck-Sonde (Seebeck-Micro-Probe SMP)

5.2.3 Seebeck-Oberflächen-Scan

Die Seebeck-Mikrothermosonde dient zur orts aufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten an der Oberfläche einer Probe bei Raumtemperatur (laterale Auflösung bzw. Informationstiefe 20-50 μm) [56, 57]. Ziel dabei ist es, lokale Unterschiede des Seebeck-Koeffizienten sichtbar zu machen. Diese können durch ortsabhängige Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung oder Dotierung, Körner oder Vorzugsrichtungen bei anisotropen Materialien in der kristallographischen Orientierung bedingt sein. Die abgebildeten Strukturen können mit anderen bildgebenden Methoden wie Licht- oder Rasterelektronenmikroskopie korreliert werden. Zudem können aber auch lokale Unterschiede der elektronischen Eigenschaften, vor allem geringe Dotierungsunterschiede, die mit einer EDX-Analyse nicht mehr aufgelöst werden können, Ursache solcher lokalen Schwankungen sein, die nur mit Hilfe von hoch auflösenden elementaranalytischen Methoden wie der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) zu detektieren sind.

Mittels einer statistischen Auswertung liefert der ortsabhängige Seebeck-Scan mit dem Mittelwert schmaler gemessener Verteilungen des Seebeck-Koeffizienten einen Richtwert für den integralen Seebeck-Koeffizienten bei Raumtemperatur. Mit diesem lassen sich die Werte integraler Messungen vergleichen. Auf diese Weise können methodische Fehler aufgedeckt und die Zuverlässigkeit der Messdaten erhöht werden.

Das Prinzip der SMP ist in Abbildung 14 dargestellt und beruht auf einer möglichst konzentrierten Temperaturerhöhung am Ort der geheizten Messspitze (T_1) gegenüber der restlichen Probe (T_0). Dies wird durch einen geringen Krümmungsradius der geheizten Spitze erreicht, was zu einer kleinen Kontaktfläche zur Probe führt. Die Probe ist mit einer Wärmesenke verbunden, um eine Temperaturdrift der Basistemperatur T_0 durch das Aufheizen bei Kontakt mit der Messspitze zu vermeiden. Über

die Kupfer- und Konstantan-Thermoelementleitungen werden dann, wie in Abbildung 14 dargestellt, die Spannungen U_1 und U_2 gemessen, aus denen sich der lokale Seebeck-Koeffizient des Probenmaterials errechnen lässt. Dabei werden Literaturwerte für die differentielle Thermospannung des Typ-T-Thermoelementpaares $S_{CuKo} = S_{Cu} - S_{Ko}$ und den Seebeck-Koeffizienten des Kupfers verwendet

$$S_{Probe} = \frac{U_{Cu}}{U_{Ko} - U_{Cu}} S_{CuKo} + S_{Cu}$$

Die am Institut für Werkstoff-Forschung entwickelte und gebaute Seebeck-Sonde erlaubt durch PC-kontrollierte Messungen und automatisch gesteuerte Präzisions-Positioniersysteme mit Schrittweiten im μm -Bereich umfangreiche Untersuchungen mit extrem hoher Messpunktanzahl [57, 58]. Die lokale Auflösung wird hauptsächlich durch die thermische Leitfähigkeit der untersuchten Probe begrenzt, die die Ausbreitung der Wärme-„Birne“ (des Informationsgebietes, in dem sich der Temperaturgradient konzentriert) von der Sondenspitze in die Tiefe des Probenmaterials bestimmt. Üblicherweise wurden Raster mit Schrittweiten von $50 \mu\text{m}$ gewählt.

5.3 Thermoelektrische Evaluierung

Die Beurteilung der Effizienz eines Materials oder Festkörpers kann entsprechend den Kriterien der Anwendung nach verschiedenen seiner Eigenschaften (z.B. mechanische, optische oder magnetische) geschehen. Bei den hier untersuchten Materialien sind vor allem die thermischen, elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von besonderem Interesse, die bei Halbleitern nicht voneinander unabhängig sind. Die gezielte Beeinflussung einer dieser Eigenschaften eines Materials hat zwangsläufig ebenfalls Auswirkungen auf seine weiteren Eigenschaften. Die Beurteilung der hergestellten Materialien bezüglich ihrer Verwendbarkeit in thermoelektrischen Funktionselementen erfordert daher neben der strukturellen Charakterisierung auch die Bestimmung ihrer thermoelektrischen Eigenschaften. Zu diesem Zweck wurden an allen Proben Messungen der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sowie des Seebeck-Koeffizienten durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit der Messgrößen geben weiteren Aufschluss über Eigenschaften wie Energiebandlücke oder Beitrag der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger zum Ladungstransport bei Mischleitung.

Die meisten in dieser Arbeit verwendeten Messanlagen zur thermoelektrischen Charakterisierung sind Eigenentwicklungen und wurden z.T. im Rahmen dieser

Arbeit aufgebaut und qualifiziert, da die speziellen Anforderungen an die Probengeometrie und den erfassbaren Temperaturbereich von kommerziell verfügbaren Anlagen nicht erfüllt wurden. Alle Anlagen sind PC-gestützt bezüglich der Ansteuerung ihrer Einzelkomponenten, der Messdatenerfassung und ihrer Auswertung, um eine hohe Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten und Fehler insbesondere bei der Datenaufzeichnung und -weiterverarbeitung zu vermeiden. Zusätzlich zu den berechneten Messgrößen werden sämtliche Rohdaten aufgezeichnet, was eine Verifizierung der errechneten Daten oder eine Neuberechnung im Falle eines erkannten systematischen Fehlers auch zu einem späteren Zeitpunkt erlaubt.

Im Wesentlichen fand die Anlage zur kombinierten thermoelektrischen Messung CTEM (Combined ThermoElectric Measurement) Verwendung, die eine simultane Messung von σ , κ , S und Z_H in einem Temperaturdurchgang erlaubt und im Rahmen dieser Arbeit fertig gestellt wurde. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Anhang.

Diese Art der Messung bietet eine Reihe von Vorteilen:

- Im Entwicklungsstadium unterliegen bestimmte Materialien temperaturabhängigen Veränderungen ihrer Eigenschaften aufgrund von Phasenübergängen, chemischen Reaktionen, Kornwachstum, Ausheilung von Gitterstörungen oder langsam ablaufenden Lösungsvorgängen von dotierenden Komponenten im Festkörper. Die separate Bestimmung der Messgrößen in aufeinander folgenden Temperaturdurchläufen kann in diesen Fällen trotz der Verwendung desselben Probenkörpers die Messung an physikalisch oder chemisch unterschiedlichen Materialien bedeuten. Aus diesem Grunde empfiehlt sich eine kombinierte Messung, die nur einen einzigen Temperaturzyklus erfordert, so dass sich etwaige Veränderungen auf alle Messgrößen gleichzeitig auswirken, wodurch eine Über- oder Unterschätzung der thermoelektrischen Effektivität verhindert werden kann.
- Verschiedene, aus demselben Ausgangspulver konsolidierte Festkörper können Unterschiede in ihrer Dichte oder Zusammensetzung aufweisen, die auf geringfügige Druck- oder Temperaturunterschiede während der Konsolidierung oder unterschiedliche Reaktionsstadien bei Wechselwirkung des Probenmaterials mit der Atmosphäre zurückzuführen sein können. Die Untersuchung aller Messgrößen an demselben Probenkörper umgeht solche methodischen Unsicherheiten.

- Nicht zuletzt erfordert ein mehrfacher Temperaturzyklus einen gesteigerten Aufwand von Messzeit und Ressourcen für den Probenein- und -ausbau, der durch die kombinierte Messung auf ein Minimum reduziert werden kann.

Da die für die CTEM verwendeten Probenhalter eine bestimmte Probengeometrie erforderlich machen (zylindrische Proben mit 5-10 mm Durchmesser und 2-10 mm Dicke; dies entspricht einem Volumen von 0.1 bis 0.5 cm³), ist eine Mindestmenge an Ausgangspulver pro Probe erforderlich. Pulver, die nicht in dieser Menge präpariert werden konnten, wurden zu sehr flachen Tabletten (0.5 bis 1 mm Dicke) mit größerem Durchmesser (12.7 mm; dies entspricht einem Volumen von 0.06 bis 0.12 cm³) gepresst und in anderen Messanlagen charakterisiert. Für diese Messungen wurde ein Pressling in mehrere für die jeweilige Messanlage geeignete Teile zersägt, um auch hier Messungen am möglichst gleichen Material sicherzustellen.

5.3.1 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit lässt sich einerseits direkt messen (CTEM) und andererseits aus der thermischen Diffusivität D_{th} unter Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ des untersuchten Materials errechnen:

$$\kappa = D_{th} \cdot c_p \cdot \rho.$$

Thermische Diffusivität

Die thermische Diffusivität wurde mit der Laser-Flash-Methode gemessen (Netzsch LFA 427). Hierbei wird die Stirnseite einer zylinderförmigen Probe mit einem kurzen Laserpuls (0.3 bis 1.2 ms Dauer und 270 bis 560 V Blitzlampenspannung) erhitzt und die Wärmeausbreitung durch die Probe mit Hilfe eines Infrarot-Detektors auf der gegenüberliegenden Stirnseite erfasst. Geeignete Parameterwerte für die Dauer und Spannung des Laserpulses sowie für die Verstärkung des Messsignals und die Messdauer sind abhängig von Probendicke und –material sowie der Emissivität der Probenoberfläche. Um den Zeitverlauf dieser Entwicklung modellieren zu können, setzt man ein eindimensionales Modell der Wärmeausbreitung an, wobei Effekten wie Basislinien-Drift, endlicher Laserpulsbreite und Wärmeverlust durch Strahlung bzw. über den Probenträger durch geeignete Korrekturfunktionen Rechnung getragen wird. Hieraus können Zeitkonstanten wie z.B. die Halbwertzeit $t_{1/2}$ ermittelt werden, nach der die Temperaturentwicklung die Hälfte ihrer Maximalhöhe erreicht hat.

Aus der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\kappa \cdot \frac{dT}{dx} \right)$$

kann dann nach [59] ein Zusammenhang mit der thermischen Diffusivität hergeleitet werden:

$$D_{th} = a_{1/2} \cdot \frac{L^2}{t_{1/2}}$$

Die Konstante $a_{1/2} = 0.1388$ ist speziell für $t_{1/2}$ numerisch berechnet, kann aber auch für andere Zeitkonstanten kalkuliert werden.

Wärmekapazität

Zur Messung der Wärmekapazität bzw. der spezifischen Wärme muss die Wärmemenge bestimmt werden, die notwendig ist, um eine bestimmte Menge der untersuchten Substanz um einen bestimmten Temperaturbetrag zu erwärmen. Das messtechnische Problem hierbei erwächst aus der Tatsache, dass Wärme nur dann gemessen werden kann, wenn sie „fließt“, d.h. wenn sie ausgetauscht wird. Dies kann auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

- Durch Wärmeleitung im Festkörper
- Über Konvektion eines die Probe umströmenden Gases
- Durch Strahlung an den Oberflächen des Probenkörpers und der Umgebung

Die Bestimmung der Wärmemenge über den Wärmestrom und der damit verbundenen Temperaturdifferenz bezeichnet man als Wärmestromkalorimetrie. Dieses Messprinzip ist gegen thermische Nebenschlüsse, d.h. Wärmeströme zwischen Probe und Umgebung, die nicht vom Messfühler erfasst werden, besonders empfindlich. Minimiert werden solche Fehler dadurch, dass die Probenumgebung auf der gleichen Temperatur gehalten wird wie die Probe selbst. Dies wird in adiabatischen Kalorimetern realisiert, die zwar hochgenaue Ergebnisse liefern, jedoch apparativ außerordentlich aufwendig und im Messbetrieb zeitintensiv sind.

Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde als eine weniger aufwendige Methodik die differentielle Wärmestromkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry – DSC) gewählt und eine Netzsch DSC 404 verwendet. Das zugrunde liegende Prinzip besteht darin, in einem geometrisch symmetrischen Probenhalter bei Aufheizung der Umgebung mit konstanter Heizrate die Differenz des Wärmestroms

zu einem leeren Referenztiegel einerseits und zu einem mit Probenmaterial gefüllten Tiegel andererseits zu messen. Der Vergleich mit einem Standardmaterial mit bekannter Wärmekapazität (in diesem Falle Saphir) erlaubt die Kalkulation der Wärmekapazität des Probenmaterials.

Durch die Symmetrie zwischen Proben- und Referenztiegel kann davon ausgegangen werden, dass sich Umgebungseinflüsse, beispielsweise thermische Nebenschlüsse, auf beide Seiten gleichartig auswirken und somit bei der Differenzbildung, die der Messung zugrunde liegt, eliminiert werden.

Die DSC-Messung erfolgt in drei Temperaturdurchläufen, wobei im ersten beide Messtiegel leer bleiben (Nulllinien-Bestimmung), im zweiten eine Seite mit einer Standardprobe nahezu gleicher Wärmekapazität wie die der zu untersuchenden Probe gefüllt ist, und schließlich für den dritten Durchlauf dieser Standard gegen die eigentliche Probe ausgetauscht wird. Eine zwingende Voraussetzung für die Genauigkeit der Messung sind identische Verhältnisse des thermischen Widerstandes auf dem Pfad des Wärmeflusses in allen drei Fällen. Dies betrifft die exakte Positionierung der Probentiegel und die Wärmewiderstände zwischen Probenhalter und Tiegel einerseits sowie zwischen Tiegel und Probe andererseits. Hieraus resultiert eine vom Hersteller angegebene Messunsicherheit von 2.5%. Erfahrungen im Umgang mit der Apparatur zeigen jedoch, dass für eine zuverlässige Messung eine größere Anzahl von Einzelmessungen erforderlich ist, wobei zu erwarten ist, dass sich Abweichungen statistisch herausmitteln.

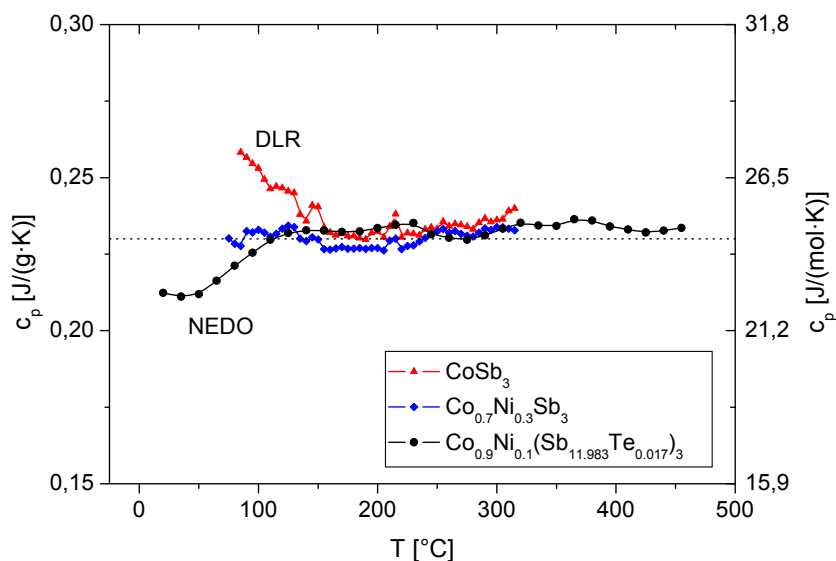


Abbildung 15: Wärmekapazität verschiedener Skutteruditproben. Beispielhafter Vergleich von Messungen im DLR und am NEDO-Center, Cardiff. Die gestrichelte Linie entspricht dem theoretischen Wert von 0.23 J/gK.

Thermische Leitfähigkeit

Die theoretische Wärmekapazität bei konstantem Volumen nach dem Debye-Gesetz beträgt für CoSb_3 $c_V = 0.23 \text{ J/g}\cdot\text{K} = \text{konst.}$ oberhalb der Debye-Temperatur (Dulong-Petit-Gesetz). Da diese für CoSb_3 -Skutterudite bei $34 \text{ }^\circ\text{C}$ [4] liegt, wurde unter Vernachlässigung des Adiabaterms zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit unabhängig von der Probenzusammensetzung oberhalb von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ein konstantes c_P von $0.23 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ verwendet. Gerechtfertigt wird dieses Vorgehen zum einen durch die Tatsache, dass die spezifische Wärme eine Materialgröße ist, die im Festkörper durch die Molmassen der beteiligten Elemente festgelegt ist; somit ist eine nennenswerte Variation durch den teilweisen Austausch von Co- oder Sb-Atomen durch ähnlich schwere Elemente wie Nickel und Tellur nicht zu erwarten.

Zum anderen konnten diese Annahmen experimentell bestätigt werden. So wurden an einer Reihe von Skutteruditproben mit leicht unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung wiederholte c_P -Messungen durchgeführt, um die messtechnisch bedingten Abweichungen zwischen den Einzelmessungen zu kompensieren. Abbildung 15 zeigt beispielhaft drei Messkurven an Proben unterschiedlicher Zusammensetzung. Diese bestätigten einen nahezu konstanten Wert von 0.23 J/gK im Temperaturbereich von ca. 100 bis $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Wie erwartet zeigte der Zusatz von Nickel und Tellur keine Auswirkung auf die c_P -Werte. Der leicht erhöhte Verlauf der Messkurve des DLR für CoSb_3 um $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ist auf Verdampfung von Feuchtigkeit aus dem Probenpulver zurückzuführen. Da die DSC 404 keine Kühleinrichtung besitzt, sind erst ab ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ verwertbare Messdaten zu erhalten, nachdem sich eine stationäre Temperaturdifferenz am Probenhalter eingestellt hat.

5.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit einer Probe erhält man über die Bestimmung ihres ohmschen Widerstandes unter Berücksichtigung der Proben- und Messgeometrie. Hierzu wird ein Strom bekannter Stärke I durch den Probenkörper geleitet und der entsprechende Spannungsabfall ΔU gemessen. Unter der Voraussetzung, dass die Widerstände der Strom führenden Kontaktleitungen und der Kontakte gegenüber dem Probenwiderstand selbst vernachlässigbar gering sind, kann diese Messung in einer Zwei-Punkt-Anordnung geschehen, bei der die Stromzuleitungen auch gleichzeitig als Messleitungen dienen.

Ein gutes thermoelektrisches Material zeichnet sich jedoch durch eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit, bzw. einen geringen ohmschen Widerstand aus. Aus

diesem Grunde wurde für die vorliegenden Untersuchungen ausschließlich eine Vier-Punkt-Methode angewendet, die eine praktisch stromlose Spannungsmessung zulässt, und somit Leitungs- und Kontaktwiderstände weitestgehend eliminiert. Um störende Effekte durch ein Aufheizen der Probe während der Messung aufgrund von Joule'scher Wärme zu unterdrücken, werden Stromstärken im mA-Bereich eingesetzt.

Bei Verwendung eines konstanten Gleichstromes für diese Messung würde sich bei der Untersuchung an thermoelektrischen Materialien aufgrund des Peltier-Effektes auch ein Wärmetransport zwischen den Stromversorgungskontakten und damit ein Temperaturunterschied einstellen. Die hieraus resultierende elektrische Spannung aufgrund des Seebeck-Effektes addiert sich zum ohmschen Spannungsabfall und führt zur Messung eines größeren scheinbaren Widerstandes. Die Verwendung von Wechselstrom vermeidet diesen Einfluss bereits bei geringer Frequenz, da thermische Gradienten i.a. weitaus langsamer relaxieren als elektrische. Zudem werden durch niedrige Frequenzen induktive oder kapazitive Störungen vermieden.

Die zu berücksichtigende Geometrie bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit hängt im Wesentlichen von der Anordnung der Kontakte für die Stromzuführung ab. Zwei Arten der Kontaktierung wurden für diese Arbeit angewendet. Für die erste werden zwei parallele Stirnseiten des zylindrischen oder quaderförmigen Probenkörpers vollflächig kontaktiert, was die Ausbildung eines homogenen elektrischen Feldes im Festkörperinneren gewährleistet, sodass in die Auswertung lediglich die stromdurchsetzte Querschnittsfläche A und der Abstand l der Kontakte für die Spannungsmessung eingehen:

$$\sigma = \frac{l}{A} \frac{1}{R}$$

wobei $R=U/I$ der gemessene ohmsche Widerstand ist.

Für die zweite Messvariante kommen vier äquidistante Messspitzen zum Einsatz, die

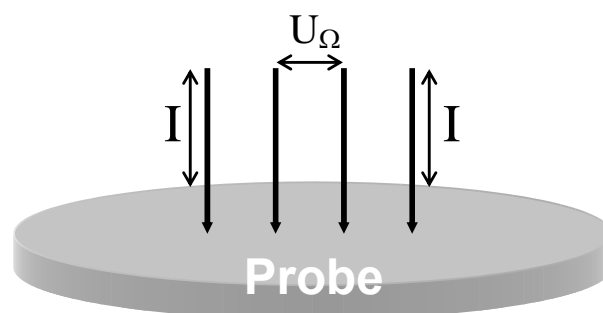


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Kontaktanordnung bei der 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung (inline-Geometrie).

in einer Reihe auf eine Basisfläche einer Probe aufgedrückt werden. Während die äußeren Spitzen als Stromzuführungen dienen, geschieht die Spannungsmessung über die inneren beiden (siehe Abbildung 16). Die nahezu punktförmigen Kontakte bewirken die Ausbildung gekrümmter elektrischer Feldlinien. Ist die Ausdehnung des Probenkörpers in der Ebene der Kontakte sehr groß gegenüber dem Abstand der verwendeten Messspitzen s , bleibt der Einfluss von Randeffekten vernachlässigbar gering. Dies gilt, falls der Probendurchmesser $D > 10 \cdot s$ und die Probendicke $d > 5 \cdot s$. Für kleinere Proben müssen diese Randeffekte durch Korrekturfaktoren berücksichtigt werden:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{I}{U_{\Omega}} \cdot s \cdot K_D \cdot K_V$$

Der Korrekturfaktor hinsichtlich der Dicke K_V wird als sog. Valdes-Faktor bezeichnet [60] und berechnet sich nach

$$K_V = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(d/s)^2} + 4n^2}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{(d/s)^2} + 4n^2}} \right)$$

während der Durchmesserkorrekturfaktor K_D tabelliert im Anhang zu finden ist. Die entsprechenden Werte wurden auf den tatsächlichen Probendurchmesser interpoliert.

5.3.3 Seebeck-Koeffizient

Neben der Verwendung der CTEM wurde der Seebeck-Koeffizient an ausgewählten Proben in zwei weiteren Messanlagen untersucht, um einen größeren Temperaturbereich für die Messungen abdecken zu können und um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen (siehe dazu Kapitel 9.3). Diese beiden Messanlagen kommen ohne eine Lotkontaktierung der Probe aus und lassen dadurch die Separation des Einflusses dieser Kontaktierungsart auf die Messung zu.

Allen Anlagen ist gemein, dass sie dem zu untersuchenden Probenkörper einen Temperaturunterschied $\Delta T = T_2 - T_1$ aufprägen, die Temperaturen T_1 und T_2 an beiden Probenenden mit Hilfe von gleichartigen Temperatursensoren bestimmen und zugleich die entstehenden Thermospannungen U_1 und U_2 über der Probe mit den jeweils gleichartigen Schenkeln der Thermoelemente messen. Da für die beiden Spannungskreise gilt

$$U_{1,2} = (S_{1,2} - S_{\text{Probe}}) \Delta T$$

lässt sich der Seebeck-Koeffizient des Probenmaterials bestimmen nach

$$S_{\text{Probe}} = \frac{U_2}{U_2 - U_1} \underbrace{(S_2 - S_1)}_{S_{12}} + S_1$$

S_1 und S_2 sind die Seebeck-Koeffizienten der Thermoelementleitungen. Der Differenzwert S_{12} ist für alle gebräuchlichen Thermoelementpaarungen tabelliert und standardisiert.

Für den mittleren Temperaturbereich zwischen 25 und 500 °C wurde ein Versuchsaufbau verwendet, der in einer temperaturstabilisierten Umgebung der Probe verschiedene Temperaturunterschiede aufprägt und aus der Änderung der entsprechenden Thermospannungen in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz den Seebeck-Koeffizienten bestimmt. Diese Messmethode ist aufgrund der Temperaturstabilisierung zeitintensiv, hat jedoch den Vorteil, dass konstante offset-Spannungen eliminiert werden. Möglich wird dies durch die Relativmessung bei mindestens zwei unterschiedlichen Temperaturgradienten pro Messpunkt. In die Auswertung geht dann nur das Verhältnis der Änderung der Thermospannungen ein:

$$S_{\text{Probe}} = \frac{S_{12}}{\frac{dU_2}{dU_1} - 1} + S_1$$

Alternativ steht die dynamische Hochtemperatur-Seebeck/Leitfähigkeitsmessung (HT-S- σ) im Temperaturbereich von ca. 100 bis 800 °C zur Verfügung. Die Messung wird hier unter nicht-stationären Bedingungen durchgeführt und ist damit schneller, unterliegt jedoch evtl. dem störenden Einfluss von offset-Spannungen. Bei dieser dynamischen Variante wird die Probe in ihrer Halterung zu Beginn bis zur maximalen Messtemperatur aufgeheizt. Bei der anschließenden passiven Abkühlung auf Raumtemperatur werden wiederholte Messungen der Thermospannungen über die beiden Thermoelemente durchgeführt. Durch eine einseitige mechanische Verbindung des Probenhalters zu einer Wärmesenke wird während der Relaxation ein Wärmestrom über die Probe und somit ein Temperaturdifferenz ΔT erzeugt, der nicht gezielt variiert werden kann.

5.3.4 Hall-Koeffizient

Für die Messung des Hall-Koeffizienten zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit stand eine Anlage mit einem zugänglichen Temperaturbereich zwischen 12 und 350 K zur Verfügung. Der zugehörige Elektromagnet in einer Helmholtz-Anordnung erzeugt Feldstärken zwischen -0.9 und +0.9 T. Die verwendete Messgeometrie sowie ein Foto des Messkopfes sind in Abbildung 17 dargestellt.

Die Verbindungslinie zwischen den Kontakten eines Kontaktpaares für die Messung der Hall-Spannung sollte senkrecht zum elektrischen Strom stehen. Da dies nicht ideal zu realisieren ist, überlagert sich der Hallspannung ein ohmscher Spannungsabfall, der proportional zum Kontaktversatz ist. Um diesen zu eliminieren, werden vier Kontaktstellen verwendet, die über Potentiometer so miteinander verschaltet sind, dass durch Variation des Potentiometerabgriffs die Kontakte „virtuell“ elektrisch gegeneinander verschoben werden können (Abbildung 18). Dadurch wird eine Korrektur des bei der Probenkontaktierung unvermeidbaren Kontaktversatzes nach dem Einbau der Probe in die Messanlage möglich. Bei Verwendung konstanter Zwischenwiderstände ist eine sehr feine Einstellung möglich. Die parallel geschalteten Widerstände sollten mindestens 2-3 Größenordnungen über dem Probenwiderstand liegen, damit die Genauigkeit der Messung nicht beeinträchtigt wird. Details zur Kontaktierung sind in Abschnitt 5.3.5 beschrieben.

Da die Hall-Spannungen bei hoch dotierten Halbleitern sehr kleine Werte annehmen, wird zur Messung ein phasensensitiver Lock-In-Verstärker verwendet. Für den Messstrom wird eine geringe Frequenz von 19.3 Hz gewählt, um induktive und kapazitive Störungen der Messung zu vermeiden. Die Frequenz ist teilerfremd zur Netzfrequenz, um Störungen über die Netzanschlüsse zu unterdrücken.

Über die Kontakte 3 und 4 bzw. 5 und 6 (siehe Abbildung 18) wird die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Probe in 4-Punkt-Anordnung möglich. Die redundante Messung hilft, Messfehler, z.B. durch unzureichende Kontaktqualität, zu erkennen. Über die Kontakte 3 und 5 bzw. 4 und 6 wird die Hall-Spannung gemessen. Da diese Kontakte nicht unmittelbar auf dem Rand der Probe sitzen, wird der tatsächliche Abstand $h = \overline{35}$ bzw. $h = \overline{46}$ zwischen ihnen bei der Berechnung des Hall-Koeffizienten berücksichtigt

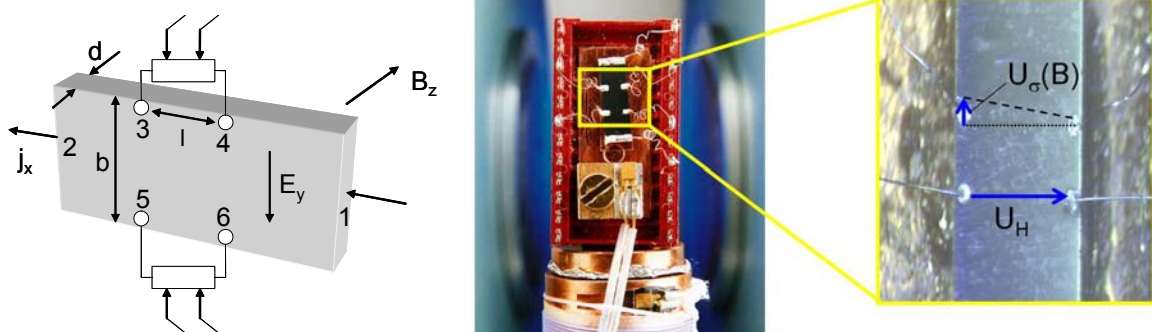


Abbildung 17: Quaderförmige Probe zur Messung des Hall-Koeffizienten. Links: Kontaktierungsschema und Probengeometrie; Mitte: Foto einer montierten und kontaktierten Probe; Rechts: Laser geschweißte elektrische Kontakte.

$$R_H = \frac{U_H}{B_z I_x} \frac{b \cdot d}{h}$$

Die Abstände der Kontakte h und l wurden mit einem Messmikroskop zwischen den Kontaktmittelpunkten der angeschweißten Pt-Drähte bestimmt.

Auch hier kann aus etwaigen Abweichungen zwischen den Messungen

über die beiden Kontaktpaare auf Fehler bei der Messung geschlossen werden.

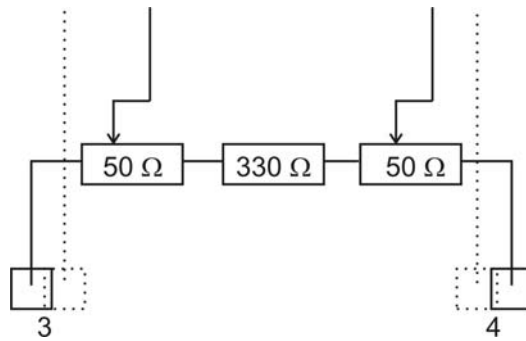


Abbildung 18: Beschaltung der Hallkontakte über Potentiometer zur virtuellen Lagekorrektur.

5.3.5 Probenkontaktierung

In den meisten verwendeten Messanlagen wurden die notwendigen thermischen und elektrischen Kontakte zur Probe als Druckkontakte, d.h. durch eine Andruckkraft auf die Messspitzen oder Heizbacken, realisiert. Für die CTEM- und die Hall-Anlage waren jedoch besondere Kontaktierungsverfahren notwendig.

CTEM-Anlage

Für die Messungen in der CTEM-Anlage werden üblicherweise zylinderförmige Proben verwendet, deren planparallele Stirnflächen an die Cu-Blöcke des Probenhalters angelötet werden, welche die Wärmereservoirs und gleichzeitig die elektrischen Kontakte darstellen (siehe Abbildung 19). Ein guter elektrischer und thermischer Kontakt über die gesamte Stirnfläche ist erforderlich, um die Kontaktwiderstände so gering wie möglich zu halten und somit eine zuverlässige Messung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit der Probe zu sichern. Verwirklicht werden kann dies mittels eutektischer Au-Ga- oder In-Ga-Lote, die niedrige Schmelzpunkte (36 bzw. 15 °C) besitzen, sodass auf diesem Wege keinerlei erwärmungsbedingte Veränderungen des Probenmaterials (Diffusion, Reaktionen, thermisch induzierte innere Spannungen) verursacht werden können. Beide Lote weisen eine sehr große Oberflächenspannung auf, die das Risiko einer Infiltration poröser Proben oder eine Interkolation in schichtartig aufgebaute Einkristalle vermindert.

Eine besondere Herausforderung für die Messung in der CTEM-Anlage stellten die Skutterudit-Proben geringer Dichte dar. Diese Proben ließen sich nicht mit Au-Ga- oder In-Ga-Lot kontaktieren, da das Lot die Oberflächen der Presslinge nicht benetzte. Ein Verstreichen oder Verreiben des Lotes auf der Probenoberfläche führte lediglich zu einem pulverigen Abrieb des Probenmaterials. Tests mit handelsübli-

chem Elektroniklot verliefen ebenfalls negativ. Durch die Verwendung von Leitsilber (eine Suspension von Silberpulver in organischem Lösungsmittel) konnte zwar eine Oberflächenbenetzung erzwungen werden, jedoch war der Kontaktwiderstand ungewöhnlich groß im Vergleich zum Widerstand der Probe. Dies ist vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass das organische Lösungsmittel nicht vollständig aus der Kontaktfläche zwischen Probe und Cu-Block verdampfen konnte, da die plan-parallelen Flächen von Probe und Cu-Blöcken einen passgenauen Abschluss bildeten, sodass das Antrocknen des äußeren Ringes der Ag-Leitpaste als Diffusionsbarriere für das Lösungsmittel fungierte.

Um dennoch eine Kontaktierung zu ermöglichen, welche die Messwerte nur wenig und in reproduzierbarer Weise beeinflusste, wurden die Stirnflächen der zylinderförmigen Proben zunächst im Vakuum durch Ionenbeschuss geätzt und unmittelbar danach ohne zwischenzeitlichen Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre mit einer 4 μm dicken Pt-Schicht besputtert. Als Resultat wiesen die Proben metallisch matte Oberflächen auf, welche die Poren z.T. verschlossen und eine Benetzung mit Au-Ga-Lot ermöglichten.

Diese Lotkontakte bewirkten zumeist eine gute thermische Kontaktierung, beeinflussten jedoch die elektrische Leitfähigkeitsmessung durch ihren Kontaktwiderstand. Um dem zu begegnen, wurden für die Potential-Messung feine Sondendrähte auf die Mantelfläche der Probe nahe den Stirnflächen angebracht (Abbildung 20 links). Dies konnte am einfachsten und zuverlässigsten mit Hilfe einer Mikro-Puls-Laserschweißanlage durchgeführt werden. Das eingesetzte Gerät SWP 5002 der Firma Baasel Lasertech (jetzt Rofin-Baasel) verfügt über einen blitzlampengepumpten gepulsten Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, der auf die Schweißstelle fokussiert wird. Die in das Werkstück eingekoppelte Leistung wird

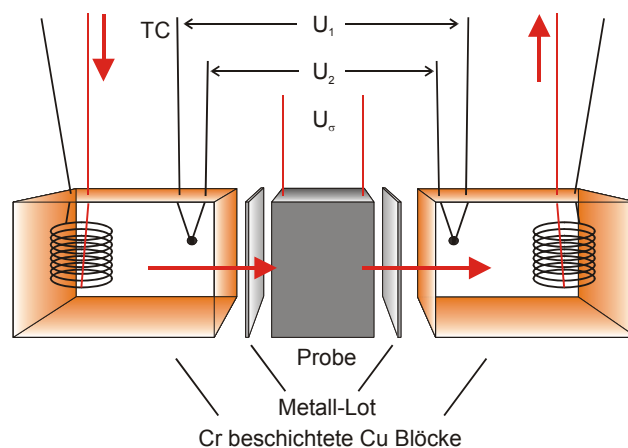


Abbildung 19: Kontaktierungsschema der CTEM. Die Kupferblöcke enthalten je ein Thermoelement (TC) und eine Widerstandsheizung.

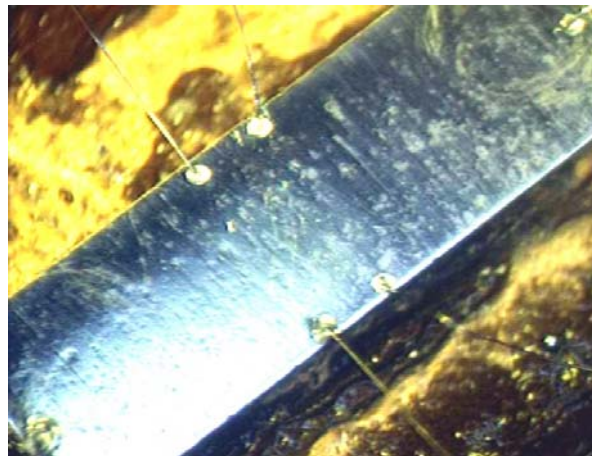
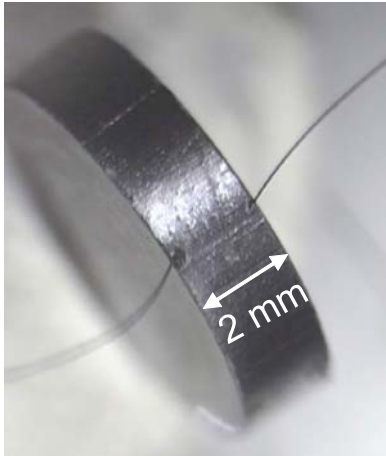


Abbildung 20: Skutteruditprobe mit laser-geschweißten Kontakten für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in der CTEM-Anlage (links) und für die Hallmessung (rechts; 4 Potentialsonden in der Mitte). Oben rechts und unten links sind die Stromkontakte zu sehen.

durch die Pumpspannung U_P , die Pulsdauer Δt_P sowie die Fokusweite an die jeweiligen Geometrien und Materialien angepasst. Von der Möglichkeit, die voreingestellte Rechteck-Pulsform zu variieren, wurde in dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht.

Um eine Dotierung des Probenmaterials mit dem Drahtmaterial beim Anschweißen der Sondendrähte zu vermeiden, wurden an die verwendeten Kupferleitungen kurze Stücke von Platindrähten (ca. 2 mm lang, 50 μm Durchmesser) angeschweißt, die in Kontakt mit der Probe gebracht wurden. Als geeignete Schweiß-Parameter für diese Verbindung erwiesen sich folgende Werte:

Pt (50 μm \emptyset) an Cu (50 μm \emptyset): $U_P = 205 \text{ V}$; $\Delta t_P = 1.1 \text{ ms}$; Fokus: 2

Pt (50 μm \emptyset) an CoSb_3 -Proben: $U_P = 190 \text{ V}$; $\Delta t_P = 1.0 \text{ ms}$; Fokus: 0

Hall-Anlage

Die Technik des Laserschweißens wurde auch zur Kontaktierung der Proben für die Hall-Messung verwendet. Hier wurden sowohl für die Potentialsonden als auch für die Stromzuführungen Platindrähte von 50 μm Durchmesser gewählt, die an der Probe laser-kontaktiert und mit den Anschlussfahnen des Probenhalters verlötet wurden. Dabei wurde handelsübliches Lötzinn verwendet, dessen Schmelzpunkt keine Einschränkung für den Messbereich darstellt, da die Hall-Messung bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wird. Für das Laserschweißen wurden folgende Parameter als geeignet ermittelt:

Spannung $U_P = 240 \text{ V}$

Pulsdauer $\Delta t_P = 0.6 \text{ ms}$

Fokus: 0

Pulsform: Standard (Rechteck)

Die Geometrie der Stromkontakte wurde in drei Varianten ausgeführt:

- Kontaktierung der Probenenden über die gesamte Breite durch einen darüber gelegten und punktuell mit dem Laser angeschweißten Draht
- Stromkontakte in je drei Punkten mit separat geführten Leitungen
- Einpunkt-Stromkontakte (siehe Abbildung 20 rechts)

Die Spannungskontaktpunkte wurden bei allen Proben nach der in Kapitel 5.3.4 beschriebenen Geometrie möglichst weit entfernt von den Stromeintrittspunkten der Probe angebracht, um eine möglichst homogene Feldlinienverteilung am Ort der Potentialsonden zu gewährleisten.

6 Ergebnisse

6.1 Mikrostrukturanalyse und Pressparametervariation

Die Untersuchung der Mikrostruktur der Ausgangspulver und einiger ausgewählter gepresster Proben mit der Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sollte Auskunft über die nach dem Heißpressen verbliebene Nanostrukturierung und den Sinterfortschritt geben. Abbildung 21 zeigt TEM-Aufnahmen an Pulver vor der Verdichtung und an einer gemörserten Probe, die bei 400 °C gepresst worden war. Das Pulver besteht aus nadelförmigen separaten Strukturen mit einem Durchmesser von 30 bis 40 nm, die nach einer Ultraschallbehandlung und Suspension in Ethanol in deutlich kleinere Partikel zerfallen (Abbildung 21 Mitte). Die gepresste Probe weist weiterhin die Nanostrukturierung auf, jedoch ist bereits eine Verbindung der Nadeln zu größeren Bündeln zu erkennen.

Für die REM-Untersuchung an gepressten Proben wurden diese zerbrochen, um an den Bruchflächen die Mikrostruktur zu untersuchen, ohne sie durch Schleif- und Poliervorgänge zu verändern. Die erhaltenen Aufnahmen zweier bei verschiedenen Temperaturen verdichteter Proben sind in Abbildung 22 und Abbildung 23 mit unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt und zeigen eine breite Verteilung der Korngrößen vom Submikrometerbereich bis hin zu wenigen Mikrometern. Während an der bei 400 °C gepressten Probe noch klar voneinander separierte Körner gefunden wurden, sind in der bei 600 °C gepressten Probe bereits ausgeprägte Versinterungen dieser Körner zu beobachten.

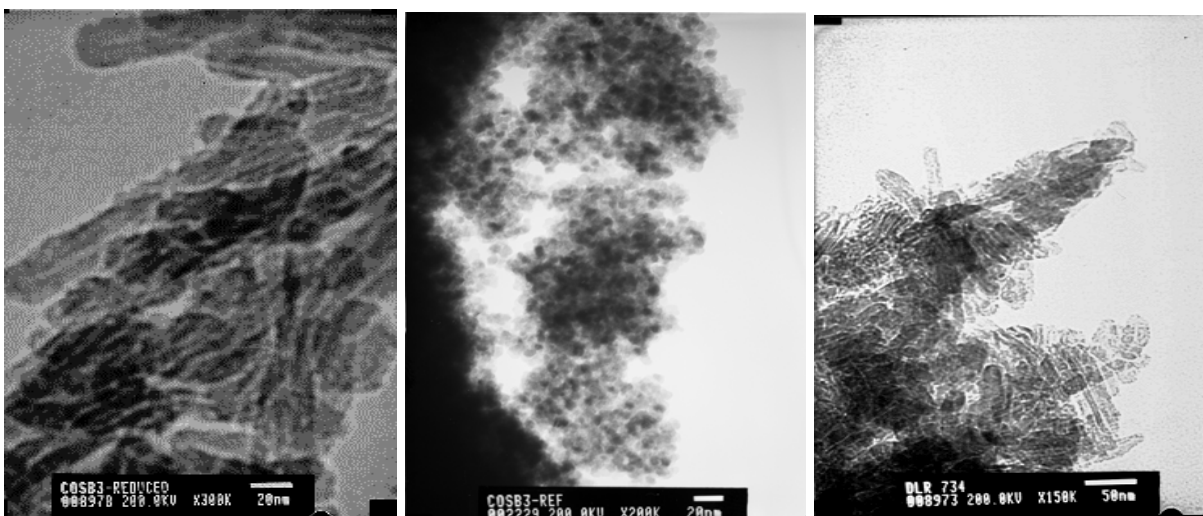


Abbildung 21: TEM-Aufnahmen an CoSb_3 -Pulver (links: nach dem Reduktionsschritt, Mitte: nach Ultraschallbehandlung) und an einer bei 400 °C gepressten Probe (rechts). Erstellt an der KTH.

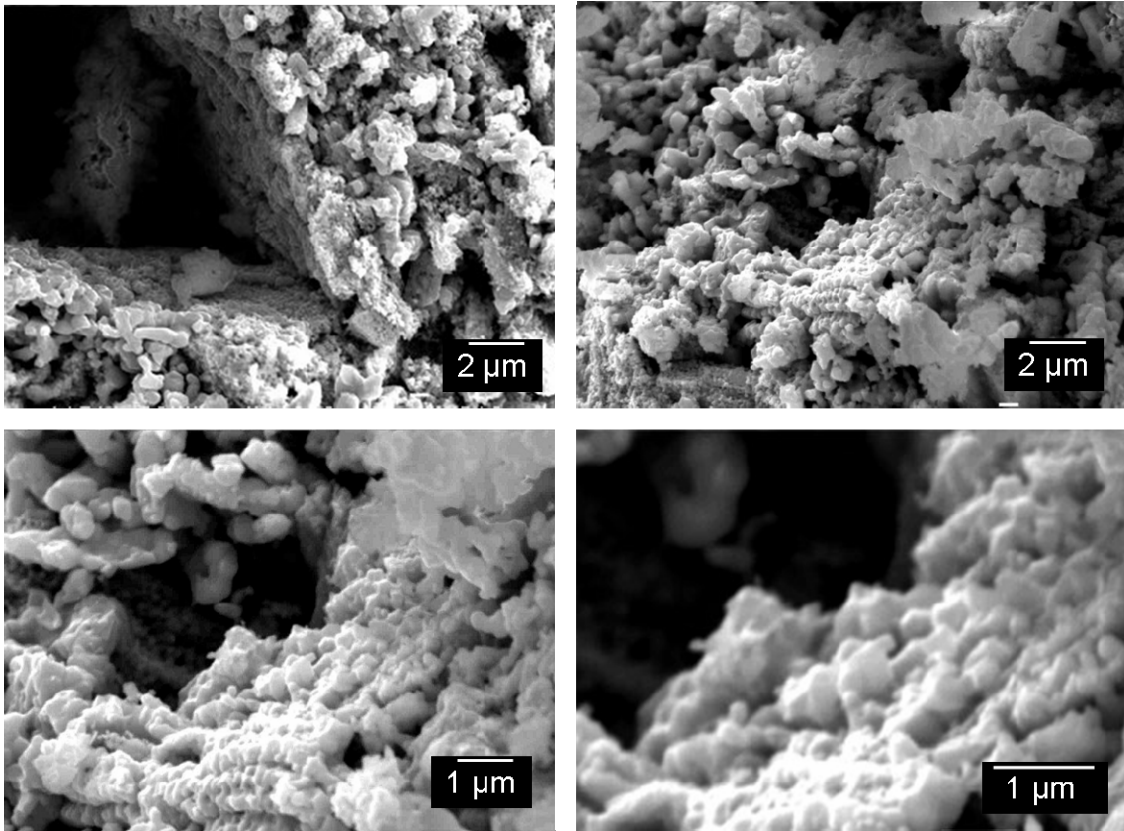


Abbildung 22: REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen an der Bruchfläche einer CoSb_3 -Probe, gepresst bei 400 °C .

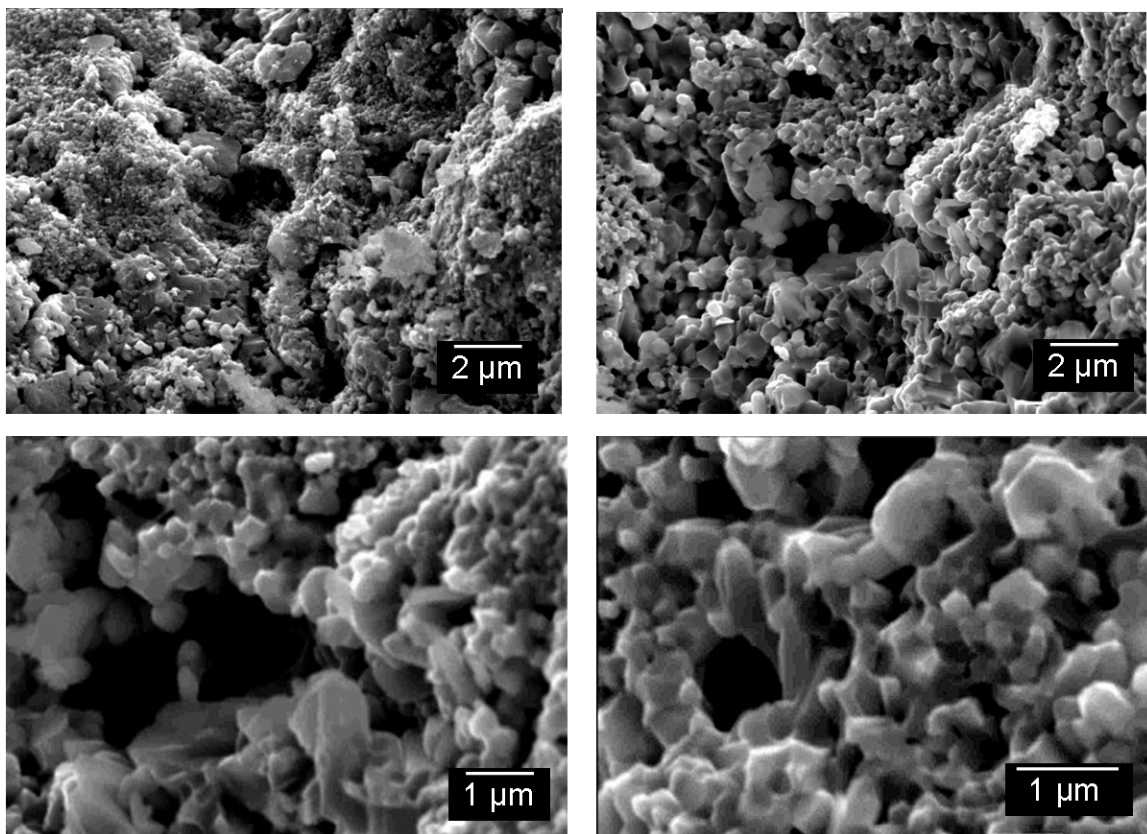


Abbildung 23: REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen an der Bruchfläche einer CoSb_3 -Probe, gepresst bei 600 °C .

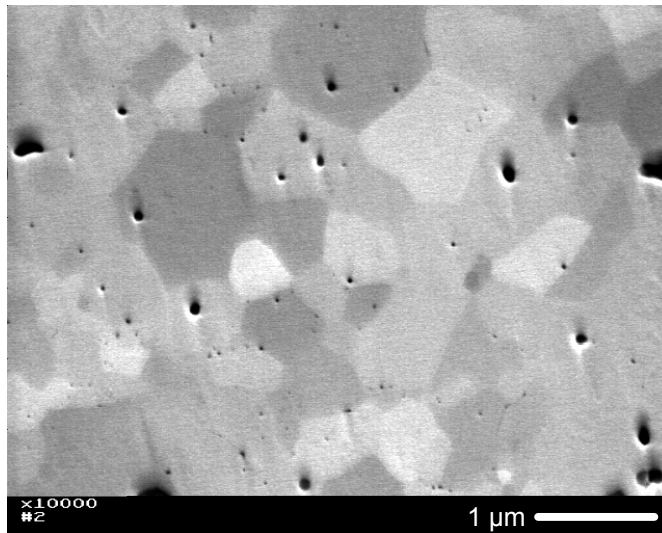


Abbildung 24: REM-Aufnahme der Oberfläche einer bei 600 °C unter 100 MPa gepressten CoSb₃-Probe (#2136). Deutlich ist der Orientierungskontrast der gesinterten Kristallite zu erkennen (unterschiedliche Graustufen; schwarz: offene Poren).

Die Versinterung der Nanopartikel zu größeren Kristalliten ist auch an der Oberfläche einer bei 600 °C gepressten Probe zu erkennen (Abbildung 24). Diese Probe wurde nach dem Schleifen und Polieren ionengeätzt, um eine möglichst ungestörte Darstellung der Mikrostruktur zu erhalten. Im Ergebnis sind in der REM-Aufnahme Oberflächenbereiche mit Größen zwischen 0,3 und 2 µm in unterschiedlicher Schattierung erkennbar. Flächige und punktweise Elementanalysen des abgebildeten Bereiches ergaben eine im Rahmen der Messgenauigkeit gleich bleibende chemische Zusammensetzung. Kompositionsunterschiede kommen somit als Ursache für die Schattierung nicht in Frage. Daneben sind jedoch unterschiedliche Kristallorientierungen in der Lage, Elektronen in unterschiedlicher Weise zu streuen, sodass es sich tatsächlich um einen Orientierungskontrast handelt.

Zur Konsolidierung nanoskaliger Skutteruditpulver zu kompakten Proben lagen zu Beginn der Arbeiten keinerlei Literaturwerte bzgl. der geeigneten Temperatur, des mechanischen Drucks und der zeitlichen Dauer vor. In Testreihen wurden Proben mit unterschiedlichen Kombinationen dieser Parameter hergestellt und ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Pressparameter, die zu vorteilhaften Werten dieser Eigenschaften führten und gleichzeitig eine ausreichende mechanische Stabilität lieferten, wurden als am besten geeignet für den praktischen Einsatz in Thermogeneratoren beurteilt.

In diesen Testreihen wurde der Druck in einem Bereich zwischen 33 und 100 MPa variiert. Der Druck wurde während eines Pressvorganges für eine bestimmte Dauer konstant gehalten. Erste Tests ergaben, dass nach ca. 30 min die Verdichtung des

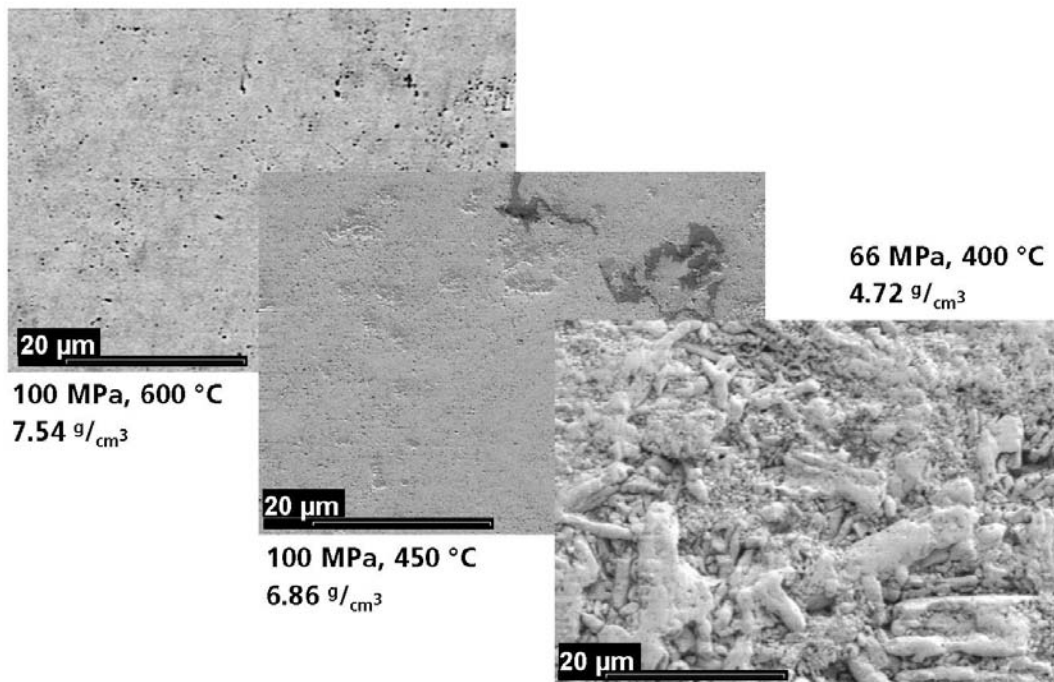


Abbildung 25: REM-Aufnahmen der geschliffenen Oberflächen von Skutteruditproben, gepresst unter verschiedenen Bedingungen.

Pulvers und die Schrumpfung des Materials durch das Sintern abgeschlossen waren. Dies war anhand des Fahrwegs des Pressstempels zu beobachten, der neben dem Druck während des gesamten Verdichtungsprozesses aufgezeichnet wurde.

Die bei relativ geringer Temperatur von 400 °C gepressten Proben wiesen matt graue Oberflächen auf, ließen sich nicht polieren und waren mechanisch instabil. Die REM-Aufnahme (Abbildung 25) zeigt, dass die Pulverkörner größtenteils lediglich miteinander verzahnt, jedoch nicht gesintert sind. Dies erklärt auch die geringen Dichten.

Nach diesem ersten Kompaktierungsversuch wurde in einem zweiten Schritt eine Presstemperatur von 600 °C gewählt. Das Ergebnis waren Proben von ca. 98% der Röntgendichte, deren Oberflächen nach dem Polieren metallisch glänzend erschienen. In der REM-Aufnahme sind keine separaten Körner mehr zu identifizieren. Die nahezu glatte Oberfläche wird lediglich von Submikrometer-Poren unterbrochen. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Proben war um etwa einen Faktor 10 höher als die der bei 400 °C gepressten. Die thermische Leitfähigkeit dagegen lag um etwa einen Faktor 6-8 höher. Diese Verbesserung des σ/κ -Verhältnisses wurde jedoch durch den auf die Hälfte reduzierten Seebeck-Koeffizienten der hoch dichten Proben überkompensiert. In einem dritten Kompaktierungsschritt wurden Proben bei 450 °C gepresst. Abbildung 26 stellt die gemessenen elektrischen und thermischen Leitfähigkeitswerte dar.

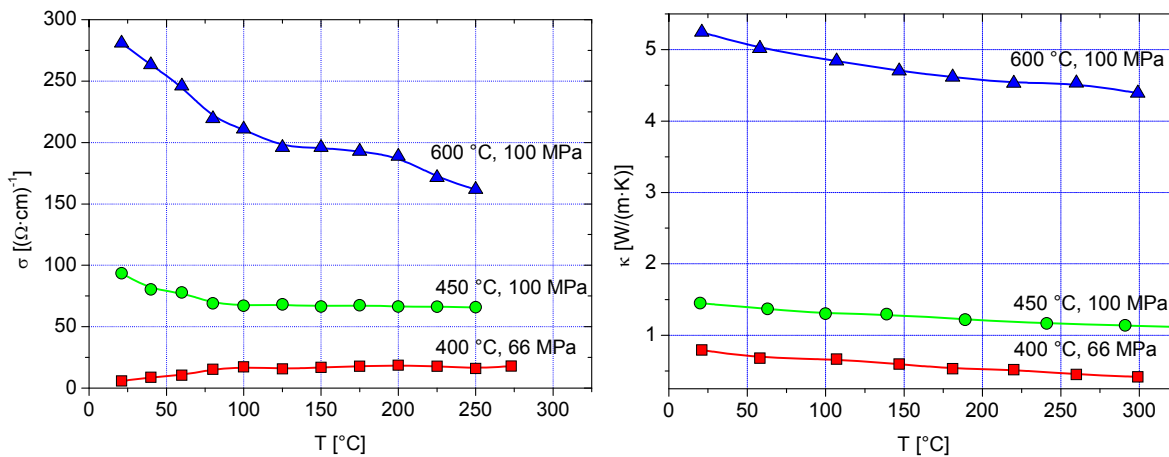


Abbildung 26: Elektrische und thermische Leitfähigkeit von Skutteruditproben, gepresst unter verschiedenen Drücken und Temperaturen.

Weitere Proben wurden bei Presstemperaturen von 400, 450 und 500 °C hergestellt und mit der Seebeck-Sonde auf ihre Homogenität untersucht. Die erhaltenen Häufigkeitsverteilungen wurden mit Einzel- oder Doppel-Gaussfunktionen angepasst und sind in Abbildung 27 dargestellt. Die Varianz dient der Beurteilung der Homogenität und ist in der Abbildung als ΔS angegeben. Während die Probe mit 400 °C Presstemperatur zwei Häufungsbereiche aufweist, erscheint die 450 °C-Probe einphasig, zeigt jedoch eine große Verteilungsbreite. Die bei 500 °C hergestellte Probe ist homogen mit kleiner Verteilungsbreite, zeigt aber auch einen deutlich verringerten mittleren Seebeck-Koeffizienten bei Raumtemperatur. Aus diesem Grunde und unter Berücksichtigung der zugehörigen Werte für die thermische und elektrische Leitfähigkeit wurden die Parameter 100 MPa, 450 °C und 30 min hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaften als am besten geeignet zur Verdichtung der Skutteruditnanopulver bewertet.

Die Homogenisierung oberhalb 450 °C kann als Folge verstärkter Diffusion infolge höherer Temperatur verstanden werden. Diese Diffusion könnte auch die Ursache einer veränderten Dotierungskonzentration und damit Grund für den geringeren

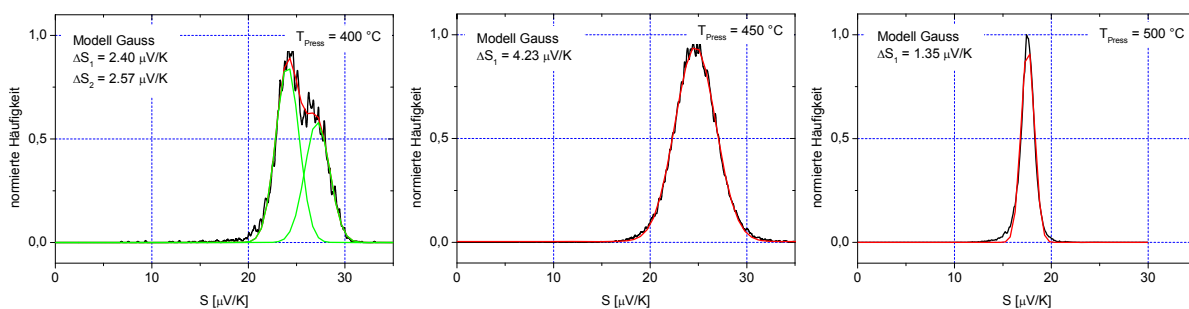


Abbildung 27: Häufigkeitsverteilungen des Seebeck-Koeffizienten bei Raumtemperatur an CoSb_3 -Proben, gepresst bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

Seebeck-Koeffizienten sein. Andererseits kann sich auch eine Änderung der Nanostruktur bei höheren Sintertemperaturen auf den Seebeck-Koeffizienten auswirken.

6.2 Wärmebehandlung

Der Einfluss der Korngröße auf die thermoelektrischen Eigenschaften wurde anhand einer Probenserie untersucht, bei deren Präparation nanostrukturierte CoSb_3 -Pulver vor der Kompaktierung für unterschiedliche Dauer in evakuierten Quarzampullen einer Wärmebehandlung bei 540 °C ausgesetzt waren [61]. Diese Proben werden als HT1 bis HT4 bezeichnet. Eine teilweise Rekristallisation der Nanopartikel resultierte dabei in Probenmaterial unterschiedlicher Korngröße, die mit dem Brunauer-Emmet-Teller (BET)-Verfahren bestimmt wurde. Tabelle 2 gibt die Herstellungsbedingungen und die Korngrößen für diese Proben wieder. Die angegebenen Dichtewerte beziehen sich auf die bei 450 °C unter 100 MPa für 30 min gepressten Proben. Diese wiesen relative Dichten zwischen 65 und 67% der theoretischen Dichte auf.

Tabelle 2: Präparationsparameter, Oberfläche, Korngröße und Dichte der HT-Proben

Probe	Präparation	Sinterbedingungen		Oberfläche [m^2/g]	Korngröße [nm]	Dichte [g/cm^3]
		Temp [°C]	Dauer [h]			
HT1	Lösung	540	8	3.79	140	5.02
HT2	Lösung	540	16	2.74	220	5.12
HT3	Lösung	540	36	1.01	460	5.05
HT4	Lösung	540	60	0.86	770	5.11
Ref.	Festkörper	540	4	0.26	1920	5.19

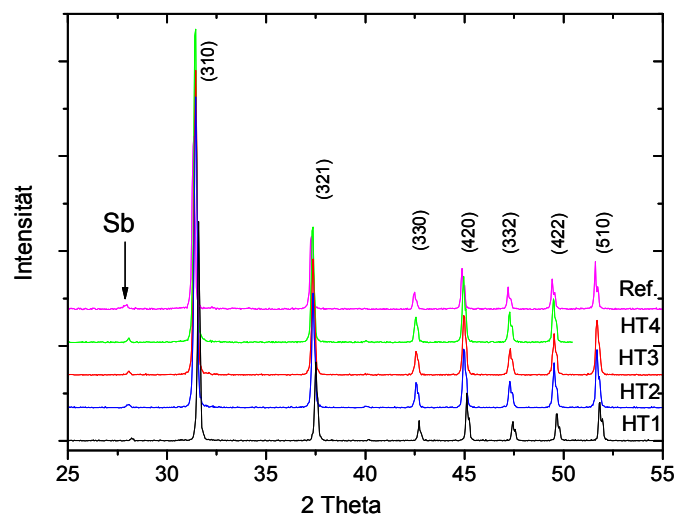


Abbildung 28: Röntgendiffraktogramme der HT-Probenpulver. Die Millerschen Indizes für die Skutteruditphase sind angegeben. Der Pfeil markiert den Reflex von Sb.

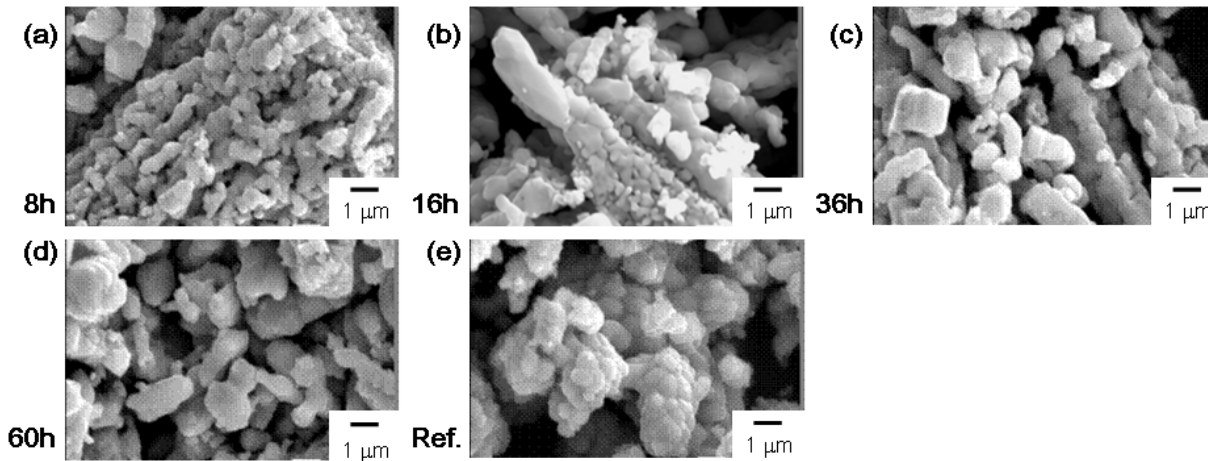


Abbildung 29: REM-Aufnahmen der wärmebehandelten CoSb_3 -Skutteruditpulver. (a) bis (d) HT 1 bis 4; (e) Referenz.

Zum Vergleich mit den nach der Hydrothermalsynthese präparierten HT-Proben wurde CoSb_3 -Pulver in einer Festkörperreaktion nach einem metallurgischen Verfahren hergestellt. Dabei wurden Co- und Sb-Pulver im stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 vermischt und anschließend in einem evakuierten Quarzglasrohr für 4 h bei 540 °C wärmebehandelt. Diese Temperatur liegt unterhalb der niedrigsten Schmelztemperatur von 618 °C im Phasendiagramm Co-Sb, sodass ein Aufschmelzen verhindert wurde und das erhaltene Pulver analog zu den HT-Proben prozessiert werden konnte. Diese als „Referenz“ bezeichnete Probe wies mit $2\text{ }\mu\text{m}$ die größte mittlere Korngröße auf.

Die XRD-Spektren dieser Proben sind in Abbildung 28 wiedergegeben und belegen die Ausbildung der Skutteruditphase mit einem kleinen Anteil an elementarem Antimon für alle untersuchten Proben.

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 29) zeigen anschaulich die verschiedenen Korn-

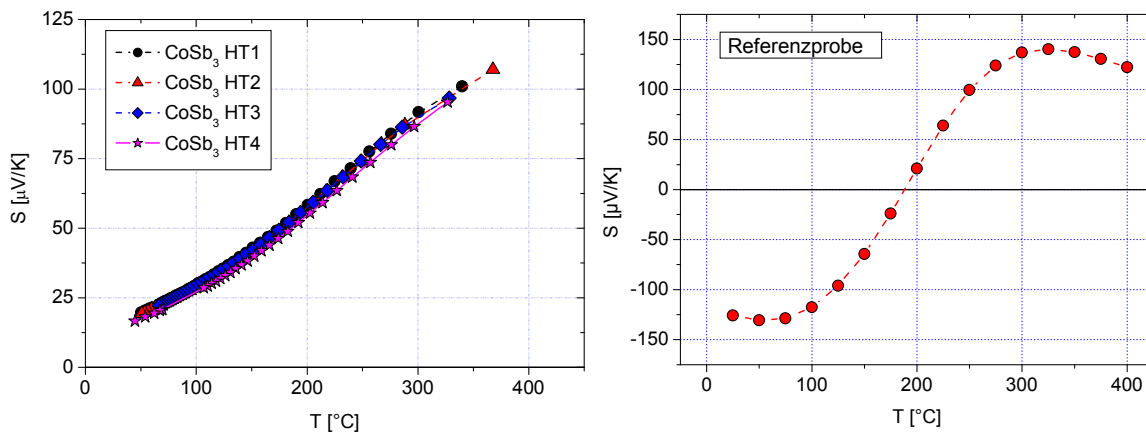


Abbildung 30: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der wärmebehandelten gepressten Proben (HT1 bis 4) und der schmelztechnisch hergestellten Referenzprobe.

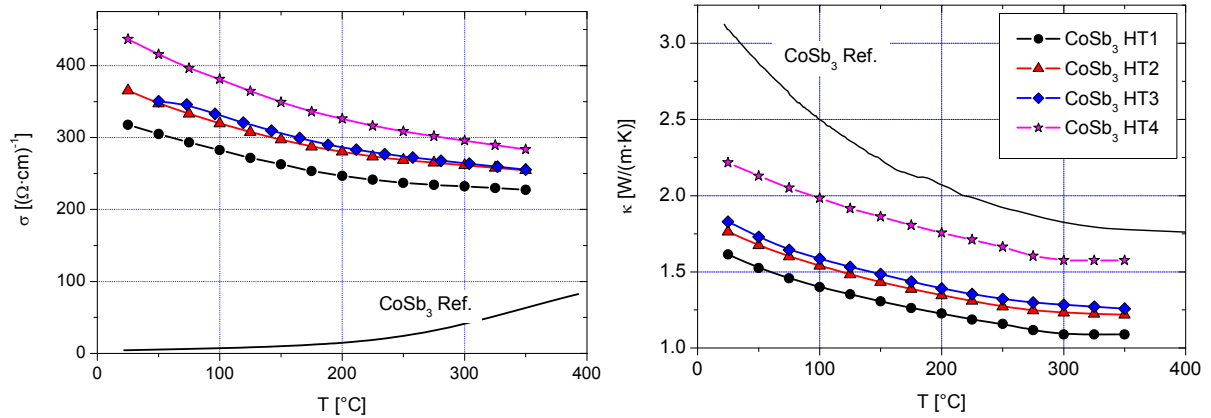


Abbildung 31: Temperaturabhängigkeit der elektrischen (links) und thermischen (rechts) Leitfähigkeit der gepressten HT-Proben im Vergleich zur Referenzprobe.

größen der Proben. Während die Probe HT 1 mit 143 nm die kleinste mittlere Partikelgröße aufweist, haben sich diese bei den Proben HT 4 und der Referenzprobe bereits zu deutlich größeren Körnern verbunden. Bei der Referenzprobe erkennt man aus kleineren Partikeln zusammengesetzte Körner. Während die Herstellungsweise für die Referenzprobe also zu Partikelgrößen im μm -Bereich führt, die zu deutlich größeren Strukturen agglomerieren, ist die Hydrothermalsynthese in der Lage, Pulver zu präparieren, die auch nach 8 h Wärmeexposition noch Partikelgrößen aufweisen, die deutlich im Sub- μm -Bereich liegen. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der TEM-Untersuchungen.

Der Seebeck-Koeffizient (Abbildung 30 links) ist positiv und für alle untersuchten HT-Proben nahezu gleich. Er steigt mit der Temperatur von ca. $25 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur bis $110 \mu\text{V/K}$ bei $380 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Die Referenzprobe (Abbildung 30 rechts) zeigt ein vollständig anderes Verhalten mit negativen Werten bei Raumtemperatur, einem Nulldurchgang bei ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Maximum bei $330 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die elektrische und thermische Leitfähigkeit (Abbildung 31) der HT-Proben ist im Gegensatz zum Seebeck-Koeffizienten stark von der Sinterdauer beeinflusst. Die HT-Proben zeigen metallisches Verhalten in ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit fallenden σ -Werten bei zunehmender Temperatur. Gleichzeitig steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Korngröße von Werten zwischen 250 und 300 S/cm für HT1 (8 h Temperung) auf 300 bis 420 S/cm für HT4 (60 h Temperung). Die Referenzprobe zeigt auch hier ein völlig anderes Bild als die HT-Proben. Ihre mit steigender Temperatur zunehmende elektrische Leitfähigkeit weist auf einen intrinsischen Halbleiter hin. Gleichzeitig ergibt sich mit Werten zwischen 5 und 90 S/cm die geringste Leitfähigkeit.

Die thermische Leitfähigkeit folgt qualitativ der Systematik der elektrischen Leitfähigkeit in ihrer Variation mit der Temperatur der HT-Proben. Auch hier nehmen die Werte mit steigender Temperatur ab, wobei HT1 mit 1.0 bis 1.5 W/(m·K) die geringste, HT 4 mit 1.7 bis 2.3 W/(m·K) die höchste Leitfähigkeit dieser Gruppe aufweist. Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit, bei der die Referenzprobe die geringsten Werte aufweist, hat sie die höchste thermische Leitfähigkeit verglichen mit den HT-Proben. Hier wurden Werte um 3.0 W/(m·K) bei Raumtemperatur gemessen, die sich aufgrund der stärkeren Temperaturabhängigkeit bei höherer Temperatur den Werten der HT-Proben annähern. Trotz unterschiedlicher Korngröße weisen die Proben HT2 und HT3 fast die gleiche elektrische und thermische Leitfähigkeit auf. Dies ist auf die höhere Dichte von HT2 im Vergleich zu HT3 zurückzuführen.

6.3 Einfluss der Nickel-Substitution

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der nanostrukturierten Skutteruditproben wurde eine partielle Ersetzung der Co- durch Ni-Atome vorgenommen. Die ähnliche Größe dieser Atome erlaubt dabei Deformationen des Kristallgitters ohne jedoch die Skutteruditstruktur zu verlieren. Eine leichte Deformation kann durch eine Erhöhung der Phononenstreuung zur Verringerung der thermischen Leitfähigkeit beitragen. Der Ni-Gehalt der untersuchten Proben konnte über Röntgenfluoreszenzanalyse (XFA) und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) festgestellt werden. Hierbei ermittelt die XFA den Gesamtgehalt eines bestimmten Elements an der Oberfläche der zu untersuchenden Probe, wobei die Informationstiefe etwa 100 μm beträgt und nur Elemente mit einer Ordnungszahl oberhalb des Neons detektiert werden können. Es zeigte sich für die meisten der untersuchten Ni-dotierten Proben eine gute Übereinstimmung zwischen nomineller Einwaage-Zusammensetzung und der durch XFA und XRD bestimmten. Die XRD-Untersuchung liefert Werte für den Gitterparameter der jeweiligen Probe. Dies ist von besonderem Interesse, da die vollständige Mischbarkeit von Cobalt und Nickel die Anwendung der Vegard-Regel erlaubt, nach welcher der Gitterparameter a eines solchen Mischsystems allgemein in erster Näherung durch eine lineare Interpolation zwischen den Parametern der reinen Phasen abgeschätzt werden kann. Im Falle von CoSb_3 bedeutet dies einen linearen Anstieg von a mit dem Grad der Ni-Substitution. Dies bietet prinzipiell die Möglichkeit durch Bestimmung der Gitterkonstanten auf den Substitutionsgrad zurückzuschließen. Um die Steigung der Interpolationsgeraden zu bestimmen, wurden Proben mit unterschiedlichen nominellen Ni-Gehalten zunächst mit XFA auf ihren tatsächlichen

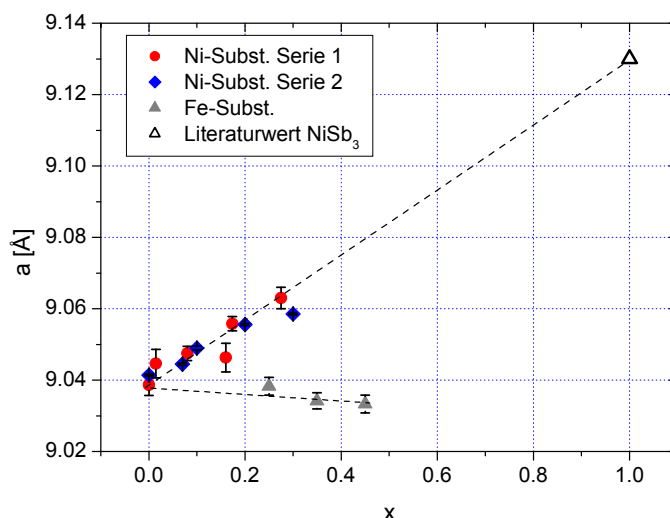


Abbildung 32: Gitterparameter für $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ - und $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ -Proben unterschiedlichen Ni- bzw. Fe-Gehaltes und Literaturwert für NiSb_3 .

Ni-Gehalt und danach auf ihren Gitterparameter hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 dargestellt. Die Abweichung der Messungen bei $x = 0.16$ und $x = 0.3$ von der Ausgleichsgeraden sind höchstwahrscheinlich auf unvollständige Substitution zurückzuführen, d.h. der gemessene gesamte Ni-Gehalt wurde nicht vollständig auf den Co-Plätzen eingebaut. Somit ist das Vorliegen einer zusätzlichen Ni-reicheren Phase in der Probe anzunehmen, wahrscheinlich in Form von NiSb_2 . Die Steigung der Ausgleichsgeraden im $a(x)$ -Diagramm ergibt sich zu 0.0067 \AA pro 10% Ni-Substitution. Trotz der Unsicherheiten bei der Absolutwertbestimmung kann dieser Wert als zuverlässig angesehen werden, da es sich einerseits um einen relativen Wert handelt und sich andererseits alle nachfolgenden Untersuchungen auf dieselbe Messapparatur beziehen und sich somit anlagenspezifische Einflüsse herausheben. Abbildung 32 zeigt neben den gemessenen Gitterparametern für zwei Präparations-Chargen einen Literaturwert für reines NiSb_3 , der von Williams et al. [62] an dünnen Schichten bestimmt worden ist. Diese Verbindung ist metastabil und zerfällt bei

Tabelle 3: Übersicht der Ni-substituierten Skutteruditproben hoher Porosität. Die Werte für die relative Dichte beziehen sich auf die Röntgendichte von 7.64 g/cm^3 . Als Probenbezeichnung sind die Pulverkennung (D-Nummer) und die laufende Nummer des zugehörigen Presslings angegeben.

Zusammensetzung	Bezeichnung	at.-% Nickel	Dichte [g/cm^3]	rel. Dichte [%]
CoSb_3	1345 - D20	0	5.98	78.3
$\text{Co}_{0.997}\text{Ni}_{0.003}\text{Sb}_3$	1325 u. 1326 - D32	0.075	5.79	75.8
$\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_3$	1240 - D21	2.0	5.62	73.6
$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_3$	1226 u. 1227 - D23	2.5	6.00	78.5
$\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$	1238 u. 1239 - D22	3.75	5.56	72.8
$\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_3$	1236 u. 1237 - D24	5.0	5.94	77.8
$\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_3$	1228 u. 1229 - D25	7.5	5.87	76.8

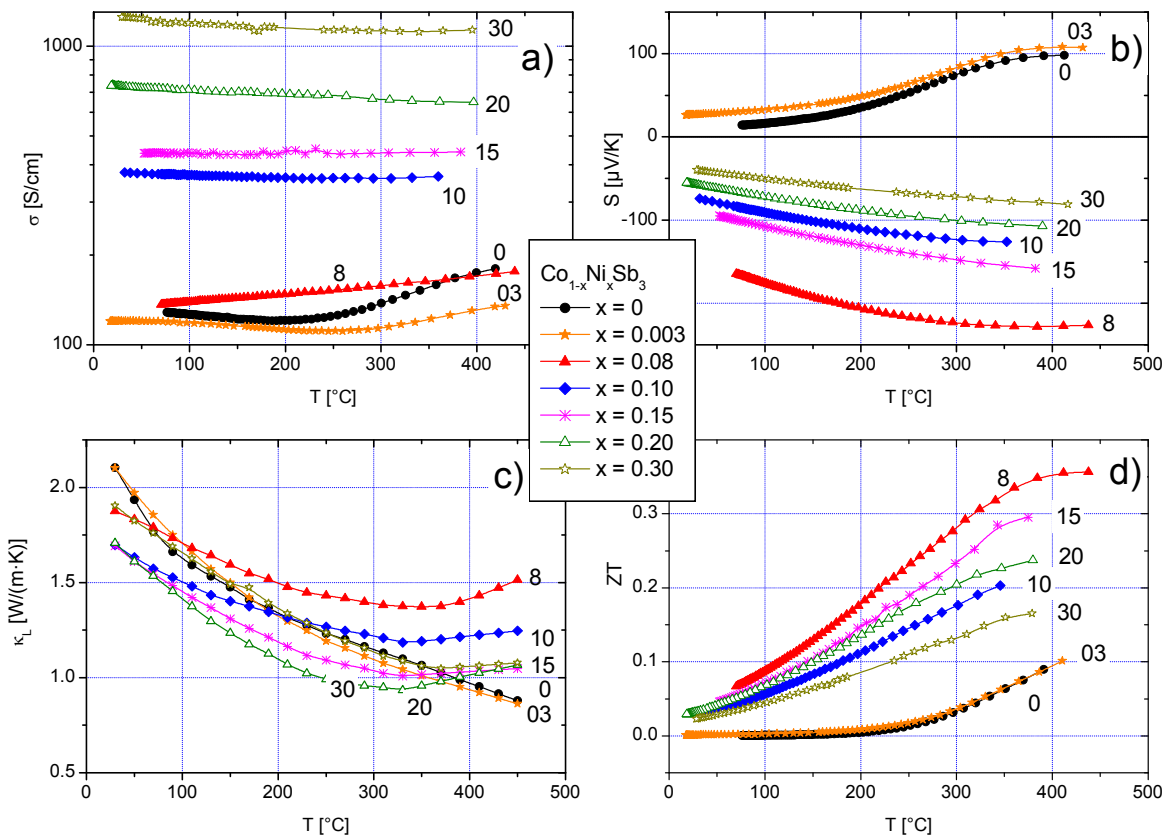


Abbildung 33: Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$. a) Elektrische Leitfähigkeit; b) Seebeck-Koeffizient; c) Gitterwärmeleitfähigkeit; d) Berechnete thermoelektrische Gütezahl. Die Beschriftung der Graphen gibt den Substitutionsgrad in % an.

Temperaturen oberhalb von 250 °C in die thermodynamisch stabilen Phasen NiSb_2 und Sb . Die Präparation einer monolithischen NiSb_3 -Probe ist deshalb nicht möglich. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte für unterschiedlichen Ni-Substitutionsgrad gut mit der Interpolationsgeraden zwischen CoSb_3 und NiSb_3 zusammenfallen.

Weiterhin gaben die XRD-Messungen Aufschluss über die Art und den Gehalt der in der untersuchten Substanz enthaltenen Fremdphasen. So wurden an einigen Proben Verunreinigungen durch zusätzliches CoSb_2 , NiSb_2 und elementares Antimon bis zu 5 vol.-% gefunden. Um deren Auswirkungen zu untersuchen, wurde der Einfluss der Phasenzusammensetzung auf die thermoelektrischen Eigenschaften in einer weiteren Probenserie separat nachgeprüft (siehe Kapitel 6.7).

Es wurden zunächst die Ni-substituierten Proben geringer Dichte, die bei 450 °C unter 100 MPa für 30 min gepresst worden waren, auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht. Die resultierenden Pellets erreichten ca. 75% der Röntgendichte. Die Probendichten sind in Tabelle 3 dargestellt. Sie zeigen keinerlei Abhängigkeit vom Ni-Gehalt.

Die Ergebnisse der thermischen und elektrischen Charakterisierung sind in Abbildung 33 dargestellt. Zur Darstellung der Gitterwärmeleitfähigkeit (κ_L) wurde der

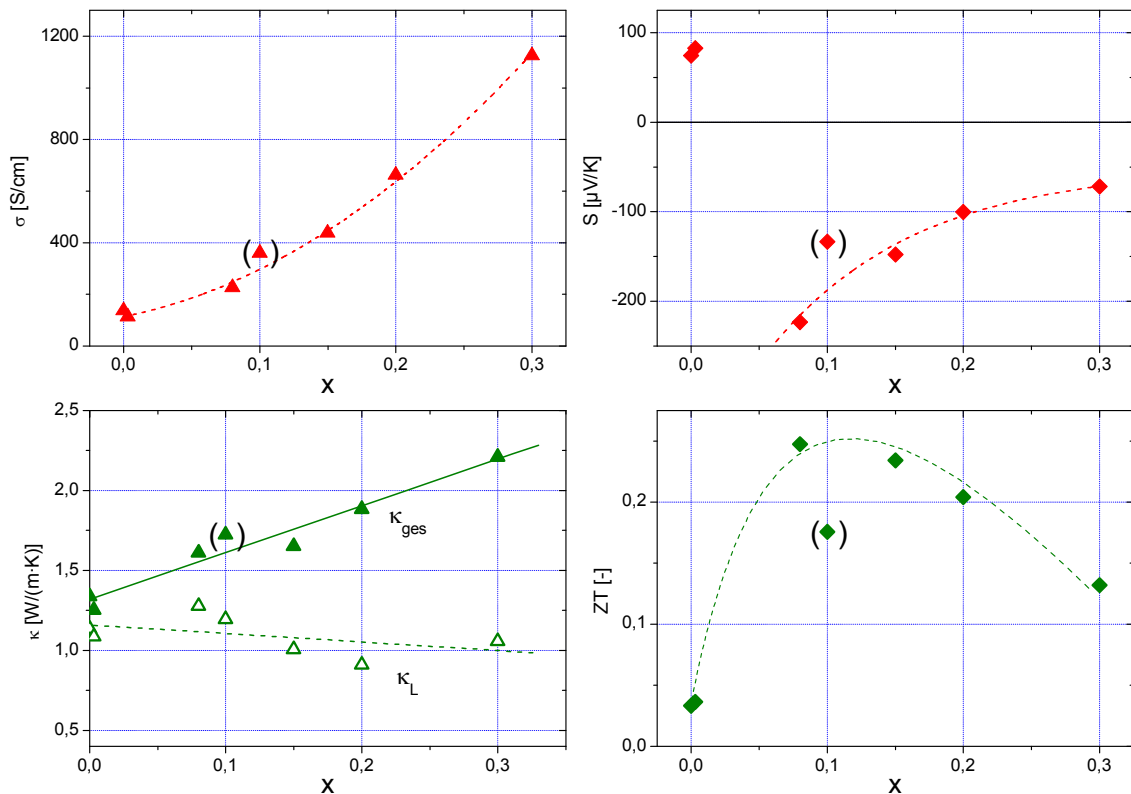


Abbildung 34: Thermoelektrische Eigenschaften der Proben $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ bei $T = 300\text{ °C}$.

elektronische Anteil (κ_e) unter Verwendung des Literaturwertes für die Lorenzzahl ($2.44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$) berechnet. Hierdurch ist auch mit den Proben mit Fe-, Te-, bzw. kombinierter Substitution ein Vergleich der κ_e -Werte möglich.

Das undotierte Material ist ein Halbleiter mit geringer elektrischer Leitfähigkeit. Die intrinsische Löcherleitung ist ersichtlich aus dem positiven Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten. Die geringe thermische Leitfähigkeit mit Werten zwischen 1.2 und 1.8 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ erklärt sich aus der Kombination hoher Porosität und Nanostrukturierung. Die Probe mit dem geringsten Substitutionsgrad von $x = 0.003$ zeigt verminderte elektrische Leitfähigkeit und einen leichten Anstieg im positiven Seebeck-Koeffizienten, während die thermische Leitfähigkeit nahezu unverändert gegenüber der undotierten Probe ist. Dieses Bild ändert sich grundlegend für die höheren Substitutionen. Der Vorzeichenwechsel des Seebeck-Koeffizienten zeigt den Übergang von p- zu n-Leitung. Der Absolutwert des Seebeck-Koeffizienten erreicht für $x = 0.08$ die höchsten Werte und sinkt mit weiter steigender Ni-Konzentration ab. Gleichzeitig erreicht die elektrische Leitfähigkeit immer größere Werte, wobei sich der Charakter der Leitung von halbleitendem zu metallischem Verhalten verändert. Die höchsten σ -Werte werden mit $1200 \text{ S}/\text{cm}$ für $x = 0.3$ erreicht. Auch in der Gitterwärmeleitfähigkeit zeigt sich eine Veränderung. Weisen die halbleitenden Proben über

den gesamten untersuchten Temperaturbereich einen monoton fallenden Verlauf auf, so bildet sich für die zunehmend metallischen Proben ein Minimum zwischen 250 und 350 °C aus, das sich mit steigendem Substitutionsgrad leicht zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.

Die Ursache für dieses Minimum liegt vermutlich in der Tatsache begründet, dass bei der vorliegenden Verwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes ein halbleitertypisches, intrinsisches Verhalten unberücksichtigt bleibt, dessen Einsetzen ebenfalls durch die Dotierung beeinflusst wird.

Diese Eigenschaften werden in der thermoelektrischen Effektivität zusammengefasst. Während diese für die beiden p-leitenden Proben nahezu identisch ist, variiert sie bei n-Leitung stark mit dem Ni-Gehalt. Es ist ein Trend zu verringerten ZT-Werten bei steigender Ni-Substitution zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die Probe mit $x = 0.10$. ZT steigt für alle Proben monoton mit der Temperatur und erreicht zwischen 400-500 °C ein Maximum. Die höchsten Werte unter diesen Proben werden dabei mit $ZT = 0.36$ bei der Zusammensetzung $Co_{0.92}Ni_{0.08}Sb_3$ erreicht.

Die Variation der Parameter mit der Ni-Substitution ist in Abbildung 34 dargestellt. Es ist zu vermuten, dass die Probe mit $x = 0.10$ eine leitfähige Phase aufweist, die zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte geführt hat. Dies kann den geringeren Seebeck-Koeffizienten und zu hohe elektrischen Leitfähigkeit erklären, was auch zu einer zu hohen thermischen Leitfähigkeit führt. Ohne Berücksichtigung dieser Probe ergibt sich im Wesentlichen die zu erwartende Systematik für Bandleitung. Zudem zeigt die Darstellung der Gitterwärmeleitfähigkeit einen leichten Trend zu verringerten Werten mit zunehmendem Ni-Gehalt. Dies könnte auf eine verstärkte Phononenstreuung aufgrund der Gitterdeformation in Folge der Substitution hindeuten. Die Signifikanz ist jedoch im Hinblick auf die Streuung der Einzelmessungen zu gering. Aus der Abhängigkeit der thermoelektrischen Gütezahl von der Ni-Konzentration wird deutlich, dass der beobachtete Höchstwert für 8% Substitution in der Nähe des tatsächlichen erreichbaren Maximums liegt. Dies ist konsistent mit den Beobachtun-

Tabelle 4: Übersicht der Ni-substituierten Skutteruditproben hoher Dichte

Zusammensetzung	Bezeichnung	at.-% Nickel	Dichte [g/cm ³]	rel. Dichte
$Co_{0.97}Ni_{0.03}Sb_3$	1574 - D42	0.75	7.28	95.3 %
$Co_{0.95}Ni_{0.05}Sb_3$	1615 - D53	1.25	7.23	94.6 %
$Co_{0.93}Ni_{0.07}Sb_3$	1604 - D45	1.75	7.22	94.5 %
$Co_{0.92}Ni_{0.08}Sb_3$	1573 - D43	2.0	7.25	94.9 %
$Co_{0.9}Ni_{0.1}Sb_3$	1617 - D52	2.5	7.24	94.8 %

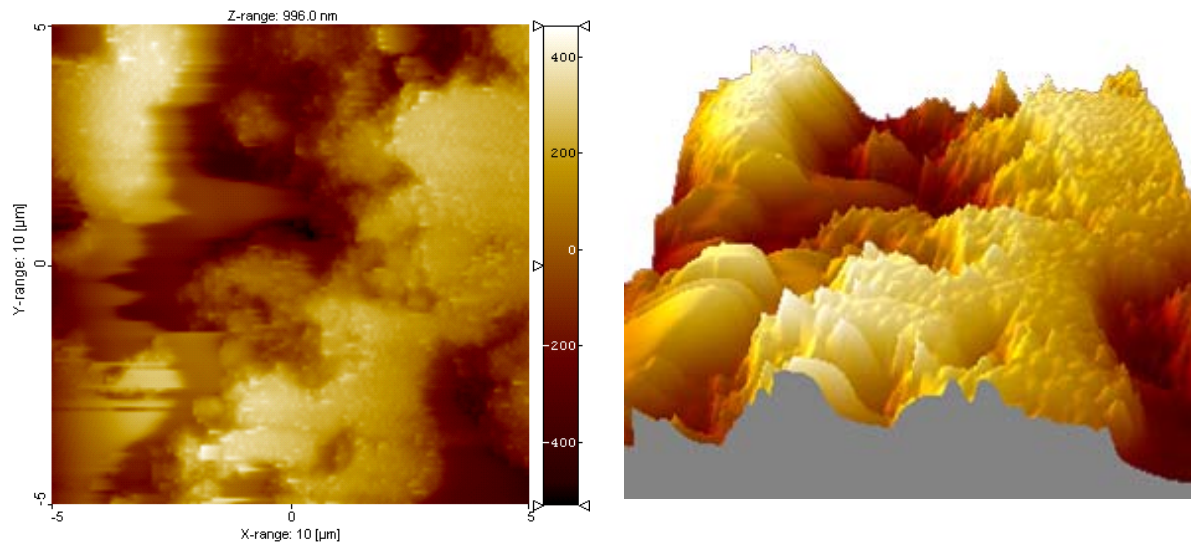


Abbildung 35: AFM-Aufnahme einer nanostrukturierten Skutteruditprobe mit ca. 95% der Röntgendichte, gepresst bei 580 °C unter 100 MPa für 30 min. Links: Topogramm; rechts: Höhenrelief. Aufgenommen an der KTH.

gen von Uher et al. [63], die von einem Höchstwert für ZT bei 5% Substitution berichten.

Die bei 450 °C gepressten Proben wiesen aufgrund der hohen Porosität mit einer Vickershärte von ca. 1 GPa nur eine geringe mechanische Stabilität auf. Für den Einsatz in einem thermoelektrischen Generator ist jedoch neben einer hohen Effektivität auch eine hinreichende mechanische Beständigkeit notwendig. Um dies zu erreichen, waren Proben mit deutlich gesteigerter Dichte erforderlich, wie sie sich durch Heißpressen bei höheren Temperaturen erzielen lässt. Durch uniaxiales Heißpressen bei 580 °C wurden Probendichten von mehr als 95% der Röntgendichte erreicht. Diese Proben wiesen Vickershärten von ca. 6 GPa auf (Tabelle 4). Die angegebene nominelle Zusammensetzung wurde durch XFA-Untersuchungen bestätigt.

Um zu prüfen, ob in diesen Proben durch das Einwirken höherer Temperaturen während des Pressens Sinterprozesse die Nanostrukturierung zerstört haben könnten, wurden am KTH einige gepresste Proben mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. In Abbildung 35 ist beispielhaft die AFM-Aufnahme eines 10x10 μm²-Ausschnitts einer Bruchfläche der Probe Co_{0,97}Ni_{0,03}Sb₃ wiedergegeben. Es sind deutlich die Strukturen großer zusammenhängender Bereiche mit einem Durchmesser bis zu 5 μm zu erkennen, die jedoch aus weitaus kleineren Körnern zusammengesetzt sind. Diese wiederum weisen eine breite Verteilung der Korngröße vom Submikrometer-Bereich bis hin zu wenigen Mikrometern Durchmesser auf. Damit weisen auch die hoch dichten Proben noch eine Nanostrukturierung auf.

Die Ergebnisse der thermoelektrischen Charakterisierung dieser Proben sind in Abbildung 36 zusammengestellt. Alle untersuchten Proben sind n-leitend mit Extremwerten des Seebeck-Koeffizienten zwischen $-130 \mu\text{V/K}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für die höchste Dotierung und $-230 \mu\text{V/K}$ bei geringstem Ni-Gehalt. Die höhere Dichte macht sich besonders deutlich in der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit bemerkbar. Die Werte beider Größen sind gegenüber den Proben hoher Porosität um ca. einen Faktor 2 gesteigert. Die Werte der Gesamt- und der Gitterwärmeleitfähigkeit weisen keinen signifikanten Zusammenhang mit der Ni-Substitution auf und variieren für alle untersuchten Proben nur um etwa 10%, während die σ -Werte mit zunehmender Ni-Konzentration deutlich ansteigen. Hierbei zeigen die Proben keine lineare Abhängigkeit vom Dotierungsgrad, sondern die Werte wachsen überproportional an (Abbildung 36 unten rechts).

Der Trend der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten mit variierender Ni-Konzentration deutet auf eine Verschiebung von halbleitenden zu metallischen Verhalten und spiegelt die Bandleitung wieder.

Abbildung 37 zeigt die Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von der Ladungsträgerkonzentration, wie sie aus der Messung des Hall-

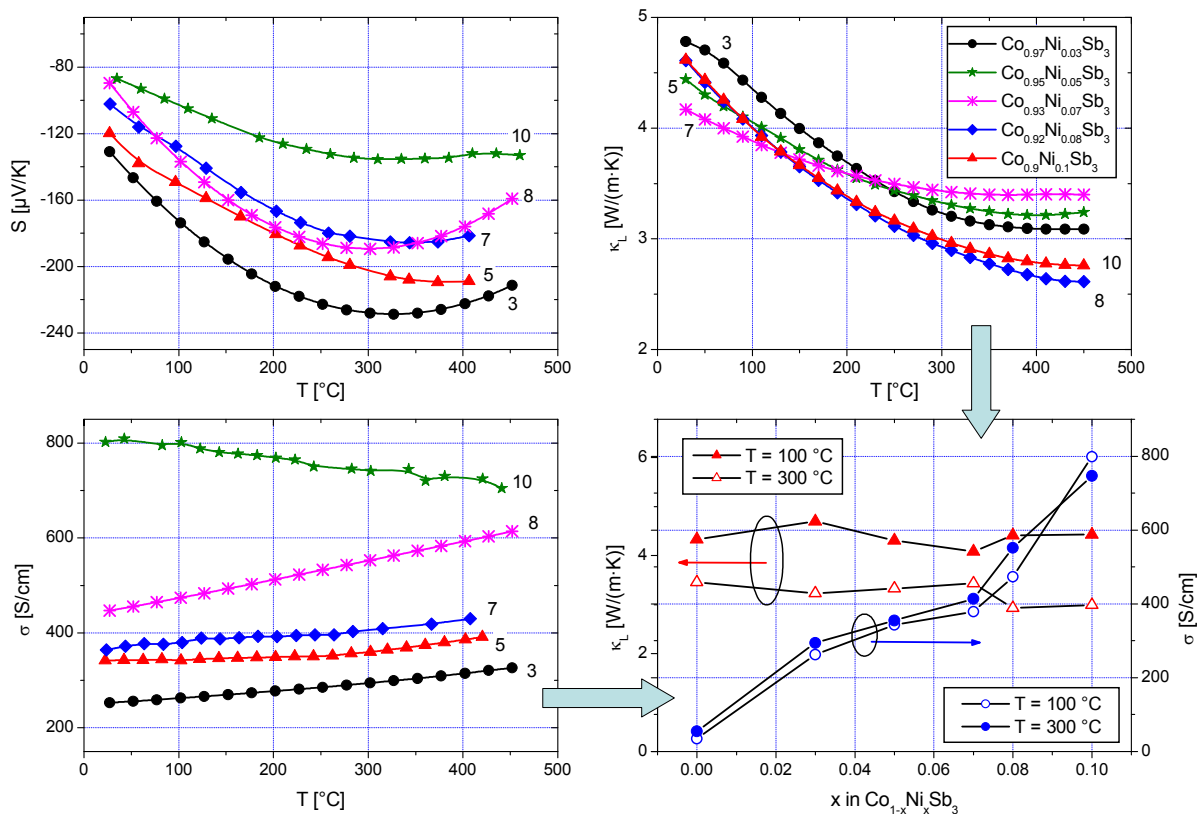


Abbildung 36: Thermoelektrische Charakterisierung der $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ -Proben hoher Dichte. Die Zahlen im Diagramm geben den Substitutionsgrad in % an.

Koeffizienten ermittelt wurde. Die separaten phononischen und elektronischen Anteile an der Gesamtwärmeleitfähigkeit wurden mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz berechnet. Es ist klar zu sehen, dass der κ_e gegenüber κ_L eine untergeordnete Rolle spielt. Für alle untersuchten Ladungsträgerkonzentrationen ist das Verhältnis κ_e/κ_L ca. 10% und steigt nur langsam mit der Ladungsträgerkonzentration an.

Dieses Ergebnis bestätigt, dass mit steigendem Ni-Gehalt die Maximierung des Seebeck-Koeffizienten ausschlaggebend ist hinsichtlich einer Gesamteffizienzsteigerung, da der Zuwachs an elektrischer Leitfähigkeit die Wärmeleitung nur geringfügig erhöht. Andererseits ist ersichtlich, dass der Gitterbeitrag für höhere Ladungsträgerkonzentrationen leicht reduziert ist (von ca. 4.4 auf ca. 4.1 W/(m·K)), vermutlich aufgrund von verstärkter Elektron-Phonon-Streuung. Allerdings sind diese Werte noch immer zu groß für eine hohe thermoelektrische Güte. Eine weitere notwendige Reduktion der Wärmeleitfähigkeit muss also durch die Einbringung von Gastatomen oder Doppeldotierung als Phononenstreuzentren erfolgen.

Da Nickel und Kobalt im Periodensystem benachbarte Elemente sind, ist ihre Unterscheidung im XRD sehr schwierig. Speziell die Rietveld-Verfeinerung der Besetzung bestimmter Gitterplätze mit diesen Atomen ist aus diesem Grunde nicht vollkommen zuverlässig möglich. Das ist anders bei der Neutronenstreuung, da hier der Unterschied in den Streuquerschnitten um etwa einen Faktor vier größer ist als in den Strukturamplituden bei der Röntgenstreuung. Untersuchungen dieser Art an den Ni-dotierten nanostrukturierten Skutteruditen lieferten Besetzungszahlen, die unter denen der nominellen Zusammensetzung und den elementanalytisch bestimmten lagen [64]. Dieses „fehlende“ Nickel schien sich zunächst durch die Annahme erklären zu lassen, dass nur ein Teil der Substitutionsatome in das Gitter eingebaut

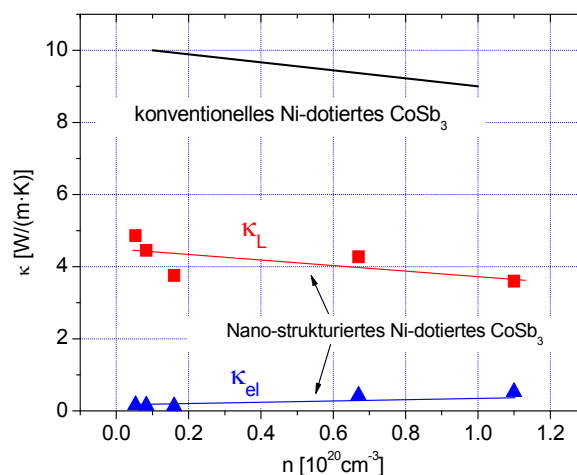


Abbildung 37: Thermische Leitfähigkeit von $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ gegen die Ladungsträgerkonzentration.

wird, während der Rest interstitiell die 2a-Positionen besetzt.

Bei genauerer Untersuchung erweist sich diese Hypothese als Trugschluss. Die Maxima der n-Streudaten, gemessen mit einer Wellenlänge von 1.47 Å an der Probe $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_3$, weisen auf ihren linken Flanken, d.h. zu geringeren Beobachtungswinkeln hin, kleine Schultern auf. Dass deren Vorhandensein auf eine Materialeigenschaft und nicht auf apparative Artefakte zurückzuführen ist, wurde durch hoch aufgelöste Synchrotronuntersuchungen mit einer Wellenlänge von 0.80 Å bestätigt [64]. Hier zeigen sich die Schultern ausgeprägter als zweite stark überlappende Maxima mit allen Linien der Skutteruditphase, was auf die Existenz einer zweiten Skutteruditphase mit größerer Gitterkonstante hindeutet.

Dies und die Tatsache des scheinbaren Ni-Defizits legen es nahe, diese zweite Skutteruditphase als NiSb_3 -Typ zu identifizieren. Die Anpassung der Streudaten mit diesem Zwei-Phasen-Ansatz liefert jedoch für die zweite Phase einen um 0.02 Å kleineren Gitterparameter als der in der Literatur für NiSb_3 berichtete [62]. Mit hoher Wahrscheinlichkeit bestehen die beiden Phasen also nicht aus CoSb_3 und NiSb_3 sondern aus $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ mit unterschiedlichen x-Werten, also einer Ni-reichen und einer Ni-armen Phase.

Basierend auf dieser Schlussfolgerung ergibt sich als Erklärungsmöglichkeit für das uneinheitliche Transportverhalten innerhalb der Probenserie ein von Probe zu Probe schwankendes Mengenverhältnis dieser beiden Phasen.

6.4 Einfluss der Eisen-Substitution

Zum Aufbau eines effektiven thermoelektrischen Generators oder Peltierkühlers werden sowohl n-leitende als auch p-leitende Materialien benötigt. Um zu gewährleisten, dass beide Materialien im ähnlichen Temperaturbereich ihre größte Effizienz aufweisen und gleichzeitig Probleme durch unterschiedliche thermische Ausdehnung zu vermeiden, ist der Einsatz des gleichen oder eines möglichst ähnlichen Materials mit unterschiedlicher Mischkristallzusammensetzung oder Dotierung wünschenswert. Die Dotierung von CoSb_3 mit Eisen bietet die Möglichkeit, p-leitendes Material zu produzieren, da Eisen gegenüber Kobalt über ein Valenzelektron weniger verfügt und somit zusätzliche Löcher als Ladungsträger bereitstellt. Dies wäre komplementär zum n-leitenden $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$.

Die Versuche, durch chemisches Legieren analog zu den Ni-substituierten Nanopulvern Fe-substituierte Proben $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ herzustellen, resultierten jedoch in Pulvern mit hohen Anteilen von zusätzlichen Sb- und/oder FeSb_2 -Phasen neben der ge-

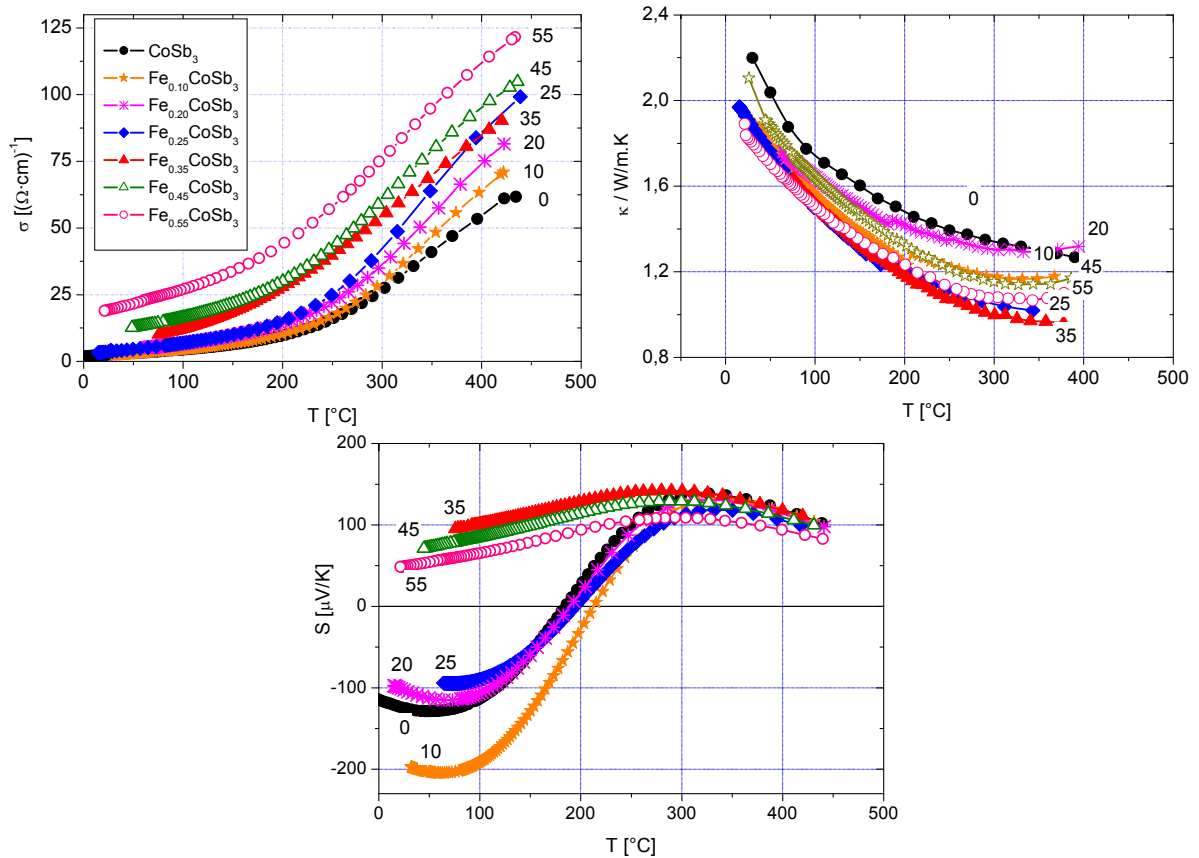


Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, sowie des Seebeck-Koeffizienten der Fe-dotierten Proben.

wünschten Skutteruditphase. Nachträgliche Wärmebehandlungen der Pulver bei 500 °C in evakuierten und versiegelten Quarz-Ampullen führten zu einem Fortschreiten der Dekomposition durch die weitere Bildung von FeSb_2 .

Alternativ wurden Proben mit Fe-Zusatz der Zusammensetzung Fe_xCoSb_3 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35, 0.45$ und 0.55) nach dem pulvermetallurgischen Verfahren (siehe 6.2) bei 600 °C hergestellt, mit dem Ziel, einen interstitiellen Einbau von Fe zu erreichen [65]. XFA-Messungen bestätigten den Fe-Gehalt der Proben. Die XRD-Untersuchungen ließen auf eine reine Skutteruditphase schließen mit einem Verunreinigungsanteil unterhalb der Nachweisgrenze.

Diese Ergebnisse scheinen einen vorwiegend interstitiellen Einbau von Fe zu bestätigen. Allerdings weist die verfeinerte Gitterkonstante (siehe Abbildung 32) keinerlei signifikante Veränderung mit steigendem Fe-Anteil auf und zumindest für die Proben mit höheren Fe-Gehalten hätten zusätzliche Phasen beobachtet werden müssen, da die Fe_xCoSb_3 -Struktur mit $x = 0.25$ vollständig gefüllt ist.

Schließlich konnte durch detaillierte Untersuchungen mit Neutronenstreuung gezeigt werden, dass Fe größtenteils in metallischer Form als Sekundärphase in den Proben vorliegt [66]. Die Tatsache, dass diese Phase nicht in den XRD-Untersuchungen

beobachtet wurde begründet sich in einem starken Hintergrundrauschen durch Fluoreszenzstreuung der Fe- und Co-Atome, die Reflexe der Fe-Phase überdecken. Nach mehrfachen Versuchen, phasenreine Proben zu synthetisieren, wurde die Arbeit an Fe-versetzten Skutteruditen eingestellt, aufgrund der Inhomogenitäten der erhaltenen Strukturen.

Die Unsicherheit über den Substitutionsgrad von Fe für Co bzw. des Grades der Strukturfüllung macht eine Interpretation der makroskopischen thermoelektrischen Eigenschaften vor diesem Hintergrund nicht möglich. Dennoch sind der Vollständigkeit halber die Ergebnisse in Abbildung 38 dargestellt. Die Unterschiede in der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit der Fe-versetzten Proben sind nur gering während bei den gemessenen Seebeck-Koeffizienten die Unterteilung der Proben in zwei Gruppen auffällt. Solche mit $x < 0.3$ haben bei Raumtemperatur negative S-Werte und zeigen einen Vorzeichenwechsel bei ca. 200-220 °C, während die Materialien mit $x > 0.3$ im gesamten untersuchten Temperaturbereich positive S-Werte aufweisen.

6.5 Einfluss der Tellur-Substitution

Alternativ zur Co-Substitution durch Nickel und Eisen wurde eine Ersetzung der Sb-Atome durch Tellur im CoSb_3 versucht. Dies ist aussichtsreich wegen der großen Ähnlichkeit der Atomradien von Antimon und Tellur (1.43 bzw. 1.45 Å), sodass es zu einer geringen Deformation des Kristallgitters kommt, aber aufgrund der unterschiedlichen Atommasse die Phononenstreuung spürbar verstärkt werden sollte. Tellur besitzt ein Valenzelektron mehr als Sb, das bei der Substitution an das Leitungsband abgegeben wird und zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Die Probenherstellung entspricht der nasschemischen Kopräzipitation, die auch bei der Ni-Substitution angewendet wurde, unter Zugabe von Tellur im stöchiometrischen Verhältnis $\text{Co}:(\text{Sb}+\text{Te}) = 1:3$. Die eingesetzten Te-Mengen sind für eine zuverlässige XFA-Untersuchung zu gering. Tabelle 5 gibt die Zusammensetzungen der untersuchten Proben an. Aus rein darstellerischen Gründen wurden die Summenformeln als $\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$ geschrieben.

XRD-Untersuchungen und die Analyse des Gitterparameters an den Proben mit 0.6, 1.0 und 2.25 at.-% Tellur zeigten zum einen eine hohe Reinheit der Skutterudit-Phase, zum anderen nimmt der Gitterparameter nahezu linear mit steigender Te-Konzentration zu. Dies entspricht den Ergebnissen von Wojciechowski et al. [67] an pulvermetallurgisch präparierten Proben ähnlicher Zusammensetzung.

Die gemessenen Werte der thermoelektrischen Eigenschaften sind in Abbildung 39 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit ist stark von der Dotierung abhängig, variiert jedoch nur geringfügig mit der Temperatur. Erkennbar ist im oberen Temperaturbereich der Übergang zum intrinsischen Verhalten. Dieser setzt bei Proben mit stärkerer Dotierung bei leicht höheren Temperaturen ein, was eine höhere Störstellenkonzentration widerspiegelt.

Die Abhängigkeit von σ von der Te-Konzentration für 100 und für 300 °C ist ebenfalls dargestellt und deutet darauf hin, dass bereits für $\text{Co}_4\text{Sb}_{11.84}\text{Te}_{0.16}$ die maximale Substitution erreicht ist, da für Proben mit höherer Dotierung die Leitfähigkeit nicht mehr zu- sondern sogar leicht abnimmt. Es ist daher anzunehmen, dass bereits mit der Probe $\text{Co}_4\text{Sb}_{11.88}\text{Te}_{0.12}$ die Substitutionsgrenze von Tellur in $\text{Co}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)$ erreicht ist und bei den Proben mit höherer Te-Konzentration der Überschuss als zusätzliche Phase eingelagert oder interstitiell eingebaut wird. Die Änderung des Gitterparameters spricht dabei für einen interstitiellen Einbau.

Die thermische Leitfähigkeit ist für alle Proben ähnlich und zeigt im gesamten Temperaturbereich einen Trend zu um bis zu 20% reduzierten Werten bei zunehmendem Substitutionsgrad. Die Lage des κ -Minimums wird mit ansteigendem Substitutionsgrad zu niedrigeren Temperaturen verschoben (siehe Abbildung 39). Die Abnahme von κ_L mit zunehmendem Substitutionsgrad weist auf die Störung der Gitterstruktur durch den Ersatz von Sb-Atomen durch Te-Atome hin, die eine zusätzliche Phononenstreuung bewirkt. Dies wird am deutlichsten bei den drei Proben mit geringem Te-Anteil, bei denen von einer vollständigen Substitution auszugehen ist, was konsistent ist mit der Änderung der Gitterkonstanten. Die Proben mit höherem Te-Anteil weisen nur noch eine leichte Verringerung in κ_L auf. Dies ist konsistent mit der Interpretation der elektrischen Leitfähigkeit.

Ebenso macht sich der Einfluss von Tellur auf die thermoelektrischen Eigenschaften in der Lage des Extremums des Seebeck-Koeffizienten bemerkbar. Während die geringste Te-Dotierung ein relativ schmales Extremum des Seebeck-Koeffizienten

Tabelle 5: Übersicht der Te-substituierten Skutteruditproben (relative Dichte bezogen auf CoSb_3)

Zusammensetzung	Bezeichnung	at.-% Te	Dichte [g/cm ³]	rel. Dichte
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$	1575 - D38	0.31	7.24	94.8%
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}\text{Te}_{0.094}$	1580 - D39	0.59	7.26	95.0%
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.88}\text{Te}_{0.12}$	1618 - D57	0.75	7.29	95.4%
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.84}\text{Te}_{0.16}$	1619 - D58	1.00	7.34	96.1%
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.64}\text{Te}_{0.36}$	1620 - D59	2.25	7.42	97.1%

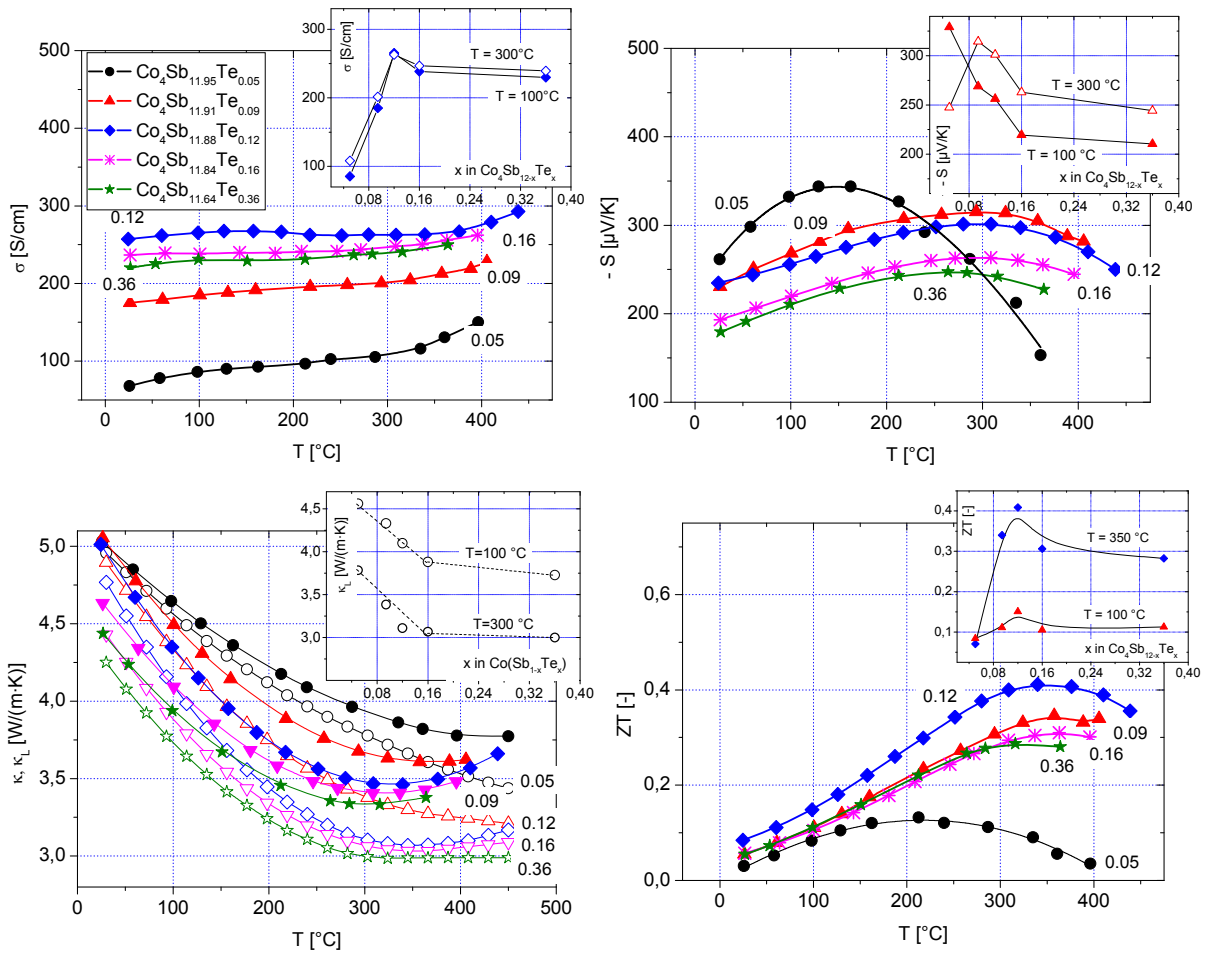


Abbildung 39: Thermoelektrische Eigenschaften der CoSb_3 -Skutterudite mit Te-Substitution in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Einsätze zeigen die Variation der Messgröße mit der Te-Konzentration. Die Zahlen an den Kurven kennzeichnen den jeweiligen Te-Gehalt. Das Diagramm unten rechts zeigt die Werte für die Wärmeleitfähigkeit κ und für den Gitteranteil κ_L .

von $-325 \mu\text{V/K}$ bei ca. $120 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt, sind die zugehörigen Temperaturverläufe der weiteren Proben einander sehr ähnlich, mit breiten Extrema bei 250 bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Hier zeigt sich der Te-Einfluss besonders in einer Verringerung des Absolutbetrages dieses Extremums mit zunehmender Dotierung und einer leichten Verschiebung zu geringeren Temperaturen.

Zusammen gefasst ergeben diese einzelnen Eigenschaften eine maximale thermoelektrische Gütezahl von 0.4 bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ für $\text{Co}_4\text{Sb}_{0.88}\text{Te}_{0.12}$. Die T-Verschiebung der Extrema von $S(T)$, $\rho(T)$ und $\kappa(T)$ mit steigender Te-Konzentration ist in der Abfolge der Maxima in den $ZT(T)$ -Verläufen kaum erkennbar. Eine Interpolation dieser Abfolge deutet höchste ZT -Werte für die Zusammensetzung $\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$ in Umgebung von $x = 0.03$ hin.

6.6 Kombinierte Substitution mit Nickel und Tellur

Bisher wurden die Einflüsse der unterschiedlichen Möglichkeiten der Substitution von Kobalt und Antimon getrennt voneinander betrachtet. Die Erkenntnisse dieser Untersuchungen und die identifizierten optimalen Konzentrationswerte sollen durch eine gleichzeitige Substitution von Antimon durch Tellur bzw. von Kobalt durch Nickel zu einer weiteren Verbesserung der Materialeffizienz kombiniert werden. Die Herstellung entspricht derjenigen der allein mit Nickel bzw. Tellur substituierten Proben. Eine Übersicht der Proben gibt Tabelle 6 wider.

Es ist zu erwarten, dass die gleichzeitige Substitution für Kobalt und Antimon ähnlich einer Doppeldotierung unabhängig voneinander den Grad der Gitterstörung und die Ladungsträgerdichte erhöht, da sowohl Ni als auch Te substituierend als Elektronendonatoren wirken und unterschiedliche Gitterplätze besetzen. Die bei der Te-Substitution beobachtete Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit sollte sich durch Ni-Substitution noch etwas verstärken lassen.

An diesen Skutteruditen wurden Messungen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit sowie des Seebeck-Koeffizienten durchgeführt. Die thermische Leitfähigkeit variiert nur leicht mit dem Dotierungsgrad. Während die Dotierung mit Tellur allein einen positiven Effekt in Form einer reduzierten thermischen Leitfähigkeit gezeigt hatte, wirkt in Gegenwart von Nickel die Zufügung von Tellur diesem Effekt teilweise entgegen, d.h. die Proben gleichen Ni-Gehalts wiesen mit dem Te-Gehalt steigende κ -Werte auf. Dies führt zu einer weniger stark verringerten Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu undotiertem Material.

Die elektrische Leitfähigkeit andererseits ist stark dotierungsabhängig, zeigt aber nur geringe Veränderung mit der Temperatur. Die höchsten Werte für σ von ca. 1000 S/cm wurden für hoch dotierte Proben erreicht. In Abbildung 40 sind die TE-Eigenschaften dargestellt. Sechs Proben mit jeweils paarweise gleicher Ni-Konzentration (0, 2.0 und 2.5 at.-%) und jeweils geringer bzw. hoher Te-Dotierung wurden miteinander verglichen. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigt erhöht die Te-Zugabe allein mit steigender Konzentration die elektrische Leitfähigkeit im Rahmen der Bandleitung mit σ -Werten im Bereich von 200 bis 300 S/cm.

Die zusätzliche Ni-Substitution ist in der Lage, diese Werte auf ca. 1000 S/cm zu erhöhen. Hierbei wird mit ca. 2.0 at.-% Nickel eine obere Grenze für halbleitendes Material erreicht, da die Proben mit 2.5 at.-% Nickel bereits metallisches Verhalten

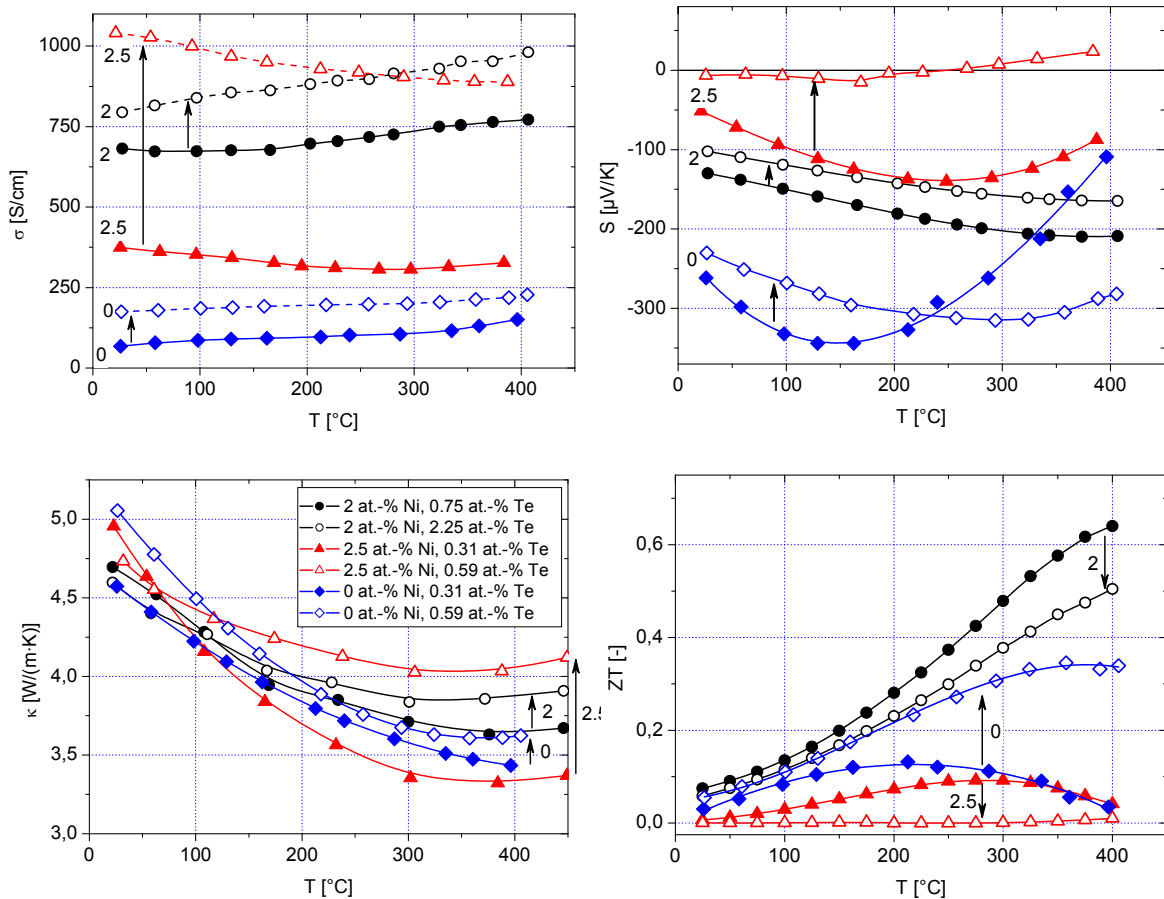


Abbildung 40: Thermoelektrische Eigenschaften von CoSb_3 mit kombinierter Substitution. Gefüllte Symbole: Geringe Te-Konzentration; Offene: Höhere Te-Konzentration bei gleichem Ni-Gehalt.

mit verringerten σ -Werten im höheren Temperaturbereich zeigen. Dies deutet auf die Formierung metallischer Fremdphasen hin.

Sowohl durch Te-Variation bei konstantem Ni-Gehalt als auch im umgekehrten Fall war eine starke Verringerung der Absolutwerte des Seebeck-Koeffizienten mit steigendem Dotierungsgrad in Übereinstimmung mit den theoretischen Kalkulationen zu verzeichnen [68]. Auffallend ist, dass der Übergang in den intrinsischen Bereich für die Probe $\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$, der sich in den σ -Werten nur andeutet, für den Seebeck-Koeffizienten bereits ab ca. 150 °C deutliche Auswirkungen zeigt. Die stärker Te-dotierte Probe weist bereits einen deutlich flacheren Temperaturverlauf für $S(T)$ auf. Für die Proben mit höchstem Ni-Gehalt ergeben sich mit zunehmender Te-Dotierung nur noch S-Werte nahe Null.

Eine Homogenitätsprüfung durch die Seebeck-Sonde (SMP) ergab keinerlei Hinweis auf metallische Fremdphasen im Rahmen des Auflösungsvermögens, die einen elektrischen Kurzschluss über die Probe erklären könnten. Es besteht die Möglichkeit, dass bei einer sehr feinen Fremdphasenverteilung die Auflösung der SMP (20-30 μm) nicht ausreicht, um diese sichtbar zu machen. Doch auch REM- und EDX-

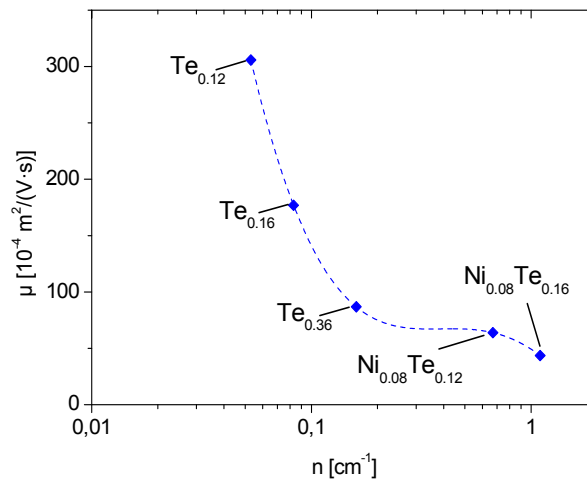


Abbildung 41: Ladungsträgerbeweglichkeit bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration.

Analysen konnten keinen Hinweis auf metallische Einschlüsse liefern. Das bestätigt die Vermutung, dass ein Ni-Gehalt um 2.0 at.-% einen guten Kompromiss zwischen hoher elektrischer Leitfähigkeit bei gleichzeitig guten Werten für den Seebeck-Koeffizienten darstellt.

Dies spiegelt sich auch in der thermoelektrischen Effektivität wider, da die thermische Leitfähigkeit nur geringfügig mit dem Substitutionsgrad variiert. Die hoch dotierten Proben zeigen gerade bei höheren Temperaturen zwar aufgrund ihrer größeren elektrischen Leitfähigkeit höhere κ -Werte, jedoch bewegt sich diese Zunahme maximal im Bereich von 10% für die thermoelektrisch interessanten Materialien, d.h. solchen mit hinreichend hohen S-Werten. Diese Einflüsse kombinieren zu einem Maximalwert für die thermoelektrische Effektivität von 0.63 bei 400 °C, der für die Zusammensetzung $(\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.92})_4\text{Sb}_{0.88}\text{Te}_{0.12}$ berechnet wurde. Der zugehörige Temperaturverlauf weist auf maximale Werte für ZT etwas oberhalb von 400 °C hin und gibt damit den effektivsten Anwendungsbereich für dieses Material vor.

An einigen Proben der drei unterschiedlichen Dotierungsreihen wurden Hall-Messungen bei Raumtemperatur am NEDO-Center der Universität in Cardiff, Wales, UK durchgeführt. Diese bestätigen die bereits angenommenen Einflüsse der Ni-, Te-

Tabelle 6: Übersicht der Skutteruditproben mit kombinierter Ni- und Te-Substitution. Die relative Dichte ist auf CoSb_3 bezogen.

Zusammensetzung	Bezeichnung	at.-% Ni	at.-% Te	Dichte [g/cm ³]	rel. Dichte
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$	1575 - D38	0	0.31	7.24	94.76
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}\text{Te}_{0.09}$	1580 - D39	0	0.59	7.26	95.03
$(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$	1581 - D40	2.5	0.31	7.25	94.90
$(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_4\text{Sb}_{11.91}\text{Te}_{0.09}$	1582 - D41	2.5	0.59	7.22	94.50
$(\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08})_4\text{Sb}_{11.88}\text{Te}_{0.12}$	1610 - D44	2.0	0.75	7.21	94.37
$(\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08})_4\text{Sb}_{11.64}\text{Te}_{0.36}$	1621 - D60	2.0	2.25	7.26	95.03

bzw. kombinierten Substitution und sind in Abbildung 41 dargestellt. Während der Zusatz von Tellur die Trägerdichte nur gering erhöht, aber die Beweglichkeit stark herabsetzt, verringert die Ni-Substitution auch die Beweglichkeit, kann aber die Ladungsträgerdichte deutlich heraufsetzen.

6.7 Einfluss von Phaseninhomogenitäten

Probenserien eines bestimmten Ni/Te-Substitutionsgrades, jedoch mit unterschiedlichen Anteilen zusätzlicher Sb- bzw. CoSb_2 -Phasen sollten Aufschluss über den Einfluss dieser Phasen auf die Transporteigenschaften aufzeigen. Hierzu wurden zusätzliche Messungen des Hall-Koeffizienten im Tieftemperaturbereich durchgeführt, um die Veränderung der Ladungsträgerkonzentration unter dem Einfluss dieser Zusatzphasen besser zu verstehen.

Nanostrukturierte Skutterudite mit 2 at.-% Ni- und 2.25 at.-% Te-Dotierung $(\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08})_4\text{Sb}_{11.88}\text{Te}_{0.12}$ wurden mit unterschiedlichen Zugaben von Antimon und CoSb_2 präpariert. Tabelle 7 enthält eine Übersicht dieser Proben. Die tatsächliche Phasenzusammensetzung wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie und anschließender Rietveld-Verfeinerung ermittelt und ist in vol.-% angegeben. Die Probenbezeichnung gibt sowohl die Pulverkennung (D-Nummer) als auch die laufende Nummer des zugehörigen Presslings an. Die drei Probenserien wurden in unterschiedlichen Präparationsdurchgängen hergestellt. Da diese Herstellungsmethode sensibel gegenüber geringen Unterschieden in der Zusammensetzung oder den Prozessparametern ist, wurden nur Proben einer Serie miteinander verglichen. Ein Vergleich quer durch die Serien war meist nicht möglich.

Tabelle 7: Übersicht der drei Probenserien $(\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08})_4\text{Sb}_{11.88}\text{Te}_{0.12}$ mit unterschiedlichen Anteilen an zusätzlichen Sb- und CoSb_2 -Phasen (Angaben in vol.-%)

	1. Serie		2. Serie		
zus. Phasen	1.3%Sb 0% CoSb_2	0Sb 1.6% CoSb_2	0%Sb 0.4% CoSb_2	0%Sb 1.3% CoSb_2	0%Sb 4.6% CoSb_2
Probenbez. KTH	D110	D111	D99	D92	D97
Probenbez. DLR	1904	1905	1980	1983	1988
Dichte [g/cm^3]	7.36	7.46	7.47	7.48	7.49
% theor. Dichte	96.3	97.6	97.8	97.9	98.0
zus. Phasen 3. Serie	1.9%Sb 0% CoSb_2	0%Sb 5.3% CoSb_2	0%Sb 4.8% CoSb_2	0%Sb 3.9% CoSb_2	
Probenbez. KTH	D113	D120	D121	D119	
Probenbez. DLR	2136	2138	2140	2141	
Dichte [g/cm^3]	7.34	7.37	7.41	7.36	
% theor. Dichte	96.1	96.5	97.0	96.3	

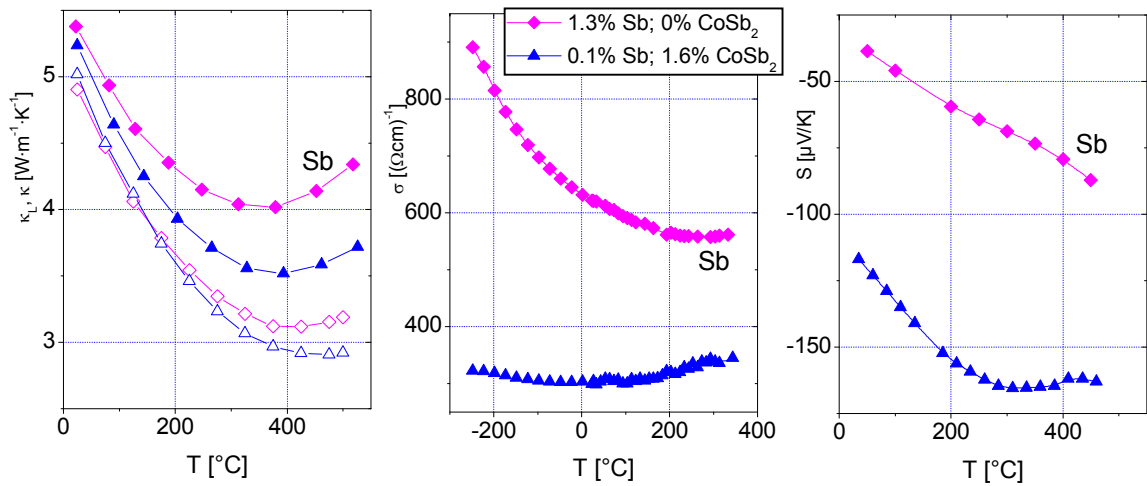


Abbildung 42: Thermoelektrische Eigenschaften der ersten Probenserie zur Bestimmung des Phaseneinflusses. Offene Symbole stellen die Gitterwärmeleitfähigkeit dar.

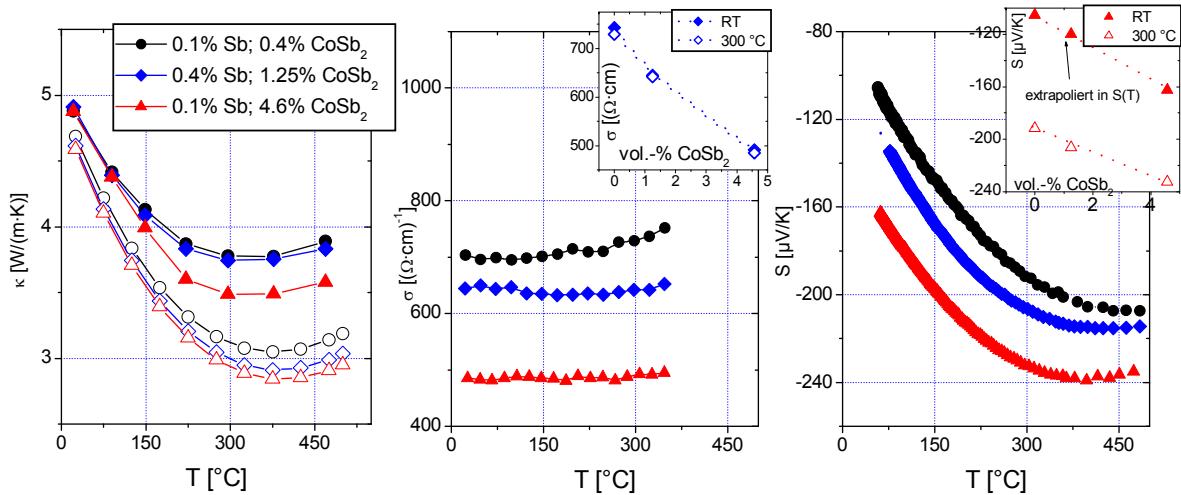


Abbildung 43: Thermische, elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient vs. Temperatur der zweiten Probenserie zur Bestimmung des Phaseneinflusses. Der jeweilige Einsatz zeigt die Werte bei Raumtemperatur und bei 300 °C in Abhängigkeit des CoSb₂-Anteils.

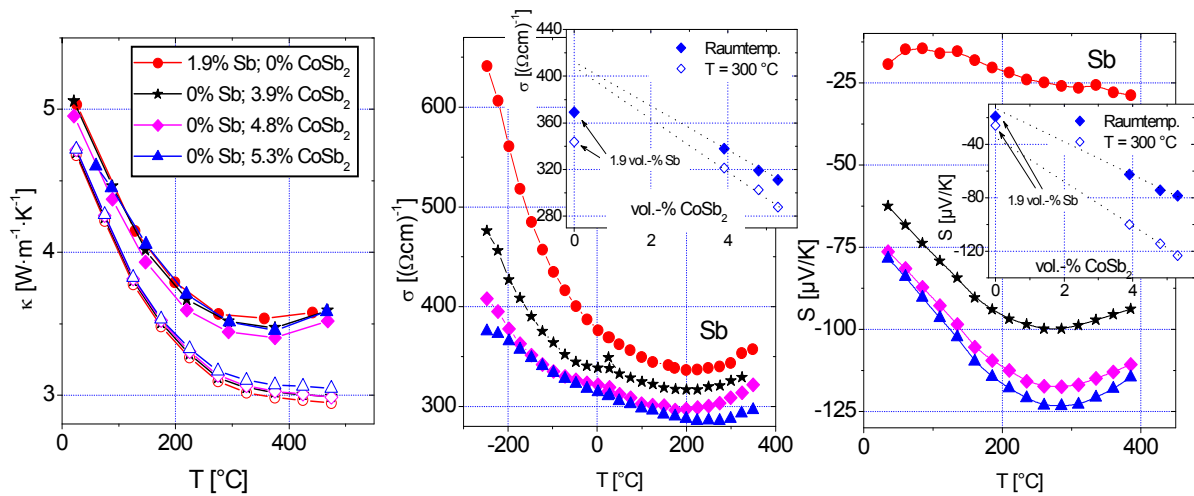


Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften der dritten Probenserie bzgl. des Phaseneinflusses. Die Einsätze zeigen die jeweilige Variation mit der Phasenzusammensetzung.

Abbildung 42 bis Abbildung 44 zeigen die gemessenen thermoelektrischen Eigenschaften dieser drei Probenserien. Die Probe mit der höchsten CoSb_2 -Konzentration der zweiten Probenserie, alle Proben der dritten, sowie die CoSb_2 -versetzte der ersten Serie weisen unabhängig von der Dotierung und der Phasenkomposition nahezu die gleiche thermische Leitfähigkeit auf.

Im Bereich zwischen Raumtemperatur bis ca. 400 °C fällt diese von etwa 5 auf annähernd 3.5 W/(mK) . Abweichungen hiervon finden sich für die Probe mit Sb-Zusatz der ersten Serie und die phasenreine und schwach CoSb_2 -versetzte Probe der zweiten Serie. Diese weisen gegenüber den anderen eine erhöhte thermische Leitfähigkeit auf, wobei die Differenz mit zunehmender Temperatur steigt.

Die elektrische Leitfähigkeit spiegelt dieses Bild wider: Die Proben erhöhter thermischer Leitfähigkeit weisen auch die höchsten σ -Werte (zwischen 600 und 800 S/cm) auf, sodass die erhöhte Wärmeleitfähigkeit auf den stärkeren Betrag des elektrischen Anteils zurückzuführen ist. Die berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit entspricht diesem Bild nicht vollständig, da gerade bei der ersten Probenserie die k_L -Kurven besonders bei höheren Temperaturen voneinander abweichen, was auf bisher unberücksichtigte Leitungsprozesse hindeutet.

Bei allen untersuchten Proben war ein Minimum in der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten, welches auf einen Übergang zum intrinsischen Halbleiter hinweist. Das Minimum verschiebt sich mit zunehmendem CoSb_2 -Gehalt zu höheren Temperaturen.

Die Proben der dritten Serie wiesen einen linearen Zusammenhang der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Konzentration an CoSb_2 auf, wie aus dem Einsatz in Abbildung 44 erkennbar ist. Eine Extrapolation dieser Werte auf eine CoSb_2 -Konzentration von 0% , also zu reinem CoSb_3 , resultiert in höheren σ -Werten auch im Vergleich zu den mit Antimon versetzten Proben.

Die Messergebnisse für den Seebeck-Koeffizienten widersprechen diesem Bild jedoch. Auch hier lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem CoSb_2 -Gehalt und dem Seebeck-Koeffizienten erkennen, jedoch mit höheren Absolutwerten bei steigender CoSb_2 -Konzentration. Die auf reines Material extrapolierten S-Werte entsprechen denen der Proben mit Überschuss-Sb, die bei Raumtemperatur geringe Werte von $-40\text{ }\mu\text{V/K}$ für 1.29 at.-% Antimon und $-20\text{ }\mu\text{V/K}$ für 1.87 at.-% Antimon ergaben.

Hieraus lässt sich schließen, dass das Vorhandensein von CoSb_2 der Materialgüte zuträglich ist, während sich ein zusätzlicher Sb-Anteil negativ auswirkt. Generell ist

jedoch bekannt, dass homogene Phasen höhere ZT-Werte erreichen als inhomogene Materialien. Der Einfluss von CoSb_2 weist damit auf Reserven bei der Optimierung von dotiertem bzw. legiertem CoSb_3 hin.

Eine Überprüfung des Langzeitverhaltens bei Anwendungstemperaturen muss jedoch noch die Stabilität der Phasenzusammensetzung zeigen.

6.7.1 Hall-Effekt

An den Proben der dritten Serie zur Bestimmung des Einflusses von Phaseninhomogenitäten wurden Messungen des Hall-Effektes durchgeführt, um Aufschluss über die Veränderung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit zu erhalten.

Das einfache Modell für den Halleffekt (Gleichgewicht zwischen Lorentz- und Zentripetalkraft) lässt einen linearen Zusammenhang zwischen der Stärke des B-Feldes und der Hallspannung erwarten, aus dem die Ladungsträgerdichte errechnet werden kann. An den untersuchten Skutteruditen wurden jedoch bei tiefen Temperaturen erhebliche Abweichungen von dieser Linearität beobachtet. Abbildung 45 zeigt beispielhaft die gemessenen Verläufe der Hall-Spannungen einer Skutteruditprobe im Vergleich zu einer FeSi_2 -Probe. Letztere diente als Vergleichsprobe, um apparative Fehler der Messanlage als Ursache für die unerwarteten Ergebnisse ausschließen zu können. Um die an den Skutteruditproben erhaltenen Messsignalverläufe trotz des nichtlinearen Verhaltens geeignet auswerten zu können, war die genaue Kenntnis der zugrunde liegenden Effekte notwendig.

Als mögliche Fehlerquelle kam die Art der Probenkontaktierung in Frage, die bei den hohen elektrischen Leitfähigkeiten der Skutteruditproben bei tiefen Temperaturen in einem äußeren B-Feld zu starken Asymmetrien der Stromlinien führen könnte. Die

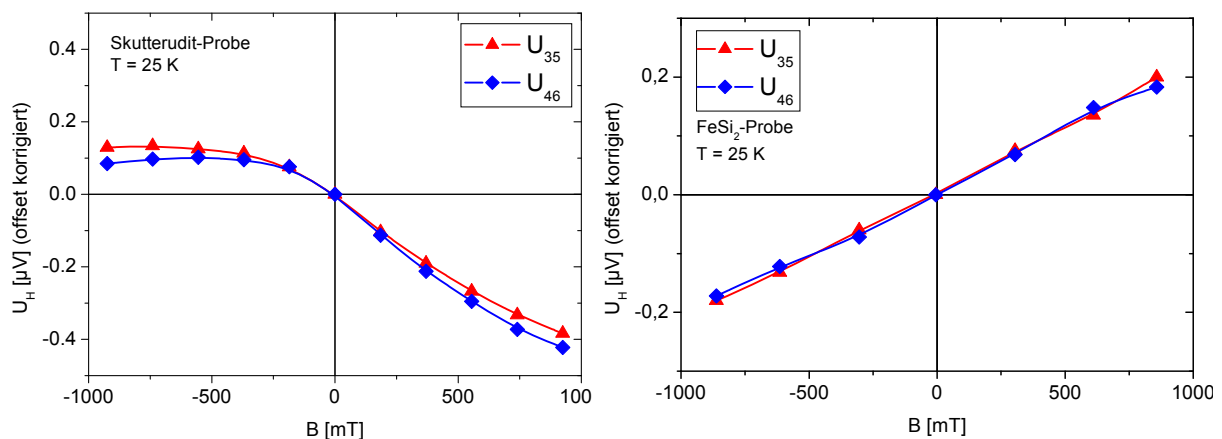


Abbildung 45: Unsymmetrischer Verlauf der Hallspannung U_H vs. B-Feld einer Skutteruditprobe (links) im Vergleich zum symmetrischen Ergebnis einer FeSi_2 -Probe bei 25 K.

Stromkontakte bedeckten die gesamte Probenbreite (siehe 5.3.5), konnten jedoch aufgrund ihrer geringen Dicken einen höheren Widerstand aufweisen als die Probe selbst, sodass eine flächige Stromeinspeisung nicht mehr gegeben wäre.

Tests mit veränderten Stromkontakten (Ein- oder Dreipunktkontakte, siehe Abbildung 46) zur Verbesserung der Symmetrie führten nicht zu einer Linearisierung der $U_H(B)$ -Verläufe. Weiterhin wurde das Länge/Breite-Verhältnis der Proben hinsichtlich des Modells einer „unendlich“ langen Probe variiert, um somit möglichst parallele Feldlinien an den Orten der Hall-Kontakte zu erzielen. Auch dies zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Spannungsverläufe.

Zudem wurde eine Temperaturabhängigkeit der Versatzspannungen bei allen Proben beobachtet, die sich durch die Variation der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur erklärt. Die Messung mit dem Lock-In-Verstärker machte es notwendig, auch bei $B=0$ eine geringe Versatzspannung einzustellen. Die mit der Temperatur steigende Leitfähigkeit der Probe bedingt die geometrische Asymmetrie der elektrischen Kontakte zur U_H -Messung einen kleineren Spannungsabfall bei höheren Temperaturen und somit eine geringere Versatzspannung. Unterschiedliche Versatzspannungs-Verläufe für die beiden Messkanäle (3-5 bzw. 4-6, siehe 5.3.5) sind somit auf verschiedene Voreinstellungen an den Abgleichwiderständen zurückzuführen und können durch Normierung kompensiert werden.

Die asymmetrischen Hallspannungen wurden durch die Zerlegung der Messkurven in eine gerade und eine ungerade Funktion analysiert. Ist der Hall-Effekt lediglich von einer geraden Funktion überlagert, sollte der separierte ungerade Anteil die erwartete lineare Abhängigkeit der Hall-Spannung vom Magnetfeld ergeben. Abbildung 47 stellt exemplarisch die Separation einer Messkurve in einen geraden und einen ungeraden Anteil dar. Aus der Steigung des linearen Teils der ungeraden Funktion für große Magnetfeldstärken ist die Ladungsträgerkonzentration zu bestimmen.

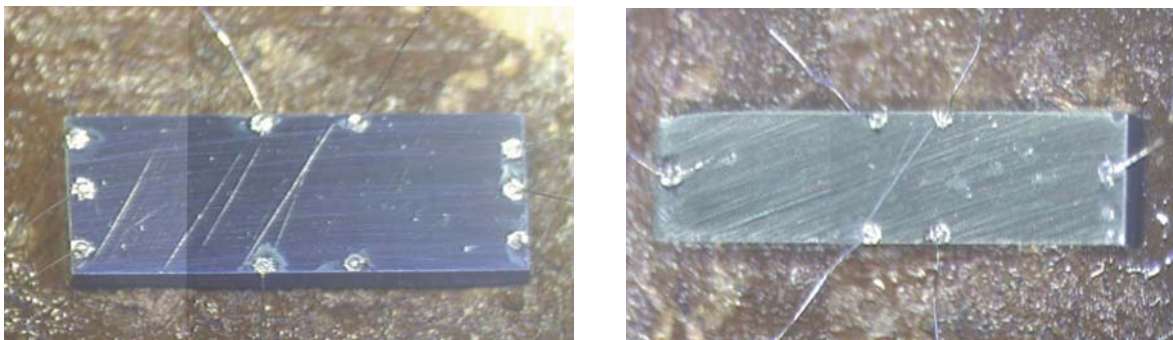


Abbildung 46: Skutterudit-Probe mit Laser-geschweißten Pt-Kontaktdrähten für die Hallmessung. Links: Drei-Punkt-Stromkontakte; rechts: Einzel-Punkt-Stromkontakte.

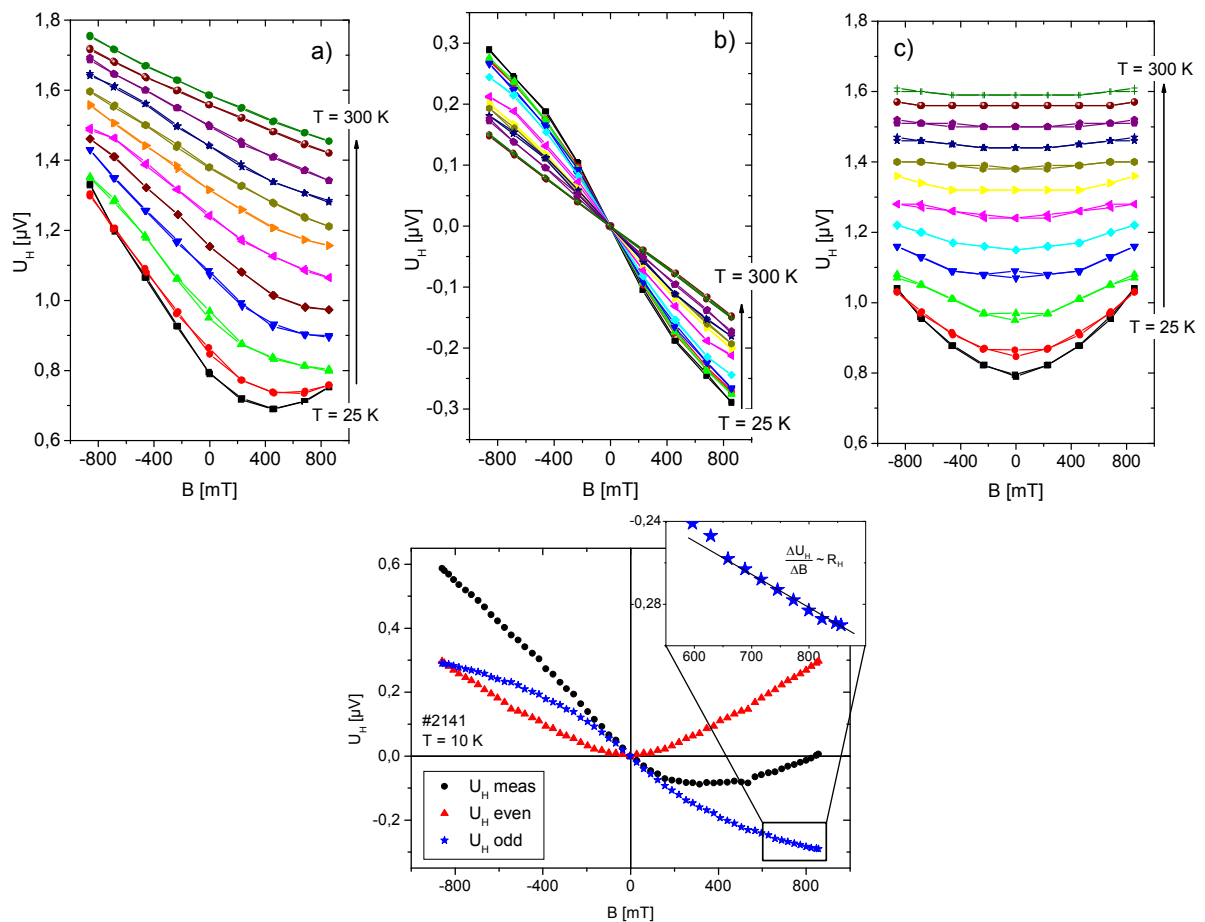


Abbildung 47: Temperaturabhängige Veränderung zwischen 25 bis 300 K (oben) der gemessenen Hallspannung (a), des geraden (b) und ungeraden (c) Anteils an einer Skutteruditprobe und eine hochauflösende Messung bei 10K.

Tatsächlich resultiert die Signalzerlegung in einem „S“-förmigen Verlauf der ungeraden Funktion, mit einem vergrößerten Anstieg bei kleinen Feldstärken. Die Ursache hierfür besteht im magnetischen Verhalten von Nickel. Eine Referenzmessung an einer CoSb_3 -Probe ohne Zusatz von Dotierungsatomen resultierte in einer linearen $U_H(B)$ -Abhängigkeit. Das bedeutet, dass das Nickel in den dotierten Proben bei geringen Magnetfeldstärken und niedrigen Temperaturen ein ferromagnetisches Verhalten zeigt, das ab ca. 0.6 T gesättigt ist.

Eine Hysterese konnte nicht nachgewiesen werden. Es liegt jedoch nahe anzunehmen, dass durch die homogene Verteilung und die geringe Konzentration der Ni-Atome aufgrund ihres substituierenden Einbaus in die Gitterstruktur keinerlei Weiss'sche Bezirke ausgebildet werden, sodass keine Remanenz- auftritt.

Der Verlauf des geraden U_H -Anteils mit dem B-Feld gleicht der eines in die Sättigung laufenden Magnetowiderstandes. Tatsächlich zeigt eine genauere Untersuchung der magnetfeldabhängigen elektrischen Leitfähigkeit und der Änderung des geraden Anteils der Hallspannung bei gleicher Feldstärke einen direkten Zusammenhang. Für beide Messspannungen, U_σ und $U_{H,\text{gerade}}$, ändert sich $\frac{1}{U} \frac{dU}{dB}$ in gleicher Weise mit der

Temperatur, da $\frac{dU}{dB}$ sich mit der Temperatur verändert, aber nicht mit der Versatzspannung skaliert. Dies konnte durch folgende Gleichungen bestätigt werden:

$$\Delta U_{H,gerade} = I \cdot (R(B=0) - R(B)) = I \cdot \frac{I_{off}}{A} \left(\frac{1}{\sigma_0} - \frac{1}{\sigma(B)} \right)$$

$$\frac{dU}{dB} = I \frac{I_{off}}{A} \left(\frac{d}{dB} \frac{1}{\sigma(B)} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{U} \frac{dU}{dB} = \sigma(B) \left(\frac{d}{dB} \frac{1}{\sigma(B)} \right)$$

Die Größe I_{off} ist der elektrische Versatz der Kontaktstellen und ist zunächst noch unbekannt, da er sich nicht nur aus den vermessenen Längenunterschieden auf der Probenoberfläche, sondern zusätzlich aus der Einstellung der kompensierenden Potentiometer ergibt.

$\Delta U_{H,gerade}$ kann je nach Probe positive oder negative Werte annehmen. Dies zeigt sich in den Diagrammen U_H vs. B im Auftreten der Asymmetrie bei positiven oder negativen B -Feldstärken und ist eine Folge der jeweiligen Phasenlage des Messsignals.

Die Lösung des Problems des unerwartet nicht-linearen Verlaufs von $U_H(B)$ führte zu dem beschriebenen neuen Auswerteverfahren für den Halleffekt. Unter Abtrennung dieser überlagerten Effekte wurden aus den gemessenen Hallspannungen die Ladungsträgerdichte und –beweglichkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 wiedergegeben.

Die Ladungsträgerdichten liegen für alle vier dotierten Proben in der gleichen Größenordnung von ca. $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und variieren zwischen 3 und $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ über den gesamten Temperaturbereich. Die Variation von n mit dem Gehalt an zusätzli-

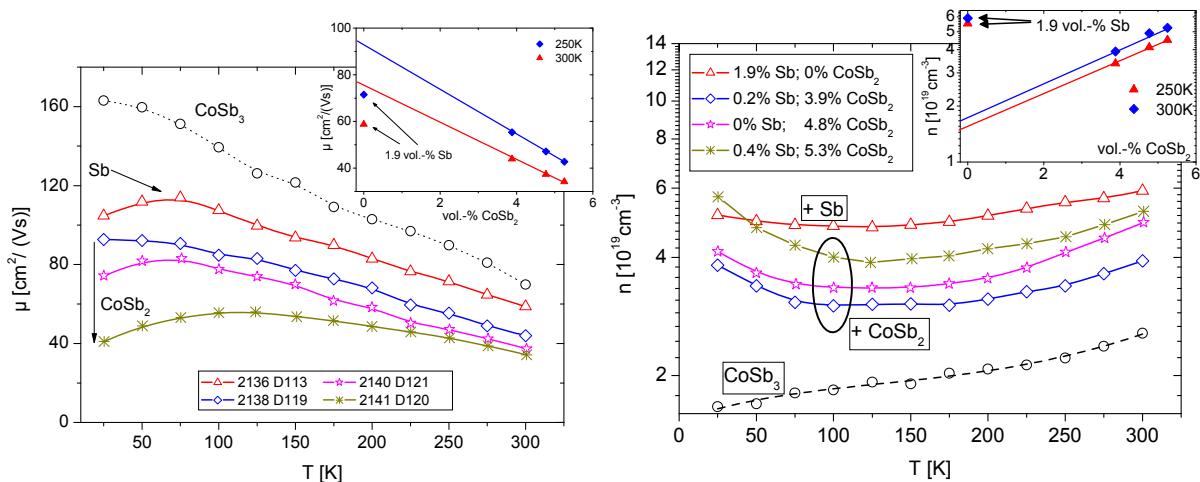


Abbildung 48: Ladungsträgerbeweglichkeit μ und –dichte n der dritten Probenserie, bestimmt durch die Hall-Effekt-Messung. Der jeweilige Einsatz zeigt die Variation von μ und n mit dem CoSb_2 -Gehalt.

chen Phasen zeigt für eine konstante Temperatur einen Trend zur deutlichen Erhöhung der Ladungsträgerdichte mit zusätzlichem Sb-Gehalt, während sich die zusätzliche CoSb_2 -Phase nur leicht positiv auf die Trägerdichtenerhöhung auswirkt.

Bei der Ladungsträgerbeweglichkeit kehrt sich dieses Bild um. Der Sb-Zusatz weist gegenüber dem CoSb_2 -Zusatz eine weniger starke Verringerung der μ_H -Werte auf. Dies resultiert in den bereits beschriebenen hohen Werten der elektrischen Leitfähigkeit der Sb-Proben. Insgesamt sind die μ_H -Werte der dotierten Proben in guter Übereinstimmung mit den Werten, die von Dyck et.al. [69] berichtet werden, während die Werte für das undotierte Material um ca. eine Größenordnung geringer sind. Dies lässt sich vermutlich auf den Einfluss der zusätzlichen Sb-Phase wie auch der im Nanomaterial verstärkten Korngrenzenstreuung der Ladungsträger zurückführen.

Da in die Ermittlung dieser korrigierten Messwerte jedoch die o.g. Zusatzgrößen eingehen, ist anzunehmen, dass mit dieser Methode und dem zur Verfügung stehenden maximalen B-Feld von 0.9 T eine eindeutige Signifikanz nicht aufzulösen ist. Ladungsträgerstatistik und Inhomogenitäten sind die wahrscheinlichsten Ursachen für die schwache Temperaturabhängigkeit der Hall-Konzentration. Es wird geschlossen, dass die Ladungsträgerdichte im untersuchten Temperaturbereich konstant bleibt.

Messungen in etwas stärkeren Magnetfeldern, in denen der lineare Abschnitt von $U_H(B)$ besser ausgeprägt erscheint, könnten hier noch etwas genauere Werte liefern und aussagekräftiger erscheinen. Jedoch ist mit den angeführten Limits für n eine obere bzw. untere Grenze für diese Proben anzunehmen.

Dies wird durch die Variation der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Konzentration zusätzlicher Phasen bestätigt, da diese dem Trend der elektrischen Leitfähigkeit folgt, also die Veränderung der Ladungsträgerdichte hier kaum eine Rolle spielt.

Mit dem Nachweis der Beweglichkeitsreduzierung durch CoSb_2 ist gezeigt, dass auch diese Phase als Verunreinigung die thermoelektrische Effektivität von CoSb_3 vermindert.

6.7.2 Magnetowiderstand

Die Messungen des Hall-Effektes gaben Hinweise auf ein magneto-resistives Verhalten der dotierten Skutteruditproben. Um Aufschluss über die Variation des elektrischen Widerstandes der Proben mit dem Magnetfeld zu erhalten, wurde zusätzlich zur Hallspannung der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ bei unterschiedlichen B-Feldstärken gemessen. Tatsächlich zeigte sich für die meisten untersuchten

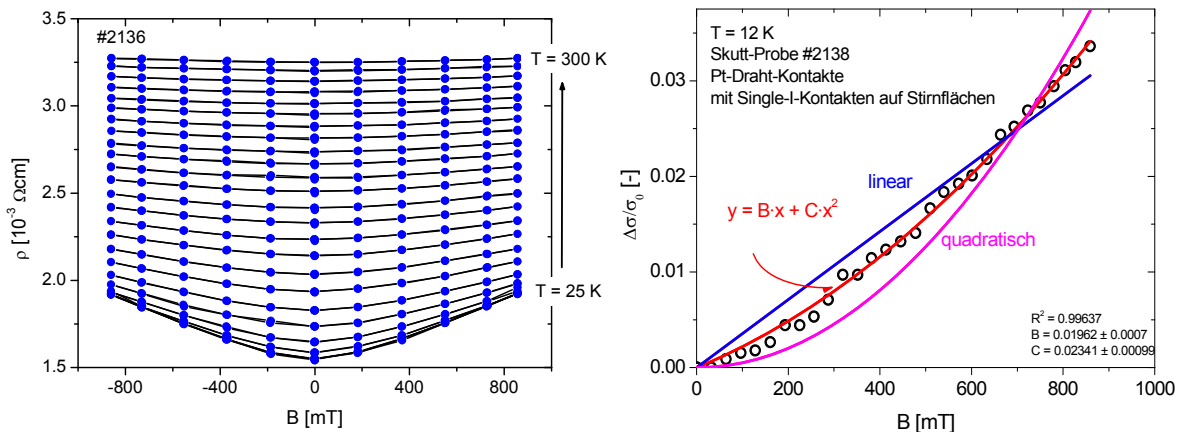


Abbildung 49: Links: Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes im Temperaturbereich 25-300 K der Probe mit höchstem Sb-Zusatz; rechts: linearer und quadratischer Fit der Messdaten bei 12 K (rechts) an der Probe mit höchstem CoSb_2 -Zusatz.

Proben eine deutliche Abnahme der ρ -Werte mit zunehmendem Magnetfeld. Abbildung 49 zeigt beispielhaft die Änderung von ρ sowohl mit der Feldstärke als auch mit der Temperatur.

Die Stärke der Magnetfeldabhängigkeit, d.h. die maximale Änderung

$$\frac{\rho(B=B_{\max}) - \rho(B=0)}{\rho(B=0)} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0}$$

fällt mit steigender Temperatur ab bis sie schließlich bei Raumtemperatur kaum noch in Erscheinung tritt. Auch für weitere Proben konnte ein ähnlicher Verlauf des spezifischen Widerstandes mit dem Magnetfeld beobachtet werden.

Abbildung 49 (rechts) zeigt beispielhaft die Ergebnisse der $\rho(B)$ -Messung der Probe #2138 bei einer Temperatur von 12 K. Die Werte weisen im Bereich kleiner B-Felder einen quadratischen Verlauf auf (Schwachfeld-Magnetowiderstand), der bei höheren Feldern in einen linearen Zusammenhang übergeht (Starkfeld-Magnetowiderstand). Auch bei den höchsten zur Verfügung stehenden Feldern von ca. 1 Tesla konnte keinerlei Sättigung nachgewiesen werden.

Zum Vergleich konnte an einer undotierten Skutteruditprobe (D122, #2207) nur eine sehr schwache Magnetfeldabhängigkeit für $\rho(B)$ festgestellt werden. Die stärkste Ausprägung des Magnetowiderstandes findet sich bei der Probe mit höchstem Anteil an Sb-Zusatz, wie Abbildung 50 zeigt. Diese Probe weist auch die höchsten Werte der elektrischen Leitfähigkeit auf. Wie die bisherigen Messdaten zeigen, verringert der Sb-Zusatz zwar die Ladungsträgerbeweglichkeit, erhöht aber zugleich die –dichte deutlich.

Es ist unerwartet, dass bei diesen noch vergleichsweise schwachen Feldstärken bereits Änderungen des elektrischen Widerstandes von bis zu 25% zu beobachten sind, während z.B. von Dyck et.al. Änderungen von bis zu 6 % bei Feldstärken von 5 T berichtet werden [69].

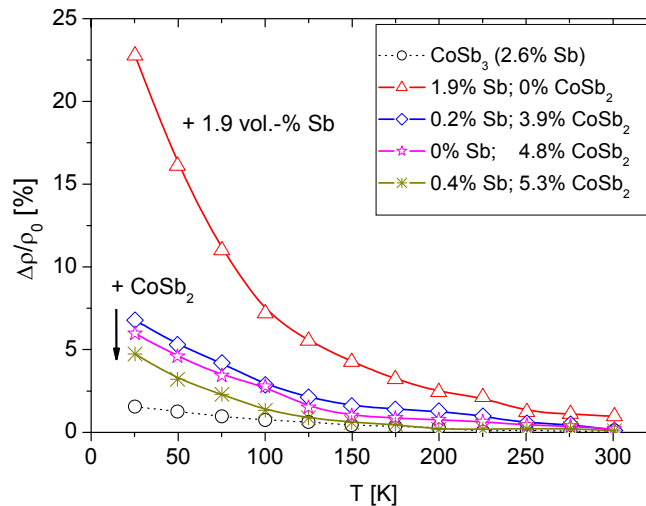


Abbildung 50: Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes der Skutteruditproben zur Untersuchung des Phaseneinflusses.

6.8 Strukturfüllung

Es wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, um die nanostrukturierten Skutterudite mit Cer als Gastatom zu füllen. Dazu wurde eine geringe Menge Cer mit dem Skutteruditpulver in einer Kugelmühle möglichst homogen vermischt, um durch das anschließende Heißpressen eine Strukturfüllung erreichen zu können.

Die Ergebnisse dieser Versuche haben gezeigt, dass einerseits die thermische Leitfähigkeit nicht, wie erwartet, signifikant herabgesetzt werden konnte und andererseits durch den Abrieb der Mahlbecher die Zusammensetzung und damit die Eigenschaften des Materials in unkontrollierter Weise verändert wurden. Der Grund für das Fehlschlagen der erwarteten Füllung der Gitterleerstellen besteht vermutlich in der hohen Duktilität des verwendeten Cers, das beim Mahlen in der Kugelmühle eine Feinpulverisierung verhindert und damit die Voraussetzung der homogenen Verteilung nicht erfüllt. Somit kann auch die anschließende Wärmebehandlung unter mechanischem Druck nicht zum gewünschten Erfolg führen.

Es sind deshalb Alternativen zur Feinverteilung des Cers oder anderer Füllerelemente erforderlich, um eine Strukturfüllung im Anschluss an die solvothermale Präparation des Skutterudits herbeizuführen.

7 Diskussion

7.1 Mikrostrukturanalyse und Pressparametervariation

Die Korngrößen der nanostrukturierten Pulver zeigten eine enge Verteilung um 40 nm (BET-Untersuchungen). Einige der Proben wurden nach der Verdichtung durch das Heißpressen nochmals auf ihre Korngrößenverteilung hin untersucht, um Informationen über Kornwachstum und Sinterprozesse zu erhalten. Speziell sollten diese Untersuchungen Aufschluss über den Erhalt oder Verlust der Nanostrukturierung liefern. Zu diesem Zweck wurden mit der Atom-Kraft-Mikroskopie (AFM) und hoch auflösender Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) Untersuchungen durchgeführt. Tatsächlich wurden Korngrößen zwischen 175 und 600 nm gefunden, also etwa das 10fache der Größe der Ausgangspulver.

Die Mikrostrukturuntersuchungen mit REM und TEM haben bestätigt, dass die Präparationsmethode der nasschemischen Kopräzipitation zu nanostrukturierten Pulvern führt. Das Ergebnis der REM-Aufnahmen der Pulver, dass die beobachteten Pulverpartikel in der Größenordnung einiger μm aus noch kleineren Einheiten zusammengesetzt sind, konnte anhand der TEM-Aufnahmen bestätigt werden, die Korndurchmesser um 20 nm ergaben. Dies steht in grober Übereinstimmung mit der BET-Messung. Wie zu erwarten, zeigen die Aufnahmen am heiß gepressten Material größere Korndurchmesser, die jedoch auch im Fall der höchsten Presstemperatur (600 °C) noch einen hohen Anteil im Sub- μm -Bereich aufweisen.

Die Orientierungskontrastaufnahme (Abbildung 24) zeigt einen hohen Grad der Versinterung. Die sichtbaren Poren haben sich vermutlich im Pulver eingeschlossenes Restgas und befinden sich innerhalb der größeren Körner und nicht, wie nach dem Modell von Coble zu erwarten, an den Korngrenzen. Grund hierfür ist wahrscheinlich der hohe mechanische Druck während des Sinterns, der zu Druckspitzen an den Korngrenzen im frühen Sinterstadium führt.

Die Auswertung einiger XRD-Profile hinsichtlich der Linienbreiten der Nanopulver führte zu Korngrößen um 50 nm; Ebenfalls in grober Übereinstimmung mit BET und TEM. Die Nanokristallinität der verwendeten Skuteruditpulver kann damit als gut gesichert gelten und liegt im günstigsten Größenbereich zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften.

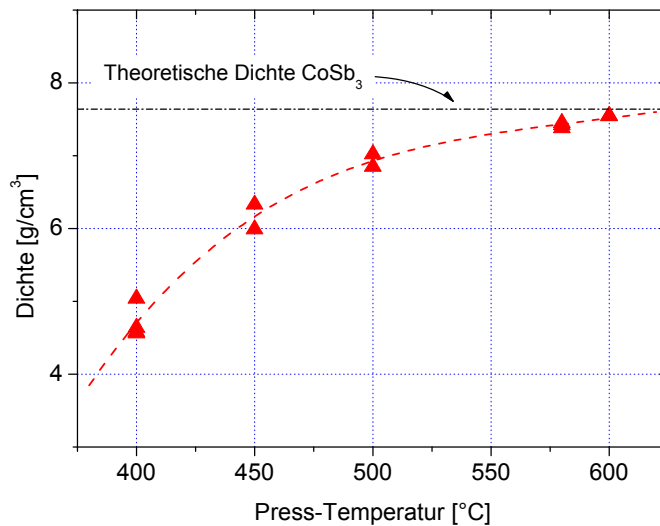


Abbildung 51: Dichten der Skutteruditproben gepresst bei unterschiedlichen Temperaturen. Die gestrichelte Linie markiert die theoretische maximale Dichte. Sinterdauer: 30 min.

Im Phasendiagramm von Co-Sb (siehe im Kapitel 5.1.1) findet sich die niedrigste eutektische Schmelztemperatur bei 618 °C für eine Sb-reiche Phase. Um auch bei einem Ausgangspulver, das eventuell Verunreinigungen in Form von zusätzlichen Phasen enthält, ein Aufschmelzen einer Komponente zu vermeiden, wurde 600 °C als maximale Presstemperatur gewählt. Erste Pressversuche wurden bei deutlich geringerer Temperatur von 400 °C durchgeführt, um die Nanostrukturierung nicht zu beeinträchtigen, d.h. Kornwachstum zu vermeiden.

Der mechanische Druck ist notwendig, um ein Versintern der Körner an den Berührungsf lächen zu unterstützen und so die mechanische Festigkeit zu gewährleisten. Die resultierenden Presslinge bei diesen geringen Temperaturen wiesen eine sehr geringe Dichte von ca. 70% der theoretischen Dichte auf und waren infolge dessen sehr weich und fragil. Die Oberfläche dieser Proben blieb auch nach dem Schleifen und Polieren matt grau. Die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop zeigte entsprechend Oberflächen, die aus mechanisch miteinander verzahnten Pulverkörnern bestanden und große Zwischenräume aufwiesen. Die Temperatur während des Pressvorgangs war nicht hoch genug, um signifikante Sinterprozesse in Gang zu setzen, sodass die ursprünglichen Körner des Pulvers nicht zu größeren Blöcken versinterten.

Diese Proben wiesen eine außerordentlich geringe thermische Leitfähigkeit auf, in der sich die Einflüsse der hohen Porosität und der Nanostrukturierung überlagern. Die ebenfalls geringe elektrische Leitfähigkeit lässt damit die Frage nach dem Einfluss der Nanostrukturierung auf σ bei diesen Proben offen, da sich auch hier eine Reduzierung durch die Porosität überlagert. Das σ/κ -Verhältnis konnte nicht verbes-

sert werden und resultierte in Kombination mit moderaten Werten für den Seebeck-Koeffizienten in niedrigen Effektivitäten ZT.

Der Verdichtungstest bei hoher Temperatur (600 °C) führte zu einer deutlich gesteigerten Materialdiffusion und verstärkter Sinterung der Körner des Ausgangspulvers. In Abbildung 51 ist die Dichte der heiß gepressten Proben in Abhängigkeit von der Presstemperatur dargestellt. Hoch poröse Proben zeigen geringe mechanische Stabilität und reagieren aufgrund der stark vergrößerten Oberfläche eher mit dem Luftsauerstoff, was die Langzeitstabilität beeinträchtigen kann. Während die bei 400 °C und 450 °C gefertigten Proben noch einen starken Unterschied in ihren Dichten aufweisen, ist ab ca. 500 °C Presstemperatur der Beginn der zu erwartenden Sättigung zu bemerken. Eine Presstemperatur von 600 °C führte zu hoch dichtem Material von ca. 98% der Röntgendichte. Hier hat die Versinterung der Körner die Nanostruktur stark beeinträchtigt.

Bei 30minütigem Heißpressen wird der günstigste Kompromiss zwischen erreichter Festigkeit und unerwünschtem Kornwachstum bei ca. 95% relativer Dichte erreicht. Dies entspricht etwa einer Presstemperatur von 580 °C.

Eine Alternative zum hier beschriebenen konventionellem Heißpressen stellt das Drucksinterpressen dar, bei dem die Aufheizung der Pressform direkt mittels elektrischem Strom geschieht. Die somit deutlich höheren Aufheiz- und Abkühlraten können die Wärmebehandlung der Proben stark reduzieren und somit das Kornwachstum weiter vermindern. Die somit verstärkte Korngrenzenstreuung sollte sich positiv auf eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit auswirken.

7.2 Wärmebehandlung von nanostrukturierten CoSb₃

Die Mikrostrukturanalyse hat eindeutig gezeigt, dass die Nanostrukturierung der Ausgangspulver, die in den TEM-Aufnahmen Korngrößen zwischen 20 und 40 nm aufwiesen, auch in den gepressten Proben erhalten bleibt. Bei erhöhten Temperaturen laufen Sintervorgänge ab, die mit fortschreitender Wärmebehandlung der Pulver bei 540 °C zu einem Wachstum der größeren Körner auf Kosten der kleineren führen. Dies spiegelt sich deutlich in einer Vergrößerung der gemessenen mittleren Korngrößen wider.

Die in Abbildung 52 gezeigte Zunahme der Korngröße mit der Sinterdauer bei 540 °C beträgt ca. 12 nm/h. Da diese Rate für Langzeitstabilität (1000 h und mehr) unter dem Gesichtspunkt der Erhaltung der Nanostruktur bereits zu groß ist, muss die maximale Anwendungstemperatur deutlich geringer gewählt werden. Nach [70]

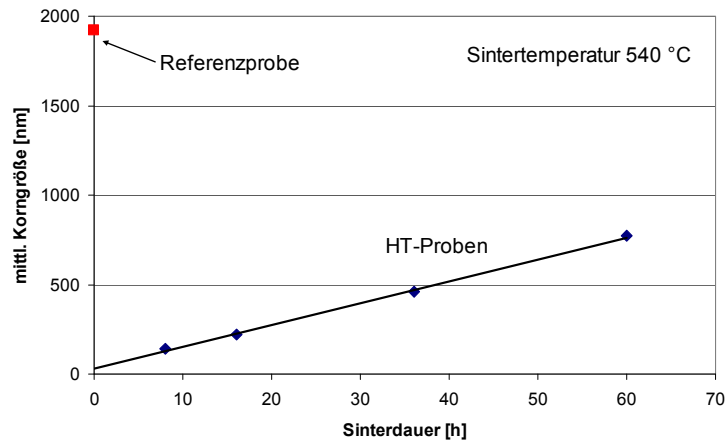


Abbildung 52: Mittlere Korngrößen, gemessen mit BET, der wärmebehandelten (HT-) Proben bei verschiedener Sinterdauer im Vergleich zur metallurgisch präparierten Referenzprobe.

finden Sinterprozesse in einphasigen Pulvern bereits bei Temperaturen von 0.67 ... 0.8 der Schmelztemperatur statt. Zusammen mit der Lage der maximalen ZT-Werte dieser Materialien zwischen 400 und 450 °C, ergibt sich eine Beschränkung der maximalen Anwendungstemperatur auf 450 ...480 °C.

Die Abnahme der thermischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zeigt, dass die Wärmeleitung bei niedrigen Temperaturen vornehmlich durch die Phononen erfolgt, da für diese theoretisch eine $1/T$ -Abhängigkeit der Gitterwärmeleitung zu erwarten ist. Damit ist die Grundvoraussetzung für eine Verbesserung des Verhältnisses von elektrischer zu thermischer Leitfähigkeit durch die Nanostrukturierung bestätigt, da diese auf die stärkere Beeinflussung der Phononen als der Ladungsträger abzielt.

Die elektrischen und thermischen Transportgrößen dieser Proben sind sowohl durch die Porosität als auch durch die Korngröße beeinflusst. Aus diesem Grund sind die absoluten Werte gegenüber dem Einkristall verringert. Die relative Änderung dieser Eigenschaften wird aufgrund der nahezu gleichen Dichte der Proben auf die verschiedenen Korngrößen zurückgeführt. Dabei wird die Porengröße und -verteilung als gleich angenommen. Die Ergebnisse für die thermische und elektrische Leitfähigkeit zeigen diesen Einfluss durch eine Zunahme der Leitfähigkeit in Proben mit höherer Korngröße. Diese stellt sich als einfacher linearer Zusammenhang dar, wie Abbildung 53 zeigt.

Zugleich zeigt der Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der nanostrukturierten Proben mit denen der pulvermetallurgisch und nach dem SHS-Verfahren hergestellten unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Während die konventionellen Methoden hier zu Halbleitermaterial geringer Dotierung und einer mit der Temperatur

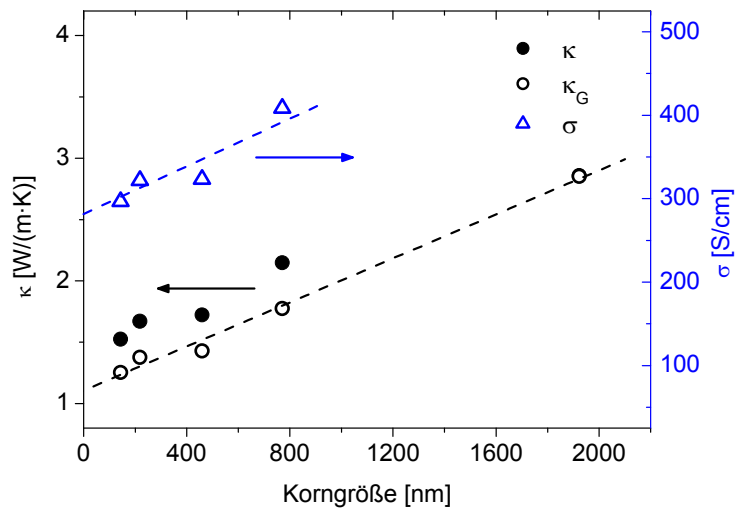


Abbildung 53: Thermische und elektrische Leitfähigkeit der wärmebehandelten Proben und der Referenzprobe bei Raumtemperatur.

zunehmenden elektrischen Leitfähigkeit führen, resultiert die nasschemische Kopräzipitation in deutlich höheren σ -Werten, die jedoch mit zunehmender Temperatur absinken und den Charakter eines hoch dotierten Halbleiters dokumentieren. Diese Präparationsmethode bewirkt möglicherweise eine Selbstdotierung, vermutlich durch Abweichungen von der Stöchiometrie $\text{Co:Sb} = 1:3$, die mit XRD oder XFA nicht zu detektieren sind und zur Bildung der zusätzlichen CoSb_2 - und Sb -Phasen führen.

Die hohe Porosität der untersuchten Proben für die Wärmebehandlung erschwert die Beurteilung des Einflusses der Nanostruktur auf die thermische Leitfähigkeit. Sharp et al. untersuchten kalt gepresste Proben mit 70% der Röntgendichte [71] und erzielten Leitfähigkeiten von 5.5 W/(m·K) bei Raumtemperatur. Das nanostrukturierte Material weist mit 1.5 bis 2.2 W/(m·K) um ca 60% geringere Werte auf. Durch Mikro-Porosität wird die Leitfähigkeit linear verringert ([72]). Dies belegt zusammen mit der signifikanten Abhängigkeit der κ -Werte von der Korngröße (Abbildung 53) die Wirksamkeit der erhöhten Korngrenzenstreuung durch die Nanostruktur.

7.3 Verifikation des Einflusses der Nickel-Substitution

Die Abhängigkeit des gemessenen Gitterparameters vom Ni-Gehalt bestätigt die partielle Substitution von Co durch Ni auf den 8c-Gitterplätzen, wie durch XRD- und Synchrotronuntersuchungen belegt. Die bei 450 °C gepressten Proben zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Gitterparameters vom Substitutionsgrad. Die Abweichungen von der nach der Vegard-Regel zu erwartenden Linearität sind durch $(\text{Co,Ni})\text{Sb}_2$ als Ni-Senke zu erklären, was zu leichten Abweichungen der Dotierungskonzentration vom nominellen Substitutionsgrad führt.

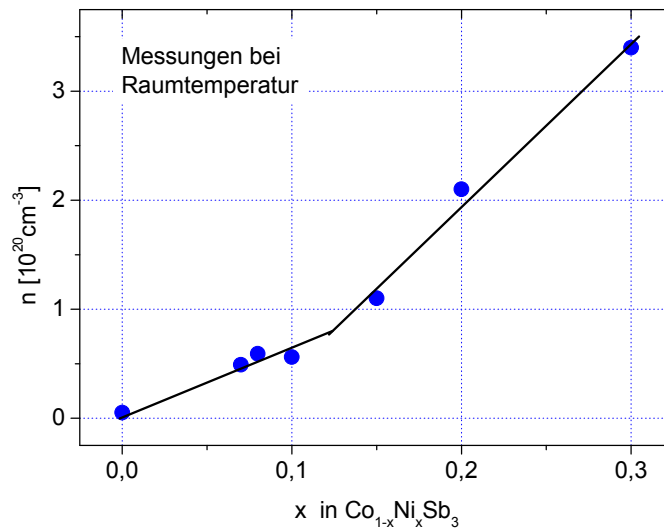


Abbildung 54: Änderung der Ladungsträgerkonzentration mit variierender Ni-Substitution bei Raumtemperatur.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Atomradien war zu erwarten, dass Nickel als 4-wertiges Atom das 3-wertige Kobalt ersetzen würde und das nicht an der oktaedrischen Sb-Bindung beteiligte Elektron an das Leitungsband abgibt. Die zunehmende Konzentration von Nickel als Elektronendonator führt so zu einem Vorzeichenwechsel im Seebeck-Koeffizienten gegenüber dem p-leitenden CoSb_3 [69]. Zudem zeigen theoretische Berechnungen einen durch die Substitution mit Nickel verstärkten Ladungstransfer vom Sb_4 -Ring an die Co-Atome [37]. Dennoch weist die Probe mit geringster untersuchter Dotierung einen positiven Seebeck-Koeffizienten mit leicht angehobenen Werten gegenüber dem undotierten Material auf. Gleichzeitig sinken die Werte für die elektrische Leitfähigkeit signifikant ab. Dies legt den Schluss nahe, dass die zusätzlichen Elektronen die Löcher nur teilweise kompensieren. Die elektrische Leitfähigkeit wird dadurch verringert, während die thermische durch bipolare Leitung verstärkt werden kann (siehe 4.2). Tatsächlich ist der elektronische Anteil an der Wärmeleitung bei niedriger Substitution zu gering, um in den Messergebnissen einen signifikanten Einfluss zu zeigen. Dies erklärt die nahezu unveränderten Werte für die thermische Leitfähigkeit.

Die Proben höheren Substitutionsgrades erreichen so hohe σ -Werte, dass sich der Einfluss auf κ bemerkbar macht. Während die Gitterwärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur absinkt, ist der elektronische Beitrag nahezu temperaturunabhängig. Der dennoch auftretende Anstieg der κ -Werte oberhalb von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ist damit vermutlich auf den Bipolaranteil zurückzuführen. Gleichzeitig belegen diese deutlich erhöhten Werte der elektrischen Leitfähigkeit die gewünschte Funktion von Nickel als Donator. Dennoch bleiben die σ -Werte der Nanomaterialien deutlich hinter denen

von schmelztechnisch hergestellten oder Einkristallen zurück. Dies belegt einen ebenfalls starken Einfluss der Korngrenzen auf die elektrische Leitfähigkeit. Diese Ergebnisse werden durch die Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften der Ni-dotierten Proben hoher Dichte bestätigt. Zwar werden hier aufgrund der geringeren Porosität generell höhere Werte der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit erreicht, jedoch bleibt der Trend im Vergleich zu den Proben geringer Dichte erhalten.

Nachdem die Synchrotronuntersuchungen auf das Vorhandensein einer zweiten Skutteruditphase mit größerer Gitterkonstante hinwiesen, lag es nahe, diese als NiSb_3 anzunehmen. Dem widerspricht die thermische Instabilität von NiSb_3 in Gegenwart von CoSb_3 . Das Auflösungsvermögen der Seebeck-Mikrosonde liegt im Bereich von 20-30 μm . NiSb_3 -Phasen in Form von Ausscheidungen mit Größen oberhalb dieses Auflösungsvermögens können mit diesem Verfahren nachgewiesen werden. Eine solche Zweiphasigkeit wird jedoch nicht beobachtet.

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an Proben ausgeführt, die während der Präparation und des Heißpressens Temperaturen deutlich oberhalb der Zerfallstemperatur von NiSb_3 von 250 °C [62] ausgesetzt waren, bei der NiSb_3 in Anwesenheit von CoSb_3 in NiSb_2 und Sb zerfällt. Auch sollte nach dem Ni-Sb-Phasendiagramm auszuschließen sein, dass sich NiSb_3 während der Abkühlphase erneut gebildet hat. Die Häufigkeitsverteilung des Seebeck-Koeffizienten erweist sich als breiter als man es für ein homogenes Material erwarten würde. Variationen im Bereich -50 bis -30 $\mu\text{V/K}$ wurden über die Oberfläche einer einzigen Probe gemessen. Dies unterstützt die Annahme, dass es sich bei den Phasen um eine Verteilungsinhomogenität des Ni handelt.

Das stimmt mit der theoretischen Modellierung überein. Berechnungen der Enthalpie der reinen und der Mischkristallphasen zeigen eine zunehmende Stabilität des Mischsystems mit ansteigendem Ni-Gehalt auf den Gitterplätzen. Dies unterstützt durch die Tatsache, dass es bereits in anderen Arbeiten gelungen ist, Ni-substituierte Systeme mittels Festkörperreaktion herzustellen, könnte die Möglichkeit eröffnen, die untersuchten Proben durch Wärmebehandlung zu homogenisieren. Die Synchrotronuntersuchungen standen jedoch nur in einem engen Zeitfenster zur Verfügung, sodass Messungen an homogenisierten Proben noch durchgeführt werden müssten, um die Hypothese zu bestätigen.

Die vorliegenden Ergebnisse belegen die erfolgreiche Substitution von Kobalt durch Ni, wie sie schon für pulvermetallurgische Präparationsverfahren berichtet wurde,

nun auch für die Solvothermalmethode. Ebenso konnte der positive Einfluss der Substitution hinsichtlich einer gesteigerten Effektivität des nanostrukturierten Skutteruditmaterials nachgewiesen werden. Jedoch muss die Präparation und Prozessierung des substituierten Materials hinsichtlich der Phasenreinheit noch optimiert werden.

7.4 Verifikation des Einflusses der Eisen-Substitution

FeSb_3 ist eine thermodynamisch instabile Phase, die oberhalb von 535 °C in FeSb_2 und Eisen zerfällt [73]. Zur Präparation von Volumenmaterialien sind jedoch üblicherweise höhere Temperaturen erforderlich, da die Diffusionsprozesse in Festkörpern andernfalls zu gering für eine vollständige Durchmischung der Reaktionspartner sind. Lediglich über den Schritt der Dünnschichttechnologie ist es möglich, FeSb_3 herzustellen. An solchen Systemen konnten die Kristallisierungstemperatur von 210 °C und die Zerfallstemperatur nachgewiesen und eine Gitterkonstante von 9.176 Å gemessen werden. Dieser Wert ist ca. 1.5% größer als der für CoSb_3 und wurde zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Gitterparametern herangezogen. Nach [24] ist eine maximal mögliche Substitution von Eisen für Kobalt von 25% zu erwarten. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wiesen jedoch keinerlei signifikante Variation des Gitterparameters mit dem Fe-Gehalt auf. Es ist deshalb anzunehmen, dass Eisen nicht, wie vorgesehen, in das Gitter eingebaut wird, sondern entweder interstitiell oder als zusätzliche Fe-Phase vorliegt.

Neutronenstreuexperimente, durchgeführt am PSI in der Schweiz (durchgeführt von der Chemischen Abteilung der Universität von Århus, Dänemark), ergaben keinerlei Hinweis darauf, dass Eisen in die Skutteruditstruktur eingebaut worden ist. Tatsächlich konnten neben der Skutteruditphase elementares Fe sowie Fe_2O_4 aus den Streuspektren identifiziert werden. Hochaufgelöste XRD-Messungen bestätigten das Fehlen von Eisen auf strukturfüllenden 2a-Gitterplätzen [74]. Zusammen genommen bedeutet dies, dass die zur Substitution eingebrachten Fe-Atome teilweise oxidiert auf Zwischengitterplätzen angeordnet sind und dort dotierend wirken. Andererseits ist auch eine dotierende Wirkung von Grenzflächen denkbar, falls die Fe-Phasen sehr fein verteilt sind. In beiden Fällen ist die Dotierung nur schwach ausgeprägt, wie aus den nur geringfügig unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten der Fe-versetzten Proben hervorgeht.

Während die undotierte CoSb_3 -Referenzprobe der Ni-Substitutionsreihe im gesamten untersuchten Temperaturbereich p-Leitung aufwies, wird bei der ebenfalls undotier-

ten Referenzprobe der Fe-Reihe der Vorzeichenwechsel von n- zu p-Leitung bei 200-220 °C beobachtet. Der Grund hierfür liegt im unterschiedlichen Herstellungsverfahren beider Probenreihen. Während die Ni-Substitutionsproben Temperaturbehandlungen von maximal 450 °C unter Gas ausgesetzt waren, wurden die Fe-Proben bei 540 °C im Vakuum behandelt, was zu einem Abdampfen von Antimon führen kann. Nakagawa et al. [75] fanden negative S-Werte bei Raumtemperatur für nahezu stöchiometrisches CoSb_3 , die empfindlich auf leichte Variationen des Sb-Anteils reagierten und bei ca. 220 °C einen Übergang zu p-Leitung aufwiesen. Ähnliche Ergebnisse wurden von Dudkin et al. für Fe-substituiertes $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ [24] berichtet. Bei einem festen, aber geringen Fe:Co-Verhältnis und konstanter Temperatur wechselt der Seebeck-Koeffizient mit zunehmendem Sb-Anteil von negativen zu positiven Werten, während für hohe Fe:Co-Verhältnisse allein positive S-Werte gefunden wurden.

Dies legt den Schluss nahe, dass für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fe-Proben ein erhöhter Fe-Anteil einen höheren Sb-Anteil bedingt, möglicherweise durch Verminderung des Abdampfens von Sb während der Präparation.

7.5 Verifikation des Einflusses der Tellur-Substitution

Analog zur Substitution von Kobalt durch Nickel können durch den teilweisen Ersatz von Antimon durch Tellur die elektrischen Eigenschaften der CoSb_3 -Skutterudite verändert werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der Atomradien bleibt dabei die Skutterudit-Gitterstruktur im Wesentlichen unverändert erhalten. Bereits bei geringsten untersuchten Substitutionsgraden findet ein Wechsel der Majoritätsladungsträgersorte gegenüber dem undotierten Material statt.

Theoretische Kalkulationen zum Te-Einbau in das CoSb_3 -Gitter konnten zeigen, dass bei einem interstitiellen Einbau der Gitterparameter stärker vergrößert wird als bei einem substituierenden [34]. Die gemessenen Gitterparameter liegen leicht über den im Substitutionsmodell errechneten, entsprechen diesen jedoch deutlich besser als dem interstitiellen Modell (siehe Abbildung 55). Nach Wojciechowski et al. [76] liegt die Löslichkeitsgrenze von Te in CoSb_3 auf der Sb-Position bei 2.5 at.-%. In diesem Bereich entsprechen die Messwerte für a denen der nanostrukturierten Skutterudite bis auf einen apparativ bedingten Versatz. Weiterhin wurden Auslöschungen von Klein-Winkel-Reflexen, wie sie bei einer interstitiellen Besetzung zu erwarten wären, im Experiment nicht beobachtet.

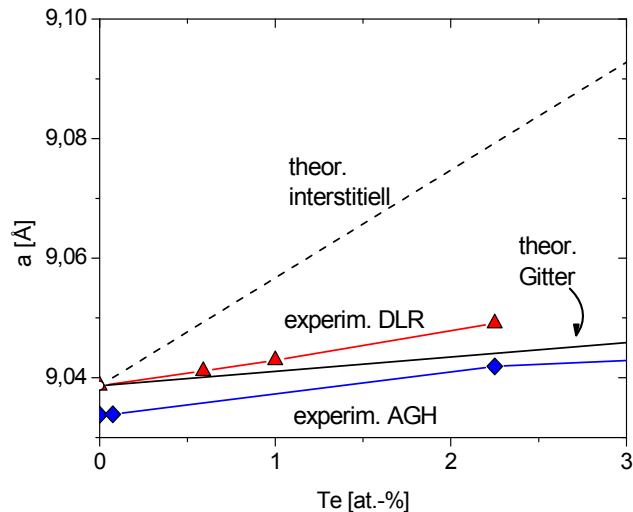


Abbildung 55: Vergleich der gemessenen Gitterparameter mit berechneten für den i Einbau von Tellur auf den Sb-Gitterplätzen bzw. als Füllatom (interstitiell). Daten von AGH nach [76].

Gleichzeitig lässt Tellur als Substitutionselement die Zustandsdichteverteilung nahezu unverändert, verschiebt jedoch das Fermi-niveau zu höheren Energien, während interstitielles Tellur die Lage des Fermi-niveaus nicht beeinflusst, jedoch zusätzliche erlaubte Zustände in die Energiebandlücke einbringt. Dies führt im ersteren Falle zu einem n-leitenden Material, im letzteren wäre ein Fortbestehen der p-Leitung die Folge. Die experimentell ermittelten Werte des Seebeck-Koeffizienten bestätigen somit einen substituierenden Einbau der Te-Atome, in Übereinstimmung mit den theoretischen Kalkulationen. Damit bleibt diese Struktur weiterhin für die Einbringung von schweren Elementen als Gastatome offen und bietet so die Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit weiter zu reduzieren.

Der maximale Substitutionsgrad ist für $\text{Co}(\text{Sb}_{0.97}\text{Te}_{0.03})_3$ erreicht, bedingt durch eine limitierte Löslichkeit von Tellur in der Skutteruditstruktur. Dies zeigt sich deutlich in der elektrischen Leitfähigkeit, die bei konstanter Temperatur für die Proben geringerer Substitution mit der Te-Konzentration ansteigt. Oberhalb dieser Grenze kann es zu Einschlüssen von zusätzlichen Te-reichen Phasen kommen, die durch ihre zusätzlichen Grenzflächen zu einer verstärkten Streuung der Ladungsträger beitragen und somit das beobachtete leichte Absinken der elektrischen Leitfähigkeit der Proben mit $x > 0.03$ verursachen können. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von Wojciechowski et al. [76] überein.

Das Maximum des Absolutbetrages des Seebeck-Koeffizienten wird mit steigender Te-Konzentration verringert; gleichzeitig tritt eine leichte Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen auf, in Übereinstimmung mit der theoretischen Behandlung substituierter Systeme mit unterschiedlichem Dotierungsgrad. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch Variation des Te-Anteils die Temperatur des ZT-

Maximums zu steuern, was gerade hinsichtlich einer Steigerung der Gesamteffizienz in gradierten thermoelektrischen Bauteilen von Bedeutung ist.

7.6 Kombinierte Substitution mit Nickel und Tellur

Die Annahme der nahezu unabhängig voneinander wirkenden Einflüsse der Ni- und Te-Substitution ähnlich einer Doppeldotierung mit zwei Donatoren hat sich im Ergebnis der vorliegenden experimentellen Untersuchungen als zutreffend herausgestellt.

Beide Substitutionsatomsorten haben im Wesentlichen zwei Auswirkungen. Zum einen fungieren sie als Elektronendonatoren, was zu höheren Werten der elektrischen Leitfähigkeit σ und des elektronischen Anteils der thermischen Leitfähigkeit κ_e führt und so zunächst die Gesamtwärmeleitfähigkeit erhöht κ_{ges} . Zum anderen stellt die Substitution eine Gitterverzerrung dar. Diese wirkt sich auf σ und κ_e kaum aus, zeigt jedoch Einfluss auf die phononische Wärmeleitung und verringert somit κ_{ges} .

Die Substitution durch Nickel allein führt zu deutlich höheren σ -Werten als die durch Tellur. Ursache hierfür ist der deutlich höhere Ni-Anteil aufgrund der höheren Substitutionssgrenze von 10% für Ni auf der Co-Position in $CoSb_3$ gegenüber 2.5% von Te auf der Sb-Position. Außerdem stört die Anwesenheit von Ni die Gitterstruktur weniger als die Anwesenheit von Te und verringert in Folge dessen den Gitterwärmeleitfähigkeit κ_L nur geringfügig.

Bei der kombinierten Substitution widerstreiten die Effekte eines erhöhten κ_e durch das Ni mit verringertem κ_L durch Te. Da in den untersuchten Materialien der phononische gegenüber dem elektronischen Wärmeleitungsanteil überwiegt, resultiert die kombinierte Substitution in weniger stark reduzierten κ_{ges} -Werten als bei der Te-Substitution allein. Dies scheint zunächst eine alleinige Te-Dotierung gegenüber der kombinierten zu favorisieren, jedoch steht dem der Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit gegenüber. Hier überlagern sich die Donatoreffekte beider Substitutionsarten positiv und führen so zu erhöhten σ -Werten; allerdings auch zu einem stark verringerten Seebeck-Koeffizienten.

Schließlich konnte gezeigt werden, dass die optimalen Dotierungskonzentrationen der Einzelsubstitutionen auch für die kombinierte Substitution gelten. Die Variation des Nickel- als auch des Tellur-Gehalts führte in beiden Fällen zu verringerten ZT-Werten gegenüber der als optimal ermittelten Dotierung. Während für die Zusammensetzung $Co_{0.92}Ni_{0.08}Sb_3$ ein ZT-Maximum von 0.36 bei 400 °C und für

$\text{Co}(\text{Sb}_{0.97}\text{Te}_{0.03})_3$ von 0.41 bei 380 °C gefunden wurden, ergab die Kombination $\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}(\text{Sb}_{0.97}\text{Te}_{0.03})_3$ bei 400 °C ein $\text{ZT} = 0.63$.

Generell liegen die Werte der thermischen Leitfähigkeit mit 3 bis 5 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ für alle untersuchten Proben deutlich unterhalb solcher für einkristallines Skutteruditmaterial [77] oder schnell erstarrte Polykristalle, die einer langzeitlichen Wärmebehandlung ausgesetzt wurden, um die Skutteruditphase zu bilden. Des Weiteren weisen alle präparierten Proben unterschiedlicher Dotierungskombinationen einen negativen Temperaturkoeffizient in ihrer thermischen Leitfähigkeit auf. Dies ist einerseits auf eine gesteigerte Elektron-Phonon-Streuung zurückzuführen, da im höheren T-Bereich verstärkt die optischen Phononen zu berücksichtigen sind. Andererseits wird hierdurch ein Einsatz der Skutterudit-Nanomaterialien bei 350 bis 500 °C nahe gelegt, da hier die geringsten κ -Werte erreicht werden.

7.7 Einfluss von Phasenheterogenitäten

Wie sich schon bei früheren Probenserien herausgestellt hat, ist die gewählte Herstellungsmethode der nasschemischen Präparation sehr sensitiv gegenüber geringen Variationen in den Herstellungsbedingungen. Dies führte wiederholt trotz gleicher nomineller Zusammensetzung in Bezug auf die Basis- und Dotierungselemente zu veränderten Eigenschaften. Aus diesem Grunde werden die drei Probenreihen zur Untersuchung des Phaseneinflusses getrennt voneinander betrachtet, um die Auswirkungen der unterschiedlichen Phasenzusammensetzung von denen unterschiedlicher Dotierung zu trennen.

Die XRD-Untersuchung mit Rietveld-Verfeinerung zu den Proben der bisher thermoelektrisch besten Zusammensetzung zur Klärung ihrer Phasenzusammensetzung ergab einen signifikanten Anteil an CoSb_2 . Ein erster Test mit Material ähnlicher Zusammensetzung jedoch mit einem Zusatz von Antimon anstelle von CoSb_2 resultierte in drastisch veränderten thermoelektrischen Eigenschaften. Um herauszufinden, in welcher Weise sich die zusätzlichen Anteile von Sb- und CoSb_2 -Phasen auswirken, wurde eine genauere Untersuchung durchgeführt, indem CoSb_3 -Skutteruditproben der Dotierung 2 at.-% Nickel und 1 at.-% Tellur mit unterschiedlichen Konzentrationen von zusätzlichem Antimon und CoSb_2 hergestellt und charakterisiert wurden. Tabelle 7 enthält eine Übersicht der drei Probenserien und des jeweiligen Volumenanteils der einzelnen Phasen, die mittels XRD und Rietveld-Verfeinerung bestimmt wurden.

Alle Proben wiesen unterhalb von Raumtemperatur eine mit steigender Temperatur sinkende elektrische Leitfähigkeit auf, was auf metallisches Verhalten hindeutet. Ein Minimum in der $\sigma(T)$ -Kurve deutet auf einen Übergang zum intrinsischen Halbleiter hin. Die Temperatur dieses Minimums variiert zwischen den Proben und scheint sowohl durch den Zusatz von Sb als auch von CoSb_2 infolge der Vermischung der Charakteristiken der beteiligten Phasen zu höheren Werten verschoben zu werden. Bestätigt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass Sb und CoSb_2 als Zusatz die elektrische Leitfähigkeit gegenüber einer phasenreinen Probe absenken aufgrund ihrer Auswirkung auf die Mikrostruktur und einer veränderten Morphologie. Dies konnte anhand der dritten Probenserie zum Phaseneinfluss verifiziert werden. Die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit steht in einem linearen Zusammenhang zum prozentualen Anteil der CoSb_2 -Phase. Die Extrapolation dieses Verhaltens auf einen phasenreinen (CoSb_3 -) Zustand ergibt ca. 15% höhere Werte als die an der Probe mit 1.9 vol.-% Sb-Anteil. Da die Ladungsträgerdichte keinen signifikanten Zusammenhang mit der Phasenkomposition aufweist, muss sich dieser Einfluss in der Ladungsträgerbeweglichkeit zeigen. Tatsächlich ergibt sich auch hier eine lineare Abhängigkeit von der CoSb_2 -Konzentration, die, extrapoliert auf den phasenreinen Fall, ca. 20% größere Werte liefert als für die Probe mit 1.9 vol.-% Sb-Überschuss. Verglichen mit metallurgisch präparierten, polykristallinen Materialien weisen die nano-strukturierten Skutterudite eine erheblich verringerte thermische Leitfähigkeit auf. Bei Raumtemperatur beträgt diese etwa 5 W/mK und entspricht somit der Hälfte des Bulk-Wertes von 10 W/mK [78]. Die Tatsache, dass die thermische Leitfähigkeit kaum mit der Dotierung und der Phasenzusammensetzung variiert, zeigt, dass der reduzierende Effekt im Wesentlichen der Streuung der akustischen Phononen an den durch die Nanostrukturierung erzeugten Korngrenzen zuzuschreiben ist. Die Verringerung der thermischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur bis ca. 400 °C wird durch die Zunahme von Phonon-Phonon-Streuung bewirkt. Diese Zunahme begründet sich auf der temperaturabhängigen Anregung des Phononenspektrums. Oberhalb von 400 °C ist die Gitterwärmeleitung stark reduziert, so dass der Wärmetransport durch Ladungsträger deutlich wird. Dies tritt verstärkt bei den Materialien mit vergleichsweise hoher elektrischer Leitfähigkeit auf. Dies sind die Proben mit 1.3 vol.-% Sb-Zusatz der ersten Serie (1904 – D110) sowie die phasenreine Probe und diejenige mit 1.25 vol.-% CoSb_2 der zweiten Serie. Das beobachtete Minimum im Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit weist auf den Übergang vom extrinsischen zum intrinsischen Halbleiter hin. Selbst die

nominell undotierte Probe zeigt zunächst eine mit zunehmender Temperatur fallende Leitfähigkeit, die darauf hindeutet, dass durch Abweichungen von der reinen CoSb_3 -Stöchiometrie eine Selbstdotierung stattgefunden hat.

Die Anwesenheit von CoSb_2 verschiebt diese Übergangstemperatur leicht zu höheren Werten. CoSb_2 ist typischerweise ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 0.87 eV [79], der bei der metallurgischen Herstellung oder der Kristallzüchtung äußerst sensitiv auf Nicht-Stöchiometrieeffekte reagiert und selbst bei phasenreiner Herstellung meist stark p-dotiert ist. Im vorliegenden Fall entsteht CoSb_2 bei der Präparation durch Ausscheidungsprozesse. Die größere Bandlücke von CoSb_2 im Vergleich zu CoSb_3 (0.56 eV) bewirkt in der integralen Messung die erhöhte Übergangstemperatur.

Die Zugabe sowohl von Antimon als auch von CoSb_2 zu den CoSb_3 -Proben reduziert die elektrische Leitfähigkeit leicht. Andererseits wird der Seebeck-Koeffizient durch einen CoSb_2 -Anteil in seinem Absolutbetrag erhöht, während ein Sb-Zusatz die S-Werte nahezu unverändert lässt. Da zudem die thermische Leitfähigkeit für alle Proben einer Serie nicht signifikant durch die zugesetzten Phasen beeinflusst wurde, zeigen diese Ergebnisse, dass ein kleiner CoSb_2 -Anteil nahezu unschädlich in Bezug auf die Effizienz des Materials ist. Es erscheint daher sinnvoll, bei der Präparation einen leichten Sb-Mangel einzustellen, um die negativen Auswirkungen einer zusätzlichen Sb-Phase zu vermeiden.

Laut theoretischen Berechnungen der Bandstruktur bewirkt eine zunehmende Ni-Substitution ein schmaler werden der Energiebandlücke von CoSb_3 und somit eine Verringerung der Übergangstemperatur zum intrinsischen Halbleiter. Die Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit und die Verschiebung des Minimums in der Temperaturabhängigkeit mit zunehmendem CoSb_2 -Anteil könnten darauf hindeuten, dass weniger Ni-Atome substituierend für Kobalt eingebaut werden, als erwartet. So ist es möglich, dass es sich bei der als CoSb_2 in der Rietveld-Analyse detektierten Phase tatsächlich um NiSb_2 handelt. Um dies aufzuklären, wären Strukturuntersuchungen, beispielsweise mit Neutronenstreuung, notwendig.

Dem gegenüber lässt ein Zusatz von reinem Antimon den Seebeck-Koeffizienten und somit die elektronische Struktur nahezu unverändert. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die beobachtete Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit aus einer herabgesetzten Beweglichkeit der Ladungsträger durch Sb-Atome als Punktdefekte resultiert.

Hall-Effekt

Eine Skutteruditprobe mit geringer elektrischer Leitfähigkeit wurde verwendet, um den Einfluss dieser Größe auf das asymmetrische Verhalten der Hallspannung mit dem Magnetfeld und auf den angenommenen Magnetowiderstand zu untersuchen. Nur die linearen Anteile von $U_H(B)$ wurden für eine Geradenanpassung verwendet zur Berechnung des Hallkoeffizienten, der Ladungsträgerdichte und μ -mobilität.

Der Vorzeichenwechsel im Hallkoeffizienten bei ca. 90 K deutet auf einen Wechsel der Majoritätsladungsträger von Löchern zu Elektronen hin. Ein solcher Wechsel muss sich auch in einer Vorzeichenänderung des Seebeck-Koeffizienten bemerkbar machen. Da es mit den zur Verfügung stehenden Apparaturen nicht möglich war den Seebeck-Koeffizienten bis zu solch geringen Temperaturen zu messen, fehlt der eindeutige experimentelle Beleg. Es zeigt sich jedoch tatsächlich ein Vorzeichenwechsel bei ca. 500 K von negativ nach positiv.

Reine Skutterudite sind üblicherweise im mittleren Temperaturbereich, d.h. bei Raumtemperatur und darüber, p-leitend ([80]), wohingegen schon durch geringe Abweichungen von der exakten 1:3-Stöchiometrie Selbstdotierung eintritt und n-Leitung im unteren Temperaturbereich beobachtet wird. Dabei verschiebt sich die Übergangstemperatur von p- zu n-Leitung mit abnehmender Selbstdotierungskonzentration zu tieferen Werten.

Da auch diese zusätzlichen Dotierungsniveaus einer Anregungsenergie bedürfen, wird bei sehr tiefen Temperaturen p-Leitung beobachtet, die bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur zur n-Leitung wechselt. Bei höheren Temperaturen werden diese Dotierungsniveaus schließlich vollständig ionisiert sein und ein Übergang in den intrinsischen, p-leitenden, Bereich erfolgen. Dieses Verhalten wurde an der SHS-Skutteruditprobe beobachtet.

Seebeck- und Hall-Koeffizient werden durch Mittelung aus Leitungs- und Valenzbandbeiträgen gebildet, wobei die Gewichtsfaktoren in unterschiedlicher Weise von den partiellen Ladungsträgerdichten und μ -beweglichkeiten abhängen. Dies erklärt die beobachteten Unterschiede in den Temperaturen des Vorzeichenwechsels beider Koeffizienten.

Für das nicht-lineare Verhalten des ungeraden Hallspannungsanteils gibt es prinzipiell zwei Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen ist eine Magnetisierung des Materials bei geringen Temperaturen denkbar. Zwar verbleibt das Co-Atom im undotierten CoSb_3 in der Oxidationsstufe +3 und trägt somit keinen Spin, untersucht wurden hier

jedoch zumeist hoch dotierte Proben, deren zusätzliche Ni- bzw. Te-Elektronen einen Spin tragen und somit zu einer Magnetisierung beitragen können. Deren hohe Beweglichkeiten lassen diesen Magnetisierungseffekt jedoch bei Temperaturen um Raumtemperatur nicht signifikant in Erscheinung treten. Erst bei tiefen Temperaturen kann es zu einer Art „Ausfrieren“ der Magnetisierung kommen.

Undotiertes CoSb_3 ist diamagnetisch. Das lässt sich begründen mit vollständig gepaarten Elektronen $3d^6$, also nach Abgabe von 3 Elektronen aus der ursprünglichen Konfiguration $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ für die Bindung mit Sb. Zwar wäre eine vollständige Füllung des 3d-Orbitals erst mit $3d^{10}$ gegeben, aber im Kristallfeld spaltet dieses in die Energieniveaus t_{2g} (gefüllt mit 6) und e_g (gefüllt mit 4) auf. Im Falle des Sb geht die ursprüngliche Konfiguration $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 p^3$ durch die Beteiligung der 5p-Elektronen an der d^2sp^3 -Hybridisierungs-Bindung mit den Co-Atomen bzw. der 5s-Elektronen an den σ -Bindungen zu benachbarten Sb-Atomen in einen gesättigten $4d^{10}$ -Zustand über.

Für die Fe- oder Ni-Substitution zeigt sich paramagnetisches Verhalten für Eisen um 2 Größenordnungen stärker als für Ni. Das fehlende Elektron des Eisen führt zu einer Einfachbesetzung jedes Zustandes im 3d-Orbital, d.h. es liegen 5 ungepaarte Spins vor ($S=5/2$). Bei Nickel setzt sich das zusätzliche Elektron (ungepaart) in einen Zustand des e_g , während die 6 t_{2g} Elektronen gepaart bleiben ($S=1/2$) [81]. Diese Tatsache wird aus dem Curie-Weiss-Verhalten der magnetischen Suszeptibilität gefolgert.

Die Ladungsträgerdichte nimmt jedoch mit zunehmender Ni- Substitution zu, wie in Abbildung 54 für die Ni-dotierten nanostrukturierten Skutterudite gezeigt. D.h. das zusätzliche Elektron müsste ans Leitungsband abgegeben werden, während das 3d-Orbital jedoch im Valenzband liegt.

Nimmt man an, dass Nickel bei niedrigen Temperaturen im $S=1/2$ ($3d^7 + 3$ Bindungselektronen für das Sb) verbleibt, erklärt dies das gemessene magnetische Verhalten. Ab einer gewissen Anregungstemperatur gibt Nickel jedoch sein zusätzliches Elektron (verglichen mit Co) an das Leitungsband ab. Damit wechselt es in den $S=0$ Zustand und es treten keine Magnetisierungseffekte mehr auf; gleichzeitig nimmt die Ladungsträgerdichte zu. Genau dieses Verhalten findet man in diesen Messungen ab einer Temperatur von ca. 150 K. Ab hier ist die S-förmige Verbiegung der $U_H(B)$ -Kurve kaum noch sichtbar und die bis zu dieser Temperatur abnehmende Ladungsträgerdichte steigt stark an.

Magnetowiderstand

Der Magnetowiderstand wurde wesentlich an den Ni- bzw. Te-dotierten Proben beobachtet und trat bei undotierten Proben kaum auf. Besonders deutlich wurde dies im Tieftemperaturbereich, mit zunehmenden Werten für Proben, die im Nullfeld höhere elektrische Leitfähigkeiten aufwiesen.

Im einfachsten Modell lässt sich der Magnetowiderstand mit Hilfe der Landau-Bahnen erklären (siehe 4.3.2). Durch die erzwungene Bewegung der Ladungsträger auf Kreisabschnitten, wird deren mittlere freie Weglänge verkürzt und somit ihre Beweglichkeit verringert. Dieser Effekt tritt umso deutlicher in Erscheinung, je höher die Ladungsträgerdichte und die mittleren freien Weglängen im Nullfeld sind. Dies erklärt, warum der Magnetowiderstand besonders deutlich bei den dotierten Proben hervortrat. Zudem sind im Tieftemperaturbereich die Elektron-Elektron- bzw. Elektron-Phonon-Streuung relativ gering, was eine große mittlere freie Weglänge im Nullfeld ermöglicht.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass der Ansatz der Nanostrukturierung zur Effizienzsteigerung von ungefüllten Skutterudit-Materialien prinzipiell funktioniert, da die Gitterwärmeleitfähigkeit des ungefüllten und undotierten Materials signifikant reduziert werden konnte. Die gleichzeitig auftretende Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit wurde durch Substitution der Co-Atome durch Nickel bzw. der Sb-Atome durch Tellur kompensiert und ermöglichte durch Kombination beider Substitutionen die höchsten bis dahin gemessenen ZT-Werte für ungefüllte Skutterudite.

An allen untersuchten Proben konnte eine zu höheren Temperaturen verringerte thermische Leitfähigkeit festgestellt werden. Dies zeigt, dass die Wärmeleitung bei niedrigen Temperaturen vornehmlich durch die Phononen erfolgt, da für diese theoretisch eine $1/T$ -Abhängigkeit zu erwarten ist. Damit ist die Grundvoraussetzung für eine Verbesserung des Verhältnisses von elektrischer zu thermischer Leitfähigkeit durch die Nanostrukturierung bestätigt, da diese auf die stärkere Beeinflussung der Phononen als der Ladungsträger abzielt.

Im Fall der Ni-Dotierung wurden gute Übereinstimmungen der theoretisch modellierten Eigenschaften für Substitutionssysteme mit experimentellen Ergebnissen erzielt. Gleichzeitig wurde an den Proben eine Inhomogenität vermutlich aus zwei Skutteruditphasen mit unterschiedlichem Ni-Gehalt festgestellt. Diese Proben sollten sich durch Diffusion unter Wärmebehandlung homogenisieren lassen, da die Bildungsenthalpien eine höhere Stabilität einer Ni-reicheren Phase nahe legen. Synchrotronuntersuchungen solcher wärmebehandelter Proben sind hier von besonderem Interesse.

Eine Substitution von Kobalt durch Eisen ist bislang mit der eingesetzten Hydrothermalsynthese nicht erfolgreich, sodass von einer Doppeldotierung mit Nickel und Eisen abgesehen wurde.

Es konnte gezeigt werden, dass die Zusammensetzung des Probenmaterials während der nasschemischen Präparation und auch während der anschließenden Prozessierung von großer Bedeutung für die thermoelektrischen Eigenschaften des Endproduktes ist. Dies gilt insbesondere für Mehrphasigkeiten des Ausgangsmaterials. Die Tatsache, dass der absichtliche Zusatz von CoSb_2 scheinbar zu leicht verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften führt und somit eine positive Auswirkung auf die Materialeffizienz, zeigt, dass es hier noch Reserven bei der Optimierung

des Materialpräparation und –prozessierung bestehen. Weitere Probenserien sind hier notwendig.

Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit konnten somit kritische Aspekte der Solvothermalsynthese identifiziert werden. Dies gilt insbesondere hinsichtlich der Reproduzierbarkeit bei einer Hochskalierung des Präparationsprozesses. Vorläufige Tests haben bereits zu wesentlichen Verbesserungen geführt.

Weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet sind geplant. Dabei steht neben der Phasenreinheit die Pulverkompaktierung im Vordergrund. Ziel ist es hierbei, durch den Einsatz von Skutterudit-Keramik-Kompositen das Kornwachstum der Nanopulver während des Heißpressens zu unterdrücken, um die Gitterwärmeleitfähigkeit des Volumenmaterials weiter zu verringern.

Der nächste Schritt zur Effizienzsteigerung der nanostrukturierten Skutterudite besteht in der Füllung der Struktur mit „rattling atoms“. Diese Füllung geschieht meist durch diffusiv pulvermetallurgische Verfahren Aufschmelzen, Schnellerstarren und Wärmebehandlung zur Homogenisierung bei hohen Temperaturen. Im Falle der nanostrukturierten Skutterudite würde ein solches Vorgehen zum Verlust der Nanostrukturierung durch Kornwachstum führen. Aus diesem Grunde muss zur Füllung der Struktur ein vollständig anderer Weg beschritten werden.

Die ersten Tests zur Strukturfüllung nach dem Kugelmühlenverfahren haben sich als ungeeignet herausgestellt. Alternativen, um eine verbesserte Feinverteilung des Cers oder anderer Füllelemente zu erreichen, könnten in der Kontamination des Skutteruditpulvers mit dem Gastelement durch Gasphasentransport, Besputtern oder vermittels Aufschlännen in der Lösung eines Salzes des Füllelements mit nachfolgendem Heißpressen bestehen. Auch sind Experimente zur Einbringung der Gastatome in die Struktur bereits während der solvothermalen Präparation denkbar.

Andererseits ist es in neuerer Zeit Mi et.al. wahrscheinlich gelungen, nanostrukturierte Skutterudite durch eine Wärmebehandlung bei 600 °C für 2 h teilweise mit La zu füllen [82]. Zudem gibt es Arbeiten, Nanokomposite aus pulvermetallurgischem CoSb_3 einerseits und solchem nach der Solvothermalmethode hergestelltem andererseits herzustellen und an diesen Verringerungen der thermischen Leitfähigkeiten zu berichten [83].

9 Anhang

9.1 Durchmesser-Korrekturfaktor der elektrischen Leitfähigkeitsmessung

d/s	K_D
3.00	2.000
3.45	1.744
4.00	1.548
5.00	1.348
6.06	1.236
7.50	1.154
8.00	1.134
8.70	1.115
10.00	1.086
12.50	1.055
15.00	1.039
20.00	1.022
28.57	1.011
40	1.006
100	1.001

d: Probendurchmesser; s: Abstand der Messspitzen; K_D : Korrekturwert (entnommen aus <http://four-point-probes.com/haldor.html>)

9.2 Combined Thermoelectric Measurement (CTEM)

9.2.1 Allgemeines

Die CTEM-Anlage (Combined ThermoElectric Measurement) dient zur simultanen Messung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit sowie des Seebeck-Koeffizienten und thermoelektrischen Effektivität ZT nach der Harman-Methode während eines Temperaturdurchlaufes. Dies hat den Vorteil gegenüber der Eigenschaftsbestimmung in unterschiedlichen Messanlagen und damit in verschiedenen Temperaturzyklen, dass eventuelle Alterungserscheinungen des Probenmaterials hier keine Rolle spielen. Der Temperaturbereich erstreckt sich dabei von 100 K bis 770 K. Die Kühlung wird mit Hilfe von flüssigem Stickstoff realisiert; die Erwärmung durch eine Widerstandsheizung.

Um den Wärmeverlust an die Umgebung insbesondere bei der κ - und Harman-Messung so gering wie möglich zu halten, werden die Messungen im Vakuum

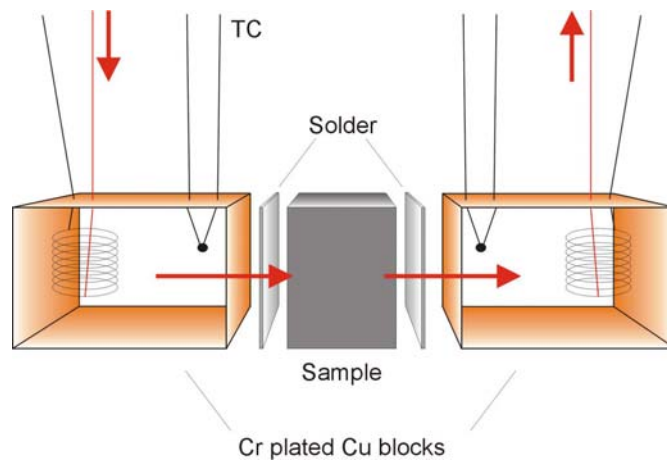


Abbildung 56: Schematische Darstellung des Probenhalters für rechteckige Geometrie für die CTEM Messanlage.

durchgeführt, was gleichzeitig die Probe vor Oxidation und die Messanlage vor Überhitzung schützt. Zusätzlich sind die beiden Chrom belegten Kupferblöcke, die gleichzeitig als Probenhalterung und zur elektrischen bzw. thermischen Kontaktierung dienen, nur über dünne Drähte mit dem Kontaktblock verbunden (siehe Abbildung 56). In beiden Cu-Blöcken sind, symmetrisch zur Probe, Typ-E- oder Typ-T-Thermoelemente, Widerstandsheizungen und eine Stromleitung (für die Harman-Messung) enthalten. Diese symmetrische Anordnung gestattet eine bidirektionale Messung zur Erkennung von Kontaktsymmetrien.

9.2.2 Messprinzipien

9.2.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Legt man einen Gleichstrom an ein Thermoelektrikum an, so baut sich neben dem (nahezu sofort auftretenden) ohmschen Spannungsabfall zusätzlich durch den Peltiereffekt ein Temperaturgradient auf, der eine zusätzliche Seebeck-Spannung U_S bedingt. Eine Gleichstrom-Widerstandsmessung würde deshalb einen zu hohen Widerstand und somit ein zu geringes σ ergeben.

Dies lässt sich auf einfache Weise durch die Verwendung von Wechselstrom vermeiden. Die hier beschriebene Anlage verwendet Wechselstrom mit einer Frequenz von ca. 31.25 Hz. Die tatsächliche Frequenz wird vor jeder σ -Messung gemessen. Diese Frequenz ist groß genug, um der Ausbildung einer Seebeckspannung entgegenzuwirken, aber dabei so klein, dass kapazitive und induktive Effekte vernachlässigt werden können.

Mit Hilfe beider DMM werden die über die Probe abfallende Spannung U_{Pr} und die über einen in Reihe geschalteten 1Ω -Normwiderstand zur Stromstärke proportionale Spannung U_I zeitaufgelöst gemessen. Die nachfolgende Berechnung des Fourier-Koeffizienten für die verwendete Messfrequenz schaltet Störsignale anderer Frequenzen (insbesondere durch das Stromnetz) weitestgehend aus:

$$U(f_{\text{Mess}}) = \int_0^T U(t) \cdot e^{-i\omega_{\text{mess}} t} dt \quad \text{mit } \omega_{\text{mess}} = 2\pi f_{\text{mess}}$$

U_I in Volt ist wegen des 1Ω -Widerstandes zahlenmäßig gleich dem Strom I in Ampere, sodass sich nun aus diesen Werten und der Geometrie der Probe mit Länge l_{Pr} und Querschnittfläche A_{Pr} senkrecht zu den Stromfeldlinien für die elektrische Leitfähigkeit ergibt:

$$\sigma = \frac{l_{Pr}}{2A_{Pr}} \frac{I}{U}$$

9.2.2.2 Kombinierte S- κ -Messung

Mit Hilfe der Widerstandsheizung in einem der beiden Cu-Blöcke wird ein Temperaturgradient einstellbarer Höhe entlang der Probe aufgebaut. Nach dem Abschalten der Heizung werden sowohl über die Chromel (Index „Cr“)- als auch über die Konstantan (Index „Ko“)-Leitungen der Thermoelemente die exponentiellen Spannungsabfälle zeitabhängig aufgezeichnet.

Nach Einstellen des Temperaturdifferenz ΔT über der Probe gilt für die über die Cr- bzw. Ko-Leitungen der Thermoelemente abgegriffene Spannungen:

$$U_{Cr}(I) = (S_{Pr} - S_{Cr})\Delta T + R \cdot I \quad U_{Ko}(I) = (S_{Pr} - S_{Ko})\Delta T + R \cdot I$$

wobei S_{Pr} , S_{Cr} und S_{Ko} den Seebeck-Koeffizienten der Probe und der entsprechenden Signalleitungen bezeichnen und R der ohmsche Probenwiderstand ist. Im vorliegenden stromlosen Fall (Heizbacken erzeugen ΔT) entfallen die beiden zweiten Terme. Bildet man nun $U_{Cr}/(U_{Ko} - U_{Cr})$ und stellt nach S_{Pr} um ergibt sich:

$$S_{Pr} = \frac{S_{CrKo} U_{Cr}(t)}{U_{Ko}(t) - U_{Cr}(t)} + S_{Cr}$$

Unter der Annahme einer exponentiellen Relaxation des T-Gradienten in das thermische Gleichgewicht könne mit Hilfe von linearen Regressionen der logarithmierten Werte somit die Achsenabschnitte $U_{Cr}(t=0)$ und $U_{Ko}(t=0)$, sowie die Halbwertzeiten H_1 dieser Relaxationen bestimmt werden:

$$S_{Pr} = \frac{U_{Cr}(t=0)}{U_{Ko}(t=0) - U_{Cr}(t=0)} S_{CrKo} - S_{Cr}$$

Die Halbwertzeit H_1 ist eng mit der thermischen Leitfähigkeit verknüpft. Bei Angabe der spezifischen Wärmekapazität c_p folgt nach Stecker und Teubner [84] für die spezifische Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa = \frac{I_{Pr}}{2A_{Pr}} \cdot \frac{m_{li.Bl.} + m_{re.Bl.}}{2} \cdot \frac{c_{Cu} \ln(2)}{H_1} \cdot K$$

$$K = 1 - \frac{H_1}{H_2} + \frac{m_{Pr} \cdot c_{Pr}}{c_{Cu} (3m_{li.Bl.} + 3m_{re.Bl.})}$$

Der Korrekturfaktor K berücksichtigt die thermische Ankopplung an die Umgebung mit der Halbwertzeit H_2 und das thermische „Nachlaufen“ der Cu-Blöcke. H_2 wird in einer separaten Messung bestimmt.

9.2.2.3 Harman-Methode

Ein Strom $I=const$ werde durch eine Probe geleitet, der zu einem Wärmetransport in eine Richtung führt (Peltierwärme). Im Gegensatz zur σ -Messung ist für die direkte Messung der thermoelektrischen Effektivität die Ausbildung der Thermo- oder Seebeck-Spannung (U_S) zusätzlich zur ohmschen (U_Ω) erwünscht, da sich aus dem Verhältnis beider Spannungsanteile Z berechnen lässt [85]. Der sich ausbildende Temperaturgradient bewirkt einen phononischen Wärmetransport in die Gegenrichtung (Wärmeleitung). Im Gleichgewicht gilt dann:

$$\underbrace{|S| \cdot I \cdot T}_{\text{Peltierwärme}} = \kappa \cdot \underbrace{\frac{A_{Pr}}{l_{Pr}} \cdot \Delta T}_{\text{Wärmeleitung}}$$

wobei l_{Pr} und A_{Pr} wieder die Probenlänge und –querschnittsfläche darstellen. Die Joulesche Wärme bewirkt lediglich eine Gesamterwärmung der Probe, wohingegen die Temperaturdifferenz eine Thermospannung zur Folge hat:

$$U_S = |S|\Delta T = \frac{S^2 l_{Pr} T}{\kappa A_{Pr}}$$

Der Gesamtspannungsabfall ist demnach:

$$U_{ges} = U_{\Omega} + U_S = \frac{l_{Pr}}{A_{Pr}\sigma} \frac{S^2 l_{Pr} T}{\kappa A_{Pr}} = U_{\Omega} \left(1 + \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \right) = U_{\Omega} (1 + ZT)$$

Daraus ergibt sich sofort:

$$ZT = \frac{U_{ges} - U_{\Omega}}{U_{\Omega}}$$

Kennt man die Probengeometrie und die elektrische Leitfähigkeit sehr genau, ist die Separation der beiden Spannungsanteile möglich, jedoch sehr fehleranfällig. Eine Verbesserung besteht deshalb in der zeitaufgelösten Spannungsmessung um den Stromabschaltzeitpunkt. Da nur die gesamte über die Probe abfallende Spannung $U_{Pr} = U_{\Omega} + U_S$ gemessen werden kann, ist ein Verfahren notwendig, um die beiden

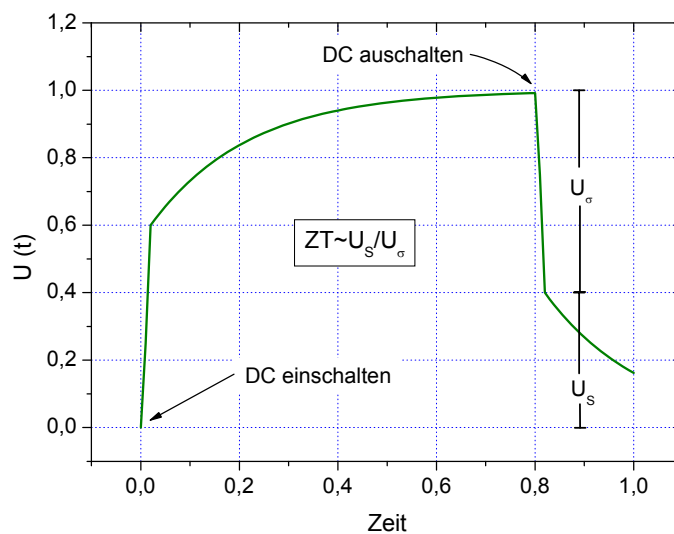


Abbildung 57: Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit der Gesamtspannung bei der Harman-Messung.

Anteile voneinander zu separieren. Abbildung 57 gibt den Spannungsverlauf schematisch wieder. Nach Erreichen des Gleichgewichts zwischen gepumpter Peltierwärme und Wärmeleitung über die Probe führt ein Abschalten des Stromes zu einem sehr schnellen Verschwinden des ohmschen Anteils, verglichen mit dem der Seebeckspannung. Eine Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufs der Gesamtspannung gestattet es nun mit Hilfe einer Regression der Datenpunkte der Relaxation der Seebeckspannung die Werte U_S und U_Ω zum Abschaltzeitpunkt zu ermitteln.

Voraussetzung für diese Meßmethode ist das Fehlen äußerer Temperaturgradienten. Bei diesem Verfahren geht die Probengeometrie gar nicht mehr ein. Zusätzlich erwächst daraus die Möglichkeit, aus dem Abklingen des Temperaturgradienten die Wärmeleitfähigkeit κ zu bestimmen und mit der kombinierten S- κ -Messung zu vergleichen, um evtl. Auswertefehler aufzudecken.

9.3 Standardisierung und „round robin“-Tests

Die Verlässlichkeit der erhaltenen Messdaten wurde durch die Verwendung unterschiedlicher Charakterisierungsapparaturen für dieselbe Messgröße sichergestellt. Diese decken unterschiedliche Temperaturbereiche ab, können jedoch in einem weiten Temperaturintervall miteinander verglichen werden. Solche Vergleiche konnten entsprechend der vorhandenen Methodenausstattung teilweise DLR-intern angestellt werden. Die Zusammenarbeit mit dem Thermoelektrik-Labor der Universität in Cardiff, Wales, UK, stellte eine willkommene Erweiterung des erfassbaren Temperaturbereiches und Ergänzung der verfügbaren Messtechniken bereit.

Da es sich in beiden Laboratorien bei den meisten Anlagen um Eigenbauten handelt, erwuchs in beiderseitigem Interesse aus diesen anfänglichen Vergleichen ein Programm zur Standardisierung und zum sog. „round robin“. Diese Bezeichnung hat sich für vergleichende Ringversuche zur Messgenauigkeit durchgesetzt.³ Während bei Standardisierungsmessungen zertifizierte Standardmaterialien nebst Referenzdaten von Institutionen wie der PtB (Physikalisch-technischen Bundesanstalt, Braunschweig) und des NIST (National Institute for Standards and Technology, Boulder, Colorado, USA) Verwendung fanden, wurde beim round robin dieselbe Probe, z.B. aus Skutterudid-, Zinkantimonid- oder Clathratmaterial, zwischen den Labors ausgetauscht und vermessen. Das Fehlen von Referenzmesswerten erlaubt in diesem Fall

³ ROUND ROBIN - "The round robin was originally a petition, its signatures arranged in a circular form to disguise the order of signing. Today 'round robin' usually means a sports tournament where all of the contestants play each other at least once and losing a match doesn't result in immediate elimination." Aus der "Encyclopedia of Word and Phrase Origins" von Robert Hendrickson (Facts on File, New York, 1997).

jedoch nur den Vergleich der Verfahren bzw. Labors untereinander, sodass Abweichungen aufgezeigt werden können. Das stellt zwar die Absolutgenauigkeit nicht sicher, aber die Verwendung ganz unterschiedlicher Messprinzipien für dieselbe Messgröße und deren erhöht bei Übereinstimmung der Ergebnisse das Vertrauen in die Messungen erheblich.

Dies geschah hauptsächlich in Ermangelung eines geeigneten Standardmaterials für die thermoelektrische Charakterisierung, die über halbleitertypische Werte für die elektrische (100-1000 S/cm) und thermische Leitfähigkeit (1-5 W/(m·K)), vorrangig jedoch für den Seebeck-Koeffizienten, verfügen sollten. Übliche Standards sind Metalle, deren Seebeck-Koeffizienten im Bereich weniger $\mu\text{V/K}$ liegen und damit um 1-2 Größenordnungen unter den Werten typischer Thermoelektrika. Metalle haben sich als vorteilhaft erwiesen, da hier eine zeitliche Veränderung der Probeneigenschaften weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Beim „round robin“ war es dagegen wichtig, dieselbe Probe nach Vermessung durch das jeweilig andere Labor erneut unter gleichen Bedingungen zu untersuchen, um zeitliche Veränderungen der Probe und dadurch bedingte Einflüsse auf das Messergebnis ausschließen zu können.

Durch die erfolgreiche Zusammenarbeit in diesem Programm überzeugt, beteiligte sich auch das chemische Institut der Universität von Århus, Dänemark, an diesen Untersuchungen unter Verwendung ihrer kommerziellen Anlage zur thermoelektrischen Evaluierung im Tieftemperaturbereich PPMS (Physical Properties Measurement System der Fa. Oxford).

Es wurden Vorschläge erarbeitet, dieses Programm auch auf weitere Laboratorien in ganz Europa auszuweiten, mit dem Ziel Standardmaterialien und –proben speziell für den Bereich der thermoelektrischen Messtechnik zu etablieren und in der Folge zu einer besser gesicherten Bewertung verschiedener Messmethodiken für thermoelektrische Größen zu gelangen. Die Ergebnisse zur Methodenstandardisierung wurden in einer gemeinsamen Veröffentlichung zusammengefasst [86].

9.3.1.1 DLR-interne Vergleiche der Messanlagen

Da für die Messung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit im DLR unterschiedliche Apparaturen zur Verfügung stehen, war es nahe liegend, an einigen Proben Tests der Vergleichbarkeit dieser Messaufbauten durchzuführen.

So konnten im Falle der elektrischen Leitfähigkeit drei Anlagen verwendet werden:

- „4-Punkt- σ “ bezeichnet eine Messung an Luft im Bereich von Raumtemperatur bis 350 °C in einer 4-Spitzen-Reihenordnung an zylindrischen Proben.
- „HT- σ “ ist eine 4-Punkt-Messung im Vakuum zwischen Raumtemperatur und max. 800 °C, bei der die Stromkontakte flächig auf den Stirnseiten schlanker quaderförmiger Proben aufgebracht werden.
- Die CTEM verwendet ebenfalls Stirnflächenkontakte für die Stromzuführung, jedoch an kompakten zylindrischen Proben. Die Messung erfolgt im Vakuum im Bereich von min. -150 °C bis max. 500 °C.

Abbildung 58 zeigt den Vergleich der σ -Messungen an zwei verschiedenen Skutteruditproben. Während die Messung zwischen 4-Punkt- σ und HT- σ bis 250 °C sehr gut übereinstimmen, zeigen sich im höheren Temperaturbereich der 4-Punkt- σ Abweichungen zu kleineren σ -Werten im Vergleich zur CTEM-Messung. Dieses Verhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich bei der 4-Punkt- σ -Messung der Temperatursensor nicht exakt am Ort der Messung befindet. Die Probe liegt auf einer Heizplatte, an deren Unterseite der Temperaturfühler angebracht ist, sodass die gemessene Temperatur für die Probenunterseite gilt, während die σ -Messung an der Oberseite und somit bei einer etwas geringeren Temperatur stattfindet, da durch die umgebende Luft eine beständige Wärmeabfuhr von der Probenoberfläche erfolgt. Dies wirkt sich besonders stark bei sehr dicken Proben aus, wie es für die gezeigte Messung der Fall war ($d \approx 5$ mm). Es ist also anzunehmen, dass die Messung bei Probendicken ≤ 1 mm deutlich geringere Abweichungen liefert.

Für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten standen ebenfalls drei Versuchsaufbauten zur Verfügung:

- In der HT-S-Anlage erfolgt die Messung dynamisch im Vakuum zwischen ca.

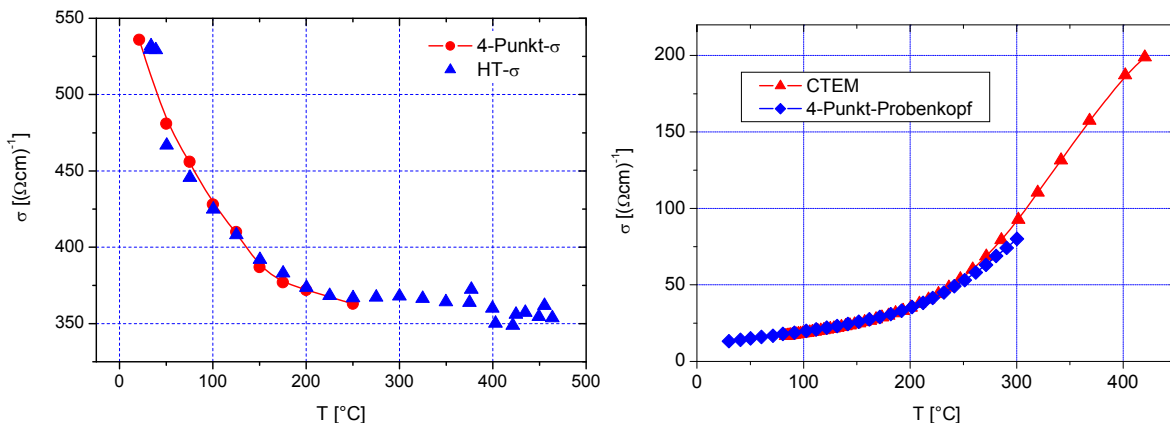


Abbildung 58: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit gemessen in drei unterschiedlichen Anlagen an zwei Skutteruditproben (#1196 (links) und #1312 (rechts)).

- 100 und max. 800 °C. Der Temperaturunterschied wird durch eine unsymmetrische Wärmeableitung von der Probe erreicht.
- Die Med-T-S-Anlage stabilisiert die Umgebungstemperatur für jeden Messpunkt und stellt über gesteuerte Heizer die für die differentielle Messung notwendigen Temperaturgradienten ein.
 - In der CTEM-Anlage wird die Umgebungstemperatur der Probe sehr langsam kontinuierlich variiert und zusätzlich gesteuerte Heizer zur Einstellung des Temperaturgradienten verwendet.

In Abbildung 59 ist die sehr gute Übereinstimmung dieser unterschiedlichen Mess-techniken zu erkennen. Die in der Med-T-Anlage leicht geringeren Beträge für S am Skutteruditmaterial im mittleren Temperaturbereich gegenüber den CTEM-Messwerten lassen sich vermutlich durch Veränderungen der thermischen Ankopplung der Probe erklären, die bei der Aufheizmessung bei ca. 100 °C relaxierten. Bei dieser Temperatur ist ein Abweichen der Messergebnisse voneinander zu beobachten, was auf eine schlechter thermische Ankopplung der Gradientenheizer an die Probe schließen lässt. Oberhalb von 400 °C nähern sich die beiden Messungen wieder an, da hier die Strahlung für eine hinreichende thermische Ankopplung sorgt. Die Chalmers Technische Universität in Göteborg, Schweden, stellte einen Clathrat-Kristall der Zusammensetzung $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ zur Verfügung, an dem Seebeck-Messungen in allen drei Anlagen durchgeführt wurden. Diese zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von ca. 6% bei 475 °C. Zur Überprüfung der thermischen Leitfähigkeitsmessungen aus der CTEM-Anlage wurden diese mit den berechneten Werten aus der thermischen Diffusivität verglichen. Die in Abbildung 60 dargestellten Ergebnisse wurden an einer Skutteruditprobe

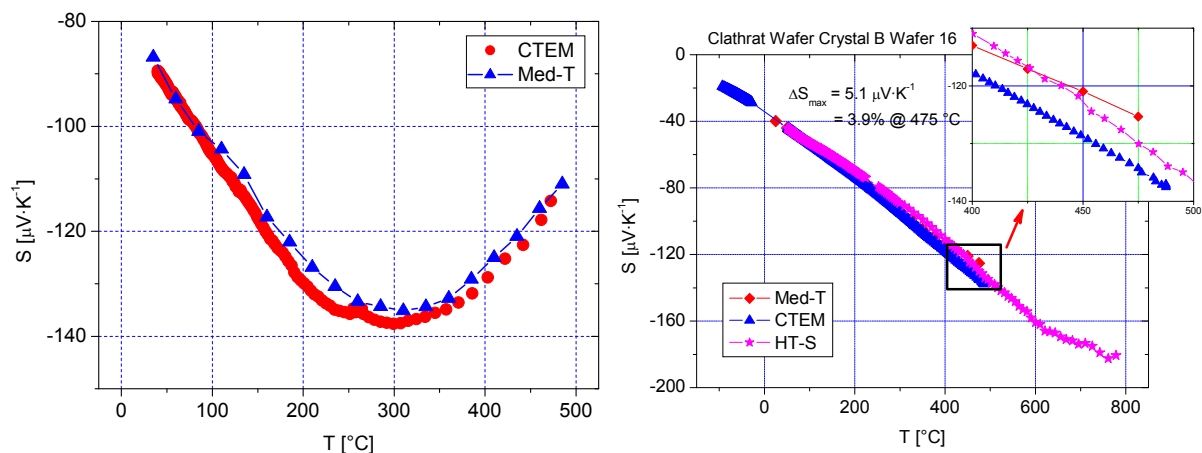


Abbildung 59: Vergleich der Messung des Seebeck-Koeffizienten in drei verschiedenen Apparaturen an einer Skutteruditprobe (#1772, links) und einem Clathrat-Kristall (Crystal B, Wafer 16, rechts). Der inset zeigt die maximale Abweichung der Messergebnisse.

erhalten (#1369). Die Methodik der CTEM-Anlage dient zur direkten Ermittlung des Wärmewiderstandes einer Probe. Dieser setzt sich additiv zusammen aus dem Probenwiderstand und dem der beiden Kontaktflächen. Letzterer wird bestimmt von der Art des verwendeten Lotes und dem Benetzungsgrad auf der Probenoberfläche. Andererseits kann die Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials aus den Werten für die thermische Diffusivität, die mit der LFA gemessen wird, der Dichte des Probenkörpers und der spezifischen Wärmekapazität berechnet werden. Diese indirekte Art der κ -Bestimmung birgt jedoch die Unsicherheit zweier Messgrößen (D_{th} und ρ). Für die Wärmekapazität wurde der konstante, theoretisch berechnete und experimentell bestätigte Wert von 0.23 J/gK verwendet (vgl. Kapitel 5.3.1). Die mit der CTEM-Anlage erzielten κ -Werte sind wegen der thermischen Kontaktwiderstände kleiner als die aus der thermischen Diffusivität errechneten und wurden um die Differenz bei Raumtemperatur als einen konstanten κ -Versatz korrigiert. Hierbei wurde der thermische Kontaktwiderstand als in erster Näherung temperaturunabhängig angenommen.

Wie in Abbildung 60 gezeigt, sind die so gewonnenen Werte im unteren Temperaturbereich in guter Übereinstimmung. Die κ -Werte der CTEM sind dabei um den konstanten κ -Versatz korrigiert. Oberhalb von ca. 300 °C zeigt sich jedoch eine stärker werdende Tendenz der CTEM-Messung zu größeren κ -Werten, während die LFA-gestützten Werte ihren negativen Temperaturtrend beibehalten. Diese Abweichung erklärt sich hauptsächlich aus dem Einfluss der Umgebungstemperatur

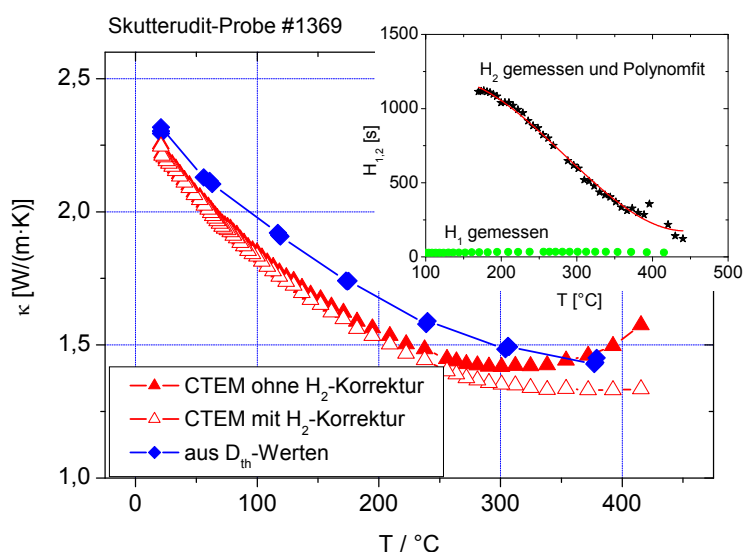


Abbildung 60: Vergleich der κ -Messwerte gewonnen aus der CTEM-Anlage einerseits und aus der Kombination von thermischer Diffusivität, Dichte und Wärmekapazität andererseits. Der inset zeigt einen Vergleich der Halbwertzeiten für die Relaxation des T-Gradienten entlang der Probe (H_1) und der Wärmekopplung zwischen Probe und Umgebung (H_2).

während der Messung. In der LFA wird für jeden Messpunkt die Temperatur in der Umgebung der Probe konstant gehalten und ein thermisches Gleichgewicht eingestellt, das eine möglichst geringe Beeinflussung der Messung gewährleistet.

Dagegen ist die CTEM-Methodik systematisch mit thermischen Nebenschlüssen verbunden, die sich bisher nur unvollständig rechnerisch korrigieren lassen. Charakterisieren lässt sich diese thermische Ankopplung an die Umgebung ähnlich wie bei der κ -Messung durch eine Zeitkonstante für die Relaxation eines Temperaturunterschiedes. Die Halbwertszeit dieser Relaxation wird mit H_2 bezeichnet. Der inset in Abbildung 60 zeigt beispielhaft Messwerte für H_2 und deren Anpassung mittels eines Polynoms 2. Grades ($y[s]=2696+9.64x+0.00876x^2$; $x [K]$). In diesem Fall war Probenmantelfläche relativ klein (Durchmesser 8 mm; Dicke 2,3 mm) und somit die thermische Ankopplung an die Umgebung eher gering. H_2 wurde im Verhältnis zur Relaxationshalbwertszeit des T-Gradienten H_1

$$\kappa_{\text{kor}} = \kappa_{\text{mess}} \left(1 - \frac{H_1}{H_2} \right)$$

berücksichtigt. H_1 ist ebenfalls im Diagramm dargestellt. Die korrigierten Messwerte stimmen weitaus besser mit den LFA-Werten überein, weisen aber dennoch einen Trend zu stärkeren Abweichungen bei höheren Temperaturen auf. Für Messtemperaturen unterhalb ca. 200 °C bleiben die Unsicherheiten infolge der Umgebungskopplung gering, was sich aus der vernachlässigbaren Größe der H_2 -Korrektur ablesen lässt. Die unterschiedlichen Steigungen der Messkurven im oberen Temperaturbereich, weisen jedoch darauf hin, dass auch die H_2 -korrigierte Kurve noch unterkorrigiert ist. Aus diesem Grunde wurden für die Auswertung der thermischen Leitfähigkeit weiterer Proben hauptsächlich die Messwerte aus der LFA verwendet.

9.3.1.2 Messvergleich zwischen DLR, NEDO-Center (Cardiff) und der Universität von Århus (Dänemark)

Für die Vergleiche der Messergebnisse mit den Laboratorien in Cardiff (Wales, UK) und Århus (Dänemark) wurden vorrangig Standardproben des NIST verwendet. Während die Messapparaturen der DLR- und NEDO-Labors vorwiegend nicht-kommerziell sind, verfügt die Universität von Århus über ein PPMS (Physical Properties Measurement System) für den Einsatz im Niedertemperaturbereich von 2 bis 400 K. Eine Darstellung des Probeneinbaus in der PPMS für die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften zeigt Abbildung 61.

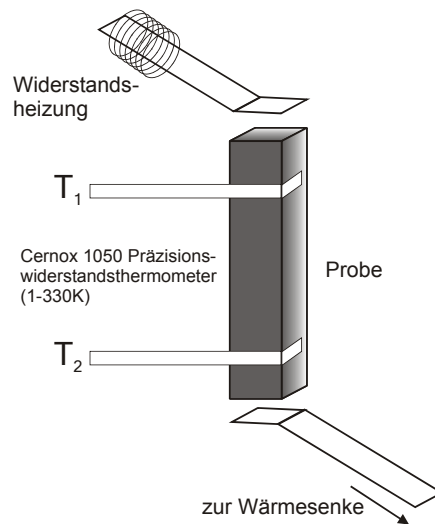


Abbildung 61: Skizze der Probengeometrie und –kontaktierung in der PPMS.

Kontaktstreifen aus silberbeschichtetem Kupfer werden mit einem silberhaltigen Epoxydharz an die Probe geklebt. Der obere und untere Streifen dienen bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Stromversorgung, für die Messung des Seebeck-Koeffizienten und der thermischen Leitfähigkeit kann durch die Verbindung zu einer Heizung und einer Wärmesenke der notwendige Temperaturgradient aufgeprägt werden. Die mittleren beiden Kontaktstreifen werden bei der σ -Bestimmung für die Spannungsdetektierung verwendet und dienen als Verbindung zu zwei Cernox 1050 Präzisionswiderstandsthermometern. Eine Messunsicherheit erwächst hierbei aus der Bestimmung des Abstandes der beiden Messstellen, da sowohl die Metallstreifen als auch die Verklebung mit der Probe gewisse geometrische Breiten besitzen.

Seebeck-Koeffizient

In Abbildung 61 ist der Vergleich der am DLR und am NEDO Center gemessenen Werte für den Seebeck-Koeffizienten von Palladium mit Literaturwerten wiedergegeben. Die geringen Absolutwerte dieses Materials sind nützlich für die Bestimmung der Empfindlichkeit der eingesetzten Geräte. Die Cardiff-Werte streuen bis zu 15% um die Standardwerte. Es ist bemerkenswert, dass die beiden automatischen gesteuerten Anlagen des DLR deutlich geringere Streuung aufweisen. Die Abweichung der mit der Hochtemperaturanlage ermittelten Daten unterhalb 100 °C wird sehr groß. Die Ursache hierfür ist durch das Messprinzip bedingt, das im unteren Temperaturbereich nur sehr geringe Temperaturgradienten gestattet. Die Messdaten unterhalb von 100 °C sind hier verfahrensbedingt nicht verwendbar.

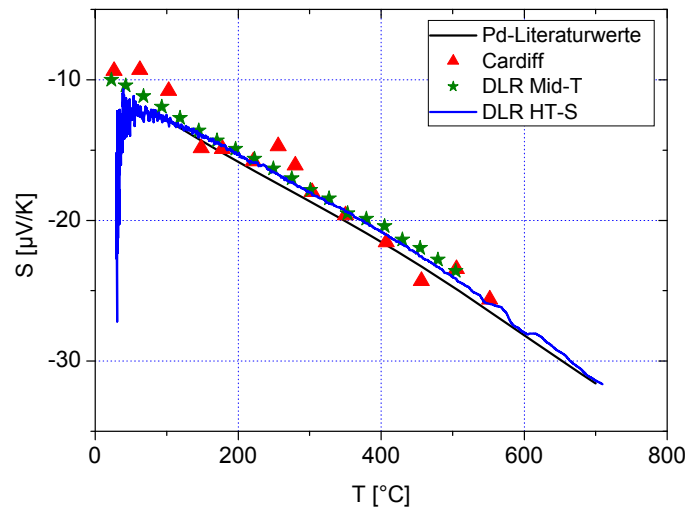


Abbildung 62: Vergleich der Messwerte für den Seebeck-Koeffizienten von Palladium mit Literaturwerten.

Ein weiterer Vergleich der Seebeck-Koeffizient-Messungen geschah an einer Standardprobe Konstantan unter Verwendung der CTEM-Anlage am DLR im Nieder-temperaturbereich. Während in Cardiff ein geschlossener He-Kreislauf zur Kühlung verwendet wird, geschieht dies am DLR mittels flüssigem N₂. Die Messdaten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung beider Methoden, während sie gegenüber den Literaturwerten um ca. 2 µV/K zu geringeren Absolutwerten verschoben sind. Da die Literaturwerte Standardtabellen für Thermoelemente entnommen sind, wurden die Werte nicht an derselben Probe ermittelt. Dies kann die Verschiebung erklären. Auch Messungen an einem Clathrat-Kristall (hergestellt an der Chalmers Universität in Göteborg, Schweden) als round-robin-Probe bestätigten die sehr gute Übereinstimmung beider Methoden.

Elektrische Leitfähigkeit

Der Vergleich der Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten von Skutteruditproben am DLR und am NEDO-Center ist beispielhaft in Abbildung 63 (links) dargestellt. Die hierbei am DLR verwendete 4-Punkt- σ -Anlage hat eine maximale Temperatur von 300 °C, während die NEDO-Anlage höhere Temperaturen erreicht. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist im überlappenden Temperaturbereich sehr gut.

Für den Vergleich der Messung der elektrischen Leitfähigkeit zwischen DLR, NEDO und Århus wurde eine Standardprobe des NIST verwendet. Das Standard Reference Material (SRM) 1460 ist eine Edelstahlprobe mit hoher Leitfähigkeit. Die daraus resultierenden geringen Messspannungen sind besonders gut geeignet, die Empfindlichkeit der jeweiligen Anlage zu testen.

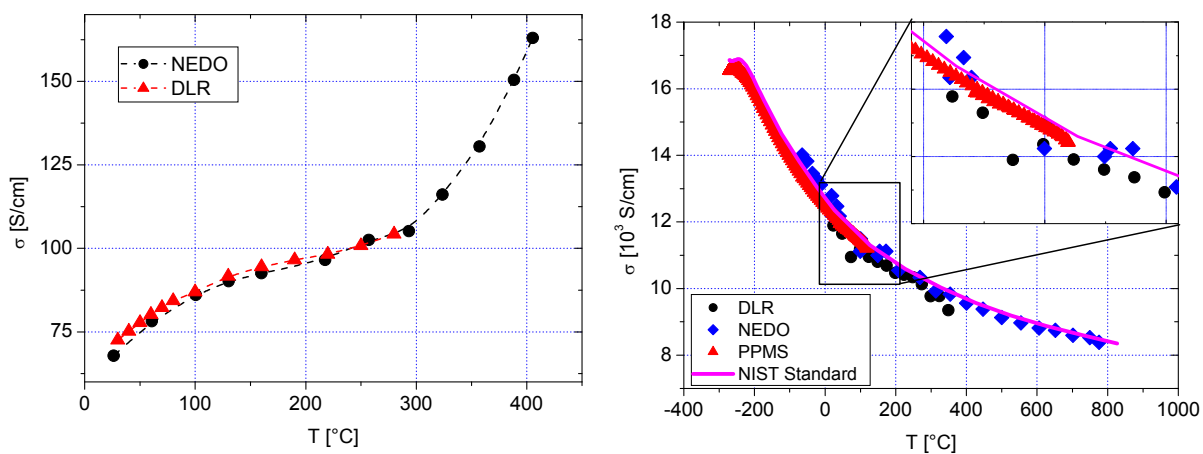


Abbildung 63: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten gemessen im DLR, NEDO-Center an der Skutteruditprobe #1580 (links) und zusätzlich am UAA an der Standardprobe SRM 1460 (rechts).

Die schon zuvor beobachtete Übereinstimmung zwischen DLR und NEDO-Center wurde bestätigt, wie Abbildung 63 (rechts) zeigt. Im überlappenden Temperaturbereich von 200 bis 400 K stimmen auch die PPMS-Werte sehr gut mit denen der beiden anderen Anlagen überein. Insgesamt zeigen die DLR-Daten eine Abweichung von ca. 1% zu geringeren Werten gegenüber den zertifizierten Leitfähigkeiten.

Leider konnten die anderen Messanlagen des DLR nicht an dieser Standardprobe überprüft werden, da die Hochtemperaturanlage stabförmige Geometrien erfordert. Die scheibenförmige Standardprobe war andererseits zu dünn, um an ihrer Seitenfläche die für die CTEM-Apparatur erforderlichen Sondendrähte anzuschweißen. Die erfolgreiche Überprüfung der 4-Spitzen-Anlage stellt jedoch die Möglichkeit bereit, institutsintern Vergleichsmessungen an Proben durchzuführen, deren Geometrie besser für die weiteren Anlagen angepasst ist.

Thermische Leitfähigkeit

Bei der Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit gibt es erhebliche methodische Unterschiede zwischen den Labors. Während mit der PPMS in Århus eine direkte Messung zur Verfügung steht, werden am DLR und am NEDO-Center meist die thermische Diffusivität D_{th} , spezifische Wärmekapazität c_p und Dichte ρ bestimmt, um daraus die thermische Leitfähigkeit zu berechnen nach $\kappa = D_{th} \rho c_p$. Auch wenn die einzelnen Messungen sehr präzise ausgeführt werden, addieren sich die Messfehler zu einer Gesamtunsicherheit in der κ -Bestimmung, die größer ist als bei der direkten Messung.

Für die direkte Messung mit der PPMS wird durch die Messung der elektrischen Leistung in der Widerstandsheizung die thermische Leistung bestimmt, die der Probe

zugeführt wird. Im thermischen Gleichgewicht stellt sich ein konstanter Temperaturunterschied zwischen den Temperaturfühlern ein, der ebenfalls gemessen wird. Hieraus kann bei Kenntnis der Probengeometrie die thermische Leitfähigkeit berechnet werden. Dieses Verfahren eignet sich für den unteren Temperaturbereich, in dem Wärmeverluste durch Strahlung kaum eine nennenswerte Rolle spielen.

Verschiedene Messungen der thermischen Diffusivität an nanostrukturierten Skutteruditproben hatten eine gute Übereinstimmung der Daten des NEDO-Labors und des DLR ergeben. Dies wurde an der Standardprobe SRM 1460 überprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 dargestellt und mit Werten verglichen, die vom Applikationslabor von NETZSCH Gerätebau, Selb (Herstellerfirma der im DLR verwendeten Laser Flash Anlage) publiziert wurden [88]. Die Cardiff-Werte zeigen eine starke Streuung im unteren Temperaturbereich auf, die mit zunehmender Temperatur abnimmt und um 800 K sehr gut mit den als Referenz angenommenen NETZSCH-Daten übereinstimmt.

Die DLR-Daten sind gegenüber den Referenzwerten leicht zu größeren Werten verschoben, was sich z.B. mit einer fehlerhaften Bestimmung der Probendicke erklären ließe, die quadratisch in die Diffusivitätsberechnung eingeht. Unterhalb von ca. 1000 K ist die Streuung der DLR-Daten mit etwa 1.5% innerhalb der vom Hersteller angegebenen Toleranz. Zu höheren Temperaturen nimmt die Streuung bis auf maximal 4% zu. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in der Tatsache, dass die Laser Flash Anlage im Hochtemperaturbereich zusätzliche Filter vor den IR-Detektor schaltet, um eine Übersteuerung oder Beschädigung zu vermeiden.

Um diese Ergebnisse mit den PPMS-Messungen der thermischen Leitfähigkeit und

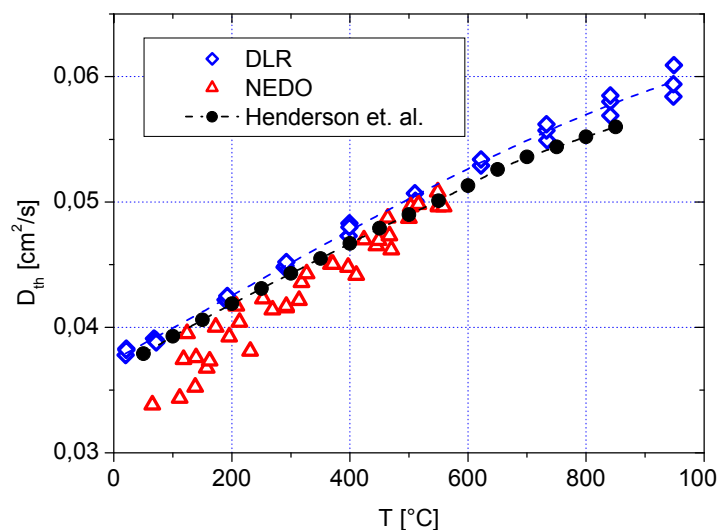


Abbildung 64: Messungen der thermischen Diffusivität an Edelstahl SRM1460.

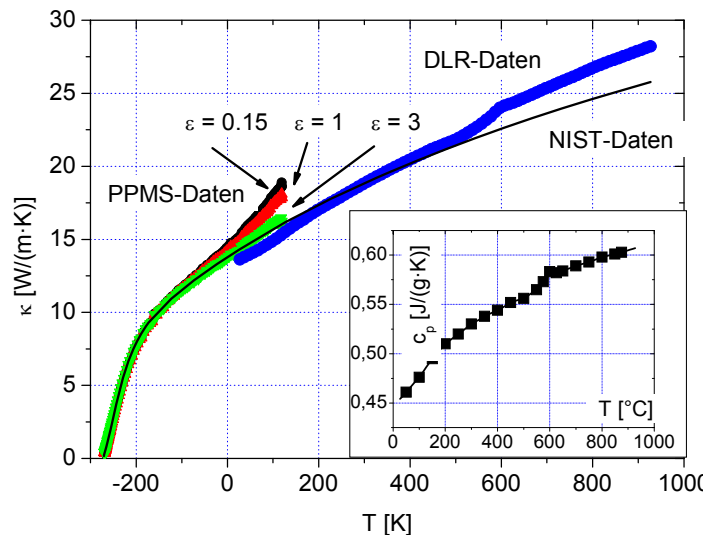


Abbildung 65: Thermische Leitfähigkeit von Edelstahl SRM 1460 direkt gemessen (PPMS) und aus Diffusivitätsmessungen berechnet (DLR). Zum Vergleich sind die Standardwerte des NIST dargestellt. Der Einsatz zeigt die für die κ -Berechnung verwendeten Werte der spezifischen Wärme.

den Standardwerten des NIST vergleichen zu können, ist die Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität im entsprechenden Temperaturbereich erforderlich. Da weder das NEDO-Center noch das DLR c_p -Messungen an der Standardprobe durchgeführt haben, wurden Messwerte der Fa. NETZSCH hierzu herangezogen [88]. In Abbildung 65 sind diese Werte als Einsatz dargestellt. Sie weisen einen bisher nicht geklärten Knick bei 850 K auf, der sich direkt in der berechneten Wärmeleitfähigkeit zeigt und auf eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung hindeutet.

Dies führt im Bereich oberhalb von 850 K zu einer zunehmenden Abweichung der Daten von den NIST-Standardwerten bis zu 8,6% bei 1200 K, während im unteren Temperaturbereich eine hervorragende Übereinstimmung erzielt werden konnte. Dieses Resultat rechtfertigt nachträglich die etablierte Vorgehensweise der κ -Bestimmung aus der thermischen Diffusivität.

Die PPMS-Messung ergab ein unerwartetes Resultat. Während im Tieftemperaturbereich die Messwerte nahezu exakt mit den Standarddaten übereinstimmen, weichen sie ab ca. 230 K immer stärker zu höheren Werten ab bis zu einer maximalen Differenz von 13,2% bei 400 K. Auch die Messungen an Skutterudit- oder Zink-Antimonid-Proben lieferten ein ähnliches Bild. Mit steigender Temperatur gewinnt der Wärmeverlust durch Strahlung zunehmend an Einfluss.

Es kann angenommen werden, dass die beobachteten Abweichungen der Wärmeleitfähigkeiten darin begründet sind, dass bei der Auswertung der Messergebnisse durch die kommerzielle Steuerungs- und Auswerte-Software des Herstellers die Strahlungsverluste zu gering berücksichtigt wurden. Dies kann zu einem großen Teil korrigiert werden, wenn der vom Benutzer eingegebene Emissionsgrad $\varepsilon > 1$ gewählt

wird. In Abbildung 65 sind drei Messkurven mit unterschiedlichen Emissionsgraden dargestellt. Im Vergleich zu dem für metallische Proben empfohlenen $\varepsilon = 0.15$ ergibt der maximal physikalisch sinnvolle Wert $\varepsilon = 1$ zwar eine Verringerung der Abweichung von den Standardwerten, aber erst für den physikalisch unsinnigen Wert von $\varepsilon = 3$ ist die Übereinstimmung hinreichend gut. Auf diese Weise wurde eine thermische Ankopplung der Probe an die Umgebung simuliert, die offenbar in der kommerziellen Auswertungssoftware zu gering berücksichtigt wird.

Dieses Ergebnis konnte auch an weiteren Proben bestätigt werden und kann somit auch für zukünftige Messungen als realistische Korrektur dienen.

Literaturverzeichnis

1. Ioffe, A.F., S.V. Airapetyants, A.V. Ioffe, N.V. Kolomoets, and L.S. Stil'bans, *On Increasing the Efficiency of Semiconductor Thermocouples*. Doklady Akademie Nauk SSSR, 1956. **106**: p. 981-986.
2. Nolas, G.S., D.T. Morelli, and T.M. Tritt, *Skutterudites: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications*. Annual Review of Materials Sciences, 1999. **29**: p. 89-116.
3. Nolas, G.S., J. Sharp, and H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments*. Materials Science. 2001: Springer.
4. Caillat, T., A. Borshchevsky, and J.P. Fleurial, *Properties of Single Crystalline Semiconducting CoSb₃*. Journal of Applied Physics, 1996. **80**(8): p. 4442-4449.
5. Seebeck, T.J., *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz*. Abhandlungen der Preussischen Akad. Wissenschaften, Berlin, 1823: p. 265-389.
6. Uher, C., *Skutterudites: Prospective Novel Thermoelectrics*, in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, T.M. Tritt, Editor. 2001, Academic Press: San Diego. p. 139-254.
7. Venkatasubramanian, R., E. Silvola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*. Nature, 2001. **413**: p. 597-602.
8. Hsu, K.F., S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, and M.G. Kanatzidis, *Cubic AgPb_mSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*. Science, 2004. **303**: p. 818-821.
9. Chen, N., F. Gascoin, E. Müller, G. Karpinski, C. Stiewe, and G.J. Snyder, *Macroscopic Thermoelectric Inhomogeneities in (AgScTe₂)_x(PbTe)_{1-x} Materials*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(171903): p. 1-3.
10. Heikes, R.R. and R.W. Ure, *Thermoelectricity: Science and Engineering*. 1961, New York: Interscience Publishers, Inc.
11. Goldsmid, H.J. and A.W. Penn, *Boundary Scattering of Phonons in Solid Solutions*. Physics Letters, 1968. **27A**(8): p. 523-525.
12. Savvides, N. and H.J. Goldsmid, *Boundary Scattering of Phonons in fine-grained hot-pressed Ge-Si Alloys. I. The Dependence of Lattice Thermal Conductivity on Grain Size and Porosity*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1980. **13**(25): p. 4657-4670.
13. Volckmann, E.H., H.J. Goldsmid, and J. Sharp. *Observation of the Effect of Grain Size on the Lattice Thermal Conductivity of Polycrystalline Bismuth Antimony*. in *15th International Conference on Thermoelectrics*. 1996. Pasadena, CA, USA: IEEE, Piscataway.
14. Sharp, J.W., S.J. Poon, and H.J. Goldsmid, *Boundary Scattering and the Thermoelectric Figure of Merit*. physica status solidi (a), 2001. **187**(2): p. 507-516.
15. Dresselhaus, M.S., Y.M. Lin, M.R. Black, O. Rabin, and G. Dresselhaus. *New Directions for Low Dimensional Thermoelectricity*. in *Materials Research Society Symposium*. 2003. Boston, Massachusetts, USA: MRS Pittsburgh, Pennsylvania.
16. Casian, A., Z. Dashevsky, H. Scherrer, V. Dusciac, and R. Dusciac. *A Possibility to Realize a High Thermoelectric Figure of Merit in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals*. in *22nd International Conference on Thermoelectrics*. 2003. La-Grande Motte, France: IEEE, Piscataway.

17. Yang, R. and G. Chen. *Theoretical Thermal Conductivity of Periodic Two-Dimensional Nanocomposites*. in *Materials Research Society Symposium*. 2003. Boston, Massachusetts, USA: MRS Pittsburgh, Pennsylvania.
18. Venkatasubramanian, R. and T. Colpitts. *Enhancement in Figure of Merit with Superlattice Structures for Thin-Film Thermoelectric Devices*. in *Materials Research Society Symposium*. 1997. San Francisco, California, USA: MRS Pittsburgh, Pennsylvania.
19. Snyder, G.J. *Design and Optimization of Compatible, Segmented Thermoelectric Generators*. in *22nd International Conference on Thermoelectrics*. 2003. La-Grande Motte, France: IEEE, Piscataway.
20. Slack, G.A., *New materials and performance limits for thermoelectrics*, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D.M. Rowe, Editor. 1995, CRC Press: Boca Raton. p. 407-440.
21. Reynolds, T.K., J.G. Bales, R.F. Kelly, and F.J. DiSalvo, *The Synthetic Search for Better Thermoelectrics*, in *Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride*, M. Kanatzidis, S.D. Mahanti, and T.P. Hogan, Editors. 2002, Kluwer Academic Press: East Lansing, Michigan.
22. Kurmaev, E., A. Moewes, I. Shein, L. Finkelstein, A. Ivanovskii, and H. Anno, *Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Skutterudite Compounds*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004. **16**(6): p. 979-987.
23. Fleurial, J.P., T. Caillat, and A. Borshchevsky. *Thermoelectric Materials with the Skutterudite Structure: New Results*. in *14th International Conference on Thermoelectrics*. 1995. St. Petersburg, Russia: Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg.
24. Dudkin, L.D. and N.K. Abrikosov, *On the Doping of the Semiconductor Compound CoSb₃*. *Jour. of Inorganic Chemistry, UdSSR*, 1958. **1**: p. 126-132.
25. Hering, E., R. Martin, and M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*. 4 ed. 1992, Düsseldorf, Germany: VDI-Verlag, GmbH.
26. Shirotani, I., T. Adachi, K. Tachi, A. Todo, K. Nozawa, T. Yagi, and M. Kinoshita, *Electrical Conductivity and Superconductivity of Metal Phosphides with Skutterudite-type Structure Prepared at High Pressure*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996. **57**(2): p. 211-216.
27. Dudkin, L.D. and N.K. Abrikosov, *Sov. Phys. - Solid State*, 1959. **1**: p. 126.
28. Gatti, C., *Nano-Engineering of High Performance Thermoelectrics*, in *Final Technical Report NanoThermEl*. 2004, Kungliga Tekniska Högskolan (KTH): Stockholm, Sweden.
29. Nakagawa, H., H. Tanaka, A. Kasama, H. Anno, and K. Matsubara. *Grain Size Effects on Thermoelectric Properties of Hot-pressed CoSb₃*. in *15th International Conference on Thermoelectrics*. 1996. Pasadena, CA, USA: IEEE, Piscataway 1997.
30. Hahn, H., *Unique Features and Properties of Nanostructured Materials*. *Advanced Engineering Materials*, 2003. **5**(5): p. 277-284.
31. Ziman, J.M., *Electrons and Phonons - Principles of the Theory of Solids*. 1972, Cambridge: Cambridge University Press.
32. Singh, D.J. and W.E. Pickett, *Skutterudite Antimonides: Quasilinear Bands and Unusual Transport*. *Phys. Rev. B*, 1994. **50**: p. 11235-11238.
33. Saunders, V.R., R. Dovesi, C. Roetti, M. Causá, N.M. Harrison, R. Orlando, and C.M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 - User's Manual*. 1998, Torino: University of Torino.
34. Bertini, L., K. Billquist, M. Christensen, C. Gatti, L. Holmgren, B. Iversen, E. Mueller, M. Muhammed, G. Noriega, A. Palmqvist, D. Platzek, D.M. Rowe, A.

- Saramat, C. Stiewe, M. Toprak, S.G. Williams, and Y. Zhang. *Theoretical modeling of Te doped CoSb₃*. in *22nd International Conference on Thermoelectrics*. 2003. La Grande-Motte, France: IEEE, Piscataway.
35. Sofo, J.O. and G.D. Mahan, *Electronic structure of CoSb₃: A narrow-band-gap semiconductor*. Phys. Rev. B, 1998. **58**(23): p. 15620-15623.
 36. Bader, R.F., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, in *International Series of Monographs on Chemistry*. 1990, Oxford University Press.
 37. Bertini, L., C. Stiewe, M. Toprak, S. Williams, D. Platzek, Y. Zhang, C. Gatti, E. Mueller, M. Muhammed, and M. Rowe, *Nanostructured Co_{1-x}Ni_xSb₃ Skutterudites: Synthesis, Thermoelectric Properties, and Theoretical Modeling*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(1): p. 438-447.
 38. Braginsky, L., N. Lukzen, V. Shklover, and H. Hofmann, *High-temperature Phonon Thermal Conductivity of Nanostructures*. Physical Review B, 2002. **66**(134203): p. 1-9.
 39. Uher, C., *Structure-Property Relations in Skutterudites*, in *Chemistry, Physics and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride*, M.G. Kanatzidis, S.D. Mahanti, and T.P. Hogan, Editors. 2002, Kluwer Academic / Plenum Publishers: East Lansing, Michigan. p. 121-146.
 40. Song, D., W. Liu, T. Zeng, T. Borca-Tasciuc, G. Chen, J. Caylor, and T. Sands, *Thermal Conductivity of Skutterudite Thin Films and Superlattices*. Applied Physics Letters, 2000. **77**: p. 1-4.
 41. Goldsmid, H.J., *Eletronic Refrigeration*. 1986, London: Pion Ltd.
 42. Hogarth, C.A., *Materials Used in Semiconductor Devices*. 1965, New York: Interscience Publishers.
 43. Sales, B.C., B.C. Chakoumakos, and D. Mandrus, *Thermoelectric Properties of Thallium-filled Skutterudites*. Phys. Rev. B, 2000. **61**(4): p. 2475-2481.
 44. Grytsiv, A., P. Rogl, S. Berger, C. Paul, H. Michor, E. Bauer, G. Hilscher, W. Lottermoser, A. Saccone, R. Ferro, and H. Noel, *Novel thermoelectric skutterudites Sn_yNi₄Sb_{12-x}Sn_x*. Physica B: Condensed Matter, 2003. **328**(1-2): p. 71-73.
 45. Shimozaki, T., K. Kim, T. Iwata, T. Okino, and C. Lee, *Sturcture of TE Material CoSb₃ Formed by Reactive Diffusion*. Materials Transactions, 2002. **43**(10): p. 2609-2616.
 46. Yang, L., J.S. Wu, and L.T. Zhang, *Microstructure evolvemnts of a rare-earth filled skutterudite compound during annealing and spark plasma sintering*. Materials & Design, 2004. **25**(2): p. 97-102.
 47. Okamoto, H., *Co-Sb (Cobalt-Antimony)*. Journal of Phase Equilibria, 1991. **12**(2): p. 244-245.
 48. Schilz, J., M. Riffel, K. Pixius, and H.-J. Meyer, *Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary ball mills*. Powder Technology, 1999. **105**(1-3): p. 149-154.
 49. Bertini, L., K. Billquist, M. Christensen, C. Gatti, L. Holmgren, B. Iversen, E. Mueller, M. Muhammed, G. Noriega, A. Palmqvist, D. Platzek, D.M. Rowe, A. Saramat, C. Stiewe, M. Toprak, S.G. Williams, and Y. Zhang. *Chemical Alloying and Characterization of Nanocrystalline Co_{1-x}Ni_xSb_{3-y}Te_y*. in *22nd International Conference on Thermoelectrics*. 2003. La Grande Motte, France: IEEE, Piscataway.
 50. Toprak, M., Y. Zhang, M. Muhammed, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, and I. Khayrullin. *Chemical Route to Nano-Engineered Skutterudites*. in *18th International Conference on Thermoelectrics*. 1999. Baltimore, MD, USA: IEEE, Piscataway.

51. Shaw, N.J., *Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models*. Powder Metallurgy International, 1989. **21**(3): p. 16-29.
52. Coble, R.L., *Sintering Crystalline Solids*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(5): p. 787-793.
53. Murray, P., E. Rodgers, and E. Williams, *Practical and Theoretical Aspects of the Hot Pressing of Refractory Oxides*. Transactions of the British Ceramic Society, 1954. **53**: p. 474-511.
54. Shuttleworth, R. and J. Mackenzie, *A Phenomenological Theory of Sintering*. Proceedings of the Physical Society B, 1949. **62**(12): p. 833-852.
55. Rietveld, H.M., *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. Jour. Appl. Cryst., 1969. **2**: p. 65-72.
56. Reinshaus, P., H. Süßmann, and U. Lampe. *Investigation of macrosegregation of tellurium in normalfrozen BiSbTe-crystals*. in *12th International Conference on Thermoelectrics*. 1993. Yokohama, Japan: IEE Japan und Tokyo.
57. Platzek, D., G. Karpinski, C. Drasar, and E. Müller. *Seebeck Scanning Microprobe for Thermoelectric FGM*. in *8th International Symposium on Multifunctional and Functionally Graded Materials FGM*. 2004. Leuven, Belgium.
58. Platzek, D., A. Zuber, C. Stiewe, G. Bähr, P. Reinshaus, and E. Müller. *An automated microprobe for temperature dependent spatial scanning of the Seebeck coefficient*. in *22nd International Conference on Thermoelectrics*. 2003. La Grande Motte, France: IEEE, Piscataway.
59. Dusza, L., *Wärmetransport-Modelle zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Werkstoffen mit der instationären Laser-Flash Methode*. 1996, Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe. p. 5820-5830.
60. Valdes, L., *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*. Proceedings of the IRE, 1954. **42**: p. 420-427.
61. Toprak, M., C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, and M. Muhammed, *The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb₃*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(12): p. 1189-1196.
62. Williams, J. and D. Johnson, *Synthesis of the New Metastable Skutterudite Compound NiSb₃ from Modulated Elemental Reactants*. Inorganic Chemistry, 2002. **41**: p. 4127 - 4130.
63. Uher, C. and J.S. Dyck. *Positive Influence of Ni on the Thermoelectric Properties of Skutterudites*. in *7th European Workshop on Thermoelectrics*. 2002. Pamplona, Spain: Universidad Pública de Navarra.
64. Bertini, L., K. Billquist, M. Christensen, C. Gatti, L. Holmgren, B. Iversen, E. Mueller, M. Muhammed, G. Noriega, A. Palmqvist, D. Platzek, D.M. Rowe, A. Saramat, C. Stiewe, M. Toprak, S.G. Williams, and Y. Zhang. *Pitfalls in Crystallographic Analysis of Doped Skutterudite Materials*. in *22nd International Conference on Thermoelectrics*. 2003. La Grande Motte, France: IEEE, Piscataway.
65. Toprak, M., *Engineered Nanostructures and Thermoelectric Nanomaterials*, in *Department of Materials Science and Engineering*. 2003, Royal Institute of Technology: Stockholm, Sweden. p. 80.
66. Christensen, M., L. Bertini, M. Toprak, E. Nishibori, M. Muhammed, C. Gatti, and B. Iversen, *Structural study of Fe doped and Ni substituted thermoelectric skutterudites by combined synchrotron and neutron powder diffraction and ab initio theory*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(6): p. 3148-3157.
67. Wojciechowski, K.T., J. Tobola, and J. Leszczynski. *Effect of Se and Te Doping on Transport Properties and Electronic Structure of CoSb₃ Skutteru-*

- dites. in 7th European Workshop on Thermoelectrics. 2002. Pamplona, Spain: Universidad Pública de Navarra.
68. Stiewe, C., L. Bertini, M. Toprak, D. Platzek, S. Williams, C. Gatti, E. Müller, M. Muhammed, and M. Rowe, *Nanostructured Co_{1-x}Ni_x(Sb_{1-y}Te_y)₃ Skutterudites: Theoretical Modelling, Synthesis and Thermoelectric Properties*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(044317): p. 1-7.
 69. Dyck, J.S., W. Chen, J. Yang, G.P. Meisner, and C. Uher, *Effect of Ni on the transport and magnetic properties of Co_{1-x}Ni_xSb₃*. Phys. Rev. B, 2002. **65**(115204): p. 1-9.
 70. Merkel, M. and K.-H. Thomas, *Taschenbuch der Werkstoffe*. 5 ed. 2008: Fachbuchverlag Leipzig. 688.
 71. Sharp, J., E. Jones, R. Williams, P. Martin, and B. Sales, *Thermoelectric Properties of CoSb₃ and Related Alloys*. Jour. Appl. Phys., 1995. **78**(2): p. 1013-1018.
 72. Nan, C., *Physics of Inhomogeneous Inorganic Materials*. Prog. Mater. Sci., 1993. **37**(1): p. 1-116.
 73. Hornbostel, M., E. Hyer, J. Thiel, and D. Johnson, *Rational Synthesis of Metastable Skutterudite Compounds Using Multilayer Precursors*. J. Am. Chem. Soc., 1997. **119**(11): p. 2665-2668.
 74. Iversen, B., *Nano-Engineering of High Performance Thermoelectrics*, in *Final Technical Report NanoThermEl*. 2004, Kungliga Tekniska Högskolan (KTH): Stockholm, Sweden.
 75. Nakagawa, H., H. Tanaka, A. Kasama, K. Miyamura, H. Masumoto, and K. Matsubara. *Thermoelectric Properties of CoSb₃ Prepared by Copper Mold Quenching Technique*. in 15th International Conference on Thermoelectrics. 1995. Pasadena, CA, USA: IEEE, Piscataway.
 76. Wojciechowski, K.T., *Effect of tellurium doping on the thermoelectric properties of CoSb₃*. Materials Research Bulletin, 2002. **37**: p. 2023-2033.
 77. Caillat, T., J.-P. Fleurial, and A. Borshchevsky, *Bridgman-solution crystal growth and characterization of the skutterudite compounds CoSb₃ and RhSb₃*. Journal of Crystal Growth, 1996. **166**(1-4): p. 722-726.
 78. Yang, J., D.T. Morelli, G.P. Meisner, W. Chen, J.S. Dyck, and C. Uher, *Influence of electron-phonon interaction on the lattice thermal conductivity of Co_{1-x}Ni_xSb₃*. Phys. Rev. B, 2002. **65**(094115): p. 1-5.
 79. Siegrist, T. and F. Hulliger, *High-temperature behavior of CoAs₂ and CoSb₂*. Journal of Solid State Chemistry, 1986. **63**(1): p. 23-30.
 80. Morelli, D.T., T. Caillat, J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen, and C. Uher, *Low Temperature Transport Properties of p-type CoSb₃*. Phys. Rev. B, 1995. **51**(15): p. 9622-9628.
 81. Anno, A., H. Tashiro, and K. Matsubara. *Transport Properties of CoSb₃ Doped with Magnetic Impurities Fe and Ni*. in 18th International Conference on Thermoelectrics. 1999. Baltimore, MD, USA: IEEE, Piscataway.
 82. Mi, J.L., X.B. Zhao, T.J. Zhu, and J.P. Tu, *Nanosized La filled CoSb₃ prepared by a solvothermal-annealing method*. Materials Letters, 2008. **62**: p. 2363-2365.
 83. Ji, X., J. He, P. Alboni, Z. Su, N. Gothard, B. Zhang, T.M. Tritt, and J.W. Kolis, *Thermal conductivity of CoSb₃ nano-composites grown via a novel solvothermal nano-plating technique*. physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2007. **1**(6): p. 229-231.
 84. Stecker, K. and M. Teubner, *Untersuchung verschiedener Methoden der Wärmeleitfähigkeitsmessung an Halbleitern*. Wissenschaftliche Zeitschrift der Universität Halle, 1967. **XVI**(1): p. 1-26.

85. Harman, T.C., J.H. Cahn, and M.J. Logan, *Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect*. Journal of Applied Physics, 1959. **30**(9): p. 1351-1359.
86. Müller, E., C. Stiewe, D.M. Rowe, and S. Williams, *Approaches to Thermoelectric Standardization*, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D.M. Rowe, Editor. 2005, CRC press: Boca Raton. p. 26-1 - 26-30.