

# Simultanes Messverfahren zur vollständigen Charakterisierung thermoelektrischer Materialien

---

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften der Justus-Liebig-Universität  
Gießen im Fachbereich der Naturwissenschaften

Eingereicht von

Hendrik-Constantin Kolb

Geboren am 13.03.1987 in Neuwied

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolf-Eckhard Müller (Justus-Liebig-Universität Gießen)

Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter J. Klar (Justus-Liebig-Universität Gießen)

Koblenz, den 23.03.2016

# Inhaltsverzeichnis

---

1	Einleitung und Grundlagen .....	1
1.1	Thermoelektrische Effekte.....	3
1.2	Elektrische und thermische Leitfähigkeit.....	4
1.3	Methodenvergleich thermoelektrischer Messsysteme .....	6
2	Combined Thermoelectric Measurement (CTEM) - System .....	20
2.1	Aufbau des Messsystems.....	21
2.2	Bestimmung der thermoelektrischen Kenngrößen.....	27
3	Simultane Charakterisierung einer Skutterudit-Probe.....	41
3.1	Referenzvergleich .....	41
3.2	Reduzierung der Wärmeverluste durch eine Superisolierung .....	43
3.3	Hochtemperaturmessung mit fest verlöteter Probe.....	47
4	Kontaktentwicklung.....	57
4.1	Charakterisierung thermoelektrischer Materialien mit flüssigem Lotkontakt.....	59
4.2	Typische Verfahren der Schichtentwicklung bei thermoelektrischen Materialien ....	62
4.2.1	Physikalische Gasphasenabscheidung .....	62
4.2.2	Galvanische Beschichtung.....	64
4.2.3	Kombiniertes Direktsinterverfahren .....	64
4.3	Untersuchung von Diffusionsbarrieren für unterschiedliche thermoelektrische Materialien .....	65
4.3.1	Beständigkeit des Beschichtungsmaterials gegenüber dem Lot.....	65
4.3.2	Untersuchungen an beschichteten Materialien.....	74
5	Kontaktwiderstandsmessungen .....	82
5.1	Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstandes durch die transiente Auswertung der Harman-Messung.....	85
5.1.1	Größenabschätzung am Probenhalter.....	86
5.1.2	Experimentelle Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstandes mit der Harman-Methode.....	88

5.2	Sondenmethode.....	101
5.2.1	Thermischer Kontaktwiderstand .....	102
5.2.2	Elektrischer Kontaktwiderstand .....	104
5.2.3	Experimentelle Ergebnisse.....	106
6	Fehlerdiskussion.....	110
7	Zusammenfassung und Ausblick .....	116
8	Anhang.....	121
8.1	Herleitung eines Zustandsraummodells für das thermische Ersatzschaltbild der CTEM zur Aufstellung der Differential-gleichungen.....	121
8.1.1	Anwendung auf die CTEM.....	123

## Abstract

This thesis describes in detail a fully automated measurement system for the simultaneous characterization of all thermoelectric key quantities (Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity) and in addition a direct determination of the thermoelectric figure-of-merit by the Harman-method up to 873 K. Material characterization is a really important step in thermoelectric research. Various measurement systems for the characterization of one or two out of the named material properties exist, but only very few of them have the capability to measure all thermoelectric key quantities. A simple sample holder design with an easy sample contacting method by a liquid metal solder will be presented, which furthermore is suitable to measure the material properties even at higher temperatures by a modified Ioffe method. Two main challenges occur at higher temperatures: heat losses and contact stability. The influence of heat losses has been demonstrated on a full characterization of a  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  sample and two possibilities to solve the problem have been presented. First solution is a correction of the measurement data by an additional determination of the heat losses. A second approach was to minimize the heat losses by an additional isolation of the sample holder by a material with a very low thermal conductivity. Both methods have been successfully applied and proved by measurements. The demonstration of the capability to measure even up to 873 K was achieved by the use of a solid soldering of the sample to the sample holder. The problem of the contacting of the sample at higher temperatures due to a reaction of the liquid metal solder (Galinstan® –  $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ ) with the sample has been investigated on three different state of the art thermoelectric materials ( $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ ,  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  and  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ ). It could be demonstrated that a protective coating is required for all materials due to a reaction of the solder and the sample before the interesting temperature region of the material has been reached. For that matter several coating materials have been investigated on their stability with the liquid metal solder. Beyond, protective coatings for the three different thermoelectric materials by electroplating, physical vapor deposition and sintering have been investigated. An extended temperature range has been achieved for  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  and  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ . For  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  first experiments have been done, without a final solution for a protective coating. The special feature of the measurement system is not only the capability for a complete thermoelectric characterization at higher temperatures and the additional measurement of the Harman  $zT$ , but furthermore two new methods have been presented and experimentally investigated to measure contact resistances.

# 1 Einleitung und Grundlagen

Der steigende Energiebedarf und endliche fossile Ressourcen erfordern alternative Methoden zur Energiewandlung oder die Effizienzsteigerung aktueller Technologien, um auch zukünftig den Energiebedarf der Menschheit decken zu können. Ein Ansatz zur Effizienzsteigerung in allen Prozessen, bei denen Abwärme frei und nicht genutzt wird, ist der Einsatz von Thermoelektrik. Mit Hilfe von thermoelektrischen Generatoren kann thermische Energie in elektrische Energie umgewandelt werden. Als thermoelektrische Generatoren werden Baugruppen bezeichnet, die aus thermoelektrischen Materialien aufgebaut sind und einen Temperaturunterschied in eine elektrische Spannung wandeln können. Ihren Ursprung fand die Thermoelektrik in der Entdeckung des Seebeck-Effektes im Jahre 1821 durch Thomas Johann Seebeck [1]. Dieser Effekt beschreibt die direkte Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie. Ursache dafür ist die thermisch angeregte Ladungsträgerdiffusion, welche eine Potentialdifferenz erzeugt, die als elektrische Spannung gemessen werden kann. Weitere thermoelektrische Effekte sind der Peltier- und der Thomson-Effekt, siehe Abschnitt 1.1. Auch als autarke Energiequelle wird Thermoelektrik eingesetzt, wobei ein bekanntes Beispiel die Voyager-Raumsonden sind, die zur Stromversorgung mit Radioisotopenbatterien ausgestattet sind. Dort wird die beim Zerfall von radioaktivem Material frei werdende Wärme mit Hilfe von thermoelektrischen Generatoren in elektrische Energie gewandelt. Wesentliche Vorteile der Thermoelektrik sind die Zuverlässigkeit und die freie Skalierbarkeit. Nachteilig sind die Materialkosten, Materialverfügbarkeiten und der geringe Wirkungsgrad. Um die Attraktivität der Technologie zu steigern, müssen die Kosten gesenkt und die Effektivität der Energieumwandlung gesteigert werden.

Ein wichtiger Teil der Forschung im Bereich der Thermoelektrik beschäftigt sich mit der Herstellung und Optimierung von Materialien. Es gibt eine Vielzahl von möglichen thermoelektrischen Anwendungen und eine Vielzahl an thermoelektrischen Materialklassen. Es werden die für die Anwendung am besten geeigneten Materialien ausgewählt und beispielsweise hinsichtlich Effektivität, mechanischer und thermischer Stabilität oder Prozessierbarkeit optimiert. Zur Materialoptimierung gehört auch die Charakterisierung der Materialien, um eine Aussage über die Güte der Materialien treffen zu können, die von mehreren Materialgrößen abhängig ist.

Diese Materialgrößen sind alle von der Temperatur abhängig. Dies führt bei jedem Material zu einem Temperaturbereich, in dem die thermoelektrischen Eigenschaften des Materials optimal sind, also die effektivste Energieumwandlung stattfindet. Die thermoelektrische Gütezahl  $zT$  definiert die Effektivität eines Materials. Diese ist abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$ , dem Seebeck-Koeffizienten  $S$  und der absoluten Temperatur  $T$ .

$$zT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T. \quad (1.1)$$

Die Messung von Materialeigenschaften mit hoher Präzision ist eine Herausforderung [2]. Insbesondere die Bestimmung der thermoelektrischen Effektivität kann mit einer hohen Messunsicherheit behaftet sein, da sich diese aus mehreren Materialeigenschaften zusammensetzt und es somit zu einer Fehlerakkumulation kommen kann [3, 4]. Zur Messung der Materialeigenschaften gibt es eine Vielzahl an Methoden und diverse Messsysteme. Die thermoelektrische Effektivität wird entweder aus den Einzelmessungen der drei thermoelektrischen Kenngrößen berechnet oder direkt gemessen.

Die Notwendigkeit von hochtemperaturstabilen Kontakten resultiert aus den vielen möglichen Anwendungen im Hochtemperaturbereich. Die Kontakte auf der Heißseite sind hohen mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt. Diffusionsprozesse an den Kontakten führen zu einer Kontamination der thermoelektrischen Materialien oder zur Bildung von Reaktionsschichten, was zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrades des thermoelektrischen Generators führen kann [4, 5]. Auch die Bedeutung von Schutzschichten zur Gewährleistung von Langzeitstabilität steigt mit der Anwendungstemperatur, da die thermoelektrischen Materialien vor Oxidation und Sublimation geschtzt werden müssen [6].

## 1.1 Thermoelektrische Effekte

Die drei thermoelektrischen Effekte, die die wechselseitige reversible Umwandlung zwischen thermischer und elektrischer Energie beschreiben, sind der Seebeck-Effekt [1], der Peltier-Effekt [7] und der Thomson-Effekt [8]. Der Seebeck-Koeffizient ist der Proportionalitätsfaktor zwischen einer Temperaturdifferenz und dem daraus resultierenden elektrischen Potentialunterschied. Ursache für das Auftreten der elektrischen Spannung ist ein Ladungsträgerungleichgewicht im Material durch den anliegenden Temperaturunterschied. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der kinetischen Energie der beweglichen Ladungsträger im Material kommt es zu einer Diffusionsbewegung von der warmen zur kalten Seite, ein elektrisches Feld entsteht, das der Potentialdifferenz entgegen wirkt. Bei p-leitenden Materialien sind das elektrische Feld und der Temperaturgradient gleichgerichtet, der Seebeck-Koeffizient ist somit positiv. Für n-leitenden Materialien ist der Seebeck-Koeffizient negativ und das elektrische Feld ist entgegen dem Temperaturgradienten gerichtet [9]. Am Beispiel der Funktionsweise eines Thermoelements kann der Seebeck-Effekt beschrieben werden. Am offenen Ende zweier unterschiedlicher, thermisch parallel geschalteter und elektrisch verbundener Leitermaterialien, siehe Abbildung 1, kann eine elektrische Spannung zwischen den Punkten (3) und (4) gemessen werden, wenn ein Temperaturunterschied  $\Delta T$  zwischen den Verbindungsstellen (1) und (2) anliegt. Es wird angenommen, dass keine Temperaturdifferenz zwischen den Punkten (3) und (4) anliegt. Die anliegende Spannung ist proportional zu der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und der Differenz der Seebeck-Koeffizienten der Leitermaterialien  $S_A - S_B$ :

$$U = (S_A - S_B)\Delta T. \quad (1.2)$$

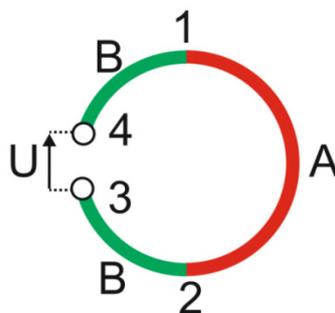


Abbildung 1: Prinzip des Seebeck-Effektes. Dargestellt ist eine Leiterschleife aus zwei unterschiedlichen Materialien A und B, die an den Punkten (1) und (2) miteinander verbunden sind. Eine zwischen den Punkten (1) und (2) anliegende Temperaturdifferenz bewirkt die Entstehung einer elektromotorischen Kraft, es kann eine Spannung  $U$  zwischen den Punkten (3) und (4) gemessen werden. Die Punkte (3) und (4) haben dieselbe Temperatur.

Wird ein thermoelektrisches Material von einem elektrischen Strom durchflossen, tritt der Peltier-Effekt auf. Am Materialübergang zwischen Material A und B kommt es, im Falle von unterschiedlichen Peltier-Koeffizienten  $\Pi$ , zur Freisetzung bzw. Aufnahme von Wärme  $\dot{Q}_P$  proportional zur Stromstärke  $I$  und dem differentiellen Peltier-Koeffizienten  $\Pi = \Pi_A - \Pi_B$  der Materialien

$$\dot{Q}_P = \Pi I. \quad (1.3)$$

Der Thomson-Effekt beschreibt eine Änderung des Wärmetransports  $\dot{Q}_T$  in einem stromdurchflossenen Leiter mit anliegendem Temperaturgradienten aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten und äußert sich in einer lokal verteilten Wärmetönung. Die Proportionalitätskonstante zwischen Wärmetransport, Strom  $I$  und dem Temperaturgradienten  $\frac{dT}{dx}$  ist der Peltier-Koeffizient  $\tau$ .

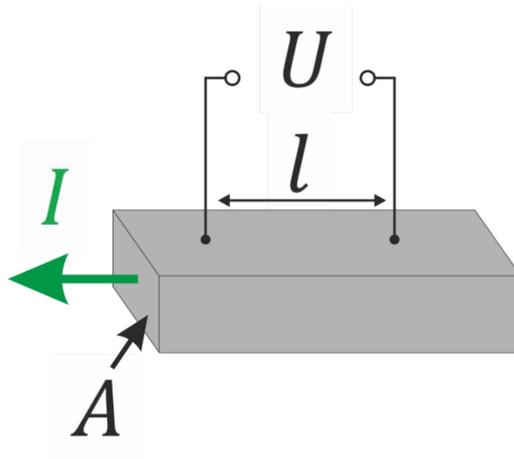
$$\dot{Q}_T = \tau I \frac{dT}{dx}. \quad (1.4)$$

Den Zusammenhang zwischen den drei Effekten stellte Lord Kelvin in den Kelvin-Relationen dar:  $\Pi = ST$  und  $\tau = T \frac{dS}{dT}$ .

## 1.2 Elektrische und thermische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ergibt sich aus dem Kehrwert des spezifischen Probenwiderstandes  $\sigma = 1/\rho$ , der sich bei einem homogenen Material aus der Spannung  $U$  über die Länge  $l$  ergibt, die bei einem konstanten Strom  $I$  senkrecht zum Probenquerschnitt  $A$  abfällt, siehe Abbildung 2:

$$\sigma = \frac{l I}{A U}. \quad (1.5)$$



**Abbildung 2: Bestimmung des spezifischen Probenwiderstandes.** Wird ein homogener Leiter von einem konstanten Strom durchflossen, lässt sich aus der parallel zur Stromrichtung auftretenden Potentialdifferenz und der Geometrie des homogenen Körpers der spezifische Probenwiderstand bestimmen, siehe Gleichung (1.5).

Analog dazu lässt sich die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  eines homogenen Körpers aus dem Wärmestrom  $\dot{Q}$  und dem thermischen Widerstand  $R_{\text{th}} = \Delta T / \dot{Q}$  berechnen

$$\kappa = \frac{l}{A R_{\text{th}}}. \quad (1.6)$$

Die elektrische Leitfähigkeit wird bei  $I \neq 0$  gemessen, während die thermische Leitfähigkeit bei  $I = 0$  und  $\Delta T \neq 0$  bestimmt wird.

### 1.3 Methodenvergleich thermoelektrischer Messsysteme

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Effektivität werden die drei thermoelektrischen Kenngrößen, die elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie der Seebeck-Koeffizient, benötigt. Die Vorgehensweise ist entweder die Bestimmung der Einzelgrößen in mehreren Messsystemen oder die direkte Bestimmung der thermoelektrischen Effektivität mit nur einem Messsystem. Typische Messunsicherheiten liegen für die thermische Leitfähigkeit bei bis zu 8%, für die elektrische Leitfähigkeit bis zu 3% und für den Seebeck-Koeffizienten bis zu 10%. Dies führt zu einem Gesamtfehler in der thermoelektrischen Gütezahl von über 20% [9-14].

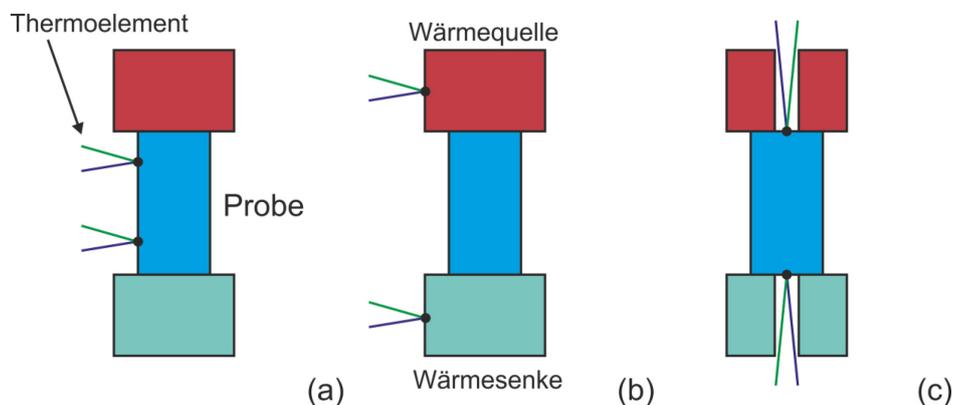
Trotz einer Vielzahl an Messsystemen und Methoden zur Bestimmung der thermoelektrischen Materialgrößen ist eine präzise Messung von Materialeigenschaften noch immer eine große Herausforderung. Kommerzielle Messsysteme sind häufig hinsichtlich einfacher Bedienbarkeit entwickelt worden und deshalb in der Funktion und den Anforderungen an die Geometrie teilweise deutlich eingeschränkter als eigens entwickelte Labormesssysteme, weshalb ein wichtiger Bereich der Thermoelektrik die Entwicklung eigener Messsysteme ist. Ein Vorteil von Labormesssystemen ist die bessere Möglichkeit der Datenauswertung, da man vollen Zugriff auf die Rohdaten und die Prozesssteuerung hat. Ein breiter Informationssatz erleichtert die Fehlerdiagnose, die Qualifizierung systematischer Fehler und ermöglicht zudem eine tiefgreifende Datenanalyse, wodurch ein größerer Erkenntnisgewinn aus den Messergebnissen möglich ist.

Es folgt ein Überblick über verschiedene, typische Messsysteme zur Bestimmung einzelner oder mehrerer Messgrößen, die zur Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl benötigt werden. Die zugrundeliegenden Methoden und Vor- und Nachteile der Systeme werden dargestellt.

### 1.3.1.1 Seebeck-Koeffizient

Um den Seebeck-Koeffizienten messen zu können, muss ein Temperaturgradient an der Probe angelegt werden. Bei thermoelektrischen Materialien führt der Seebeck-Effekt zu der Ausbildung einer Potenzialdifferenz in der Probe. Zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten werden die auftretende Spannung und auch die Temperaturen am Ort der Spannungsmessung benötigt.

In Abbildung 3 sind mögliche Anordnungen zur Messung des Seebeck-Koeffizienten dargestellt [2, 15]. Durch eine externe Wärmequelle wird ein Temperaturgradient in der Probe erzeugt und mit Thermoelementen der Temperaturgradient und die Potenzialdifferenz gemessen. Die Wärmesenke ist als Temperaturreervoir mit einstellbarer konstanter Temperatur gestaltet. Beide Anordnungen unterscheiden sich durch den Ort der Thermoelemente: In (a) direkt auf der Probe und in (b) in den Blöcken der Wärmequelle bzw. –senke. Die Blöcke in Anordnung (b) müssen aus Materialien mit hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, wie zum Beispiel Kupfer, bestehen, um einen sehr geringen Temperaturunterschied zwischen Probenende und Temperaturmessstelle zu haben.



**Abbildung 3: Prinzipielle Anordnungen zur Messung des Seebeck-Koeffizienten. Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten werden die Temperaturdifferenz an den Spannungsabgriffen und die zwischen den Spannungsabgriffen auftretenden Thermospannung benötigt. In (a) werden die Temperaturen auf der Probe und in (b) in der Wärmequelle bzw. der Wärmesenke gemessen. In (c) sind die Thermoelemente an der Probe angebracht. Die Führung durch die Wärmequelle bzw. –senke führt zusätzlich zu einer homogenisierten Temperatur der Thermoelemente auf die Heiß- bzw. Kaltseitentemperatur.**

Anordnung (a) ist in erster Näherung unabhängig von dem thermischen Übergangswiderstand zwischen den Blöcken und der Probe, da sich die Thermoelemente direkt auf der Probe befinden, siehe Abbildung 66 in Kapitel 6.

Thermoelemente werden in der Regel angedrückt oder angeschweißt. Eine Verbesserung des thermischen Übergangs zwischen der Probe und einem angedrückten Thermoelement kann durch einen höheren Anpressdruck erreicht werden, was allerdings aufgrund des Messaufbaus oder der mechanischen Stabilität des Thermoelements nur beschränkt möglich sein kann. In Anordnung (a) ist allerdings eine Beeinträchtigung der Messung durch eine Wärmeableitung entlang der Thermoelementadern, den sogenannten Cold-Finger-Effekt, möglich. Der Cold-Finger-Effekt beschreibt die Verfälschung des Temperatur-Profils der Probenoberfläche aufgrund eines parasitären Wärmeaustausches zwischen den Thermoelementen und der Umgebung, siehe Abbildung 65 in Kapitel 6 und [16]. Dies kann zu einer falschen Bestimmung der Probentemperatur führen.

Die bei der Seebeck-Messung auftretenden Spannungen liegen im Bereich von einigen wenigen bis einigen Hundert  $\mu\text{V}$ . Anordnung (b) ist diesbezüglich vorteilhaft, da dort die Spannung mit maximalen Temperaturdifferenzen gemessen wird. Ein Nachteil ist der Einfluss von Kontaktwiderständen zwischen den Blöcken und der Probe auf die gemessenen Temperaturen. Der Kontaktwiderstand wird durch die Verwendung von Lot oder durch hohen axialen Druck minimiert.

In Anordnung (c) sind die Thermoelemente im direkten Kontakt mit der Probe. Die Probe wird zwischen zwei Heizern platziert, deren Querschnittsfläche größer als die Probenoberfläche ist. Der einachsige Aufbau ermöglicht es, die Heizer mit hohem axialem Druck auf die Probe zu pressen, um die Wärmeeinkopplung zu verbessern. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch diese Anordnung an der Stelle der maximalen Temperaturdifferenz gemessen wird und somit das Messsignal am größten ist. Die Thermoelemente werden durch eine Bohrung in der Mitte der Heizer geführt und haben direkten Kontakt mit der Probe. Aufgrund der Führung durch den Heizer haben die Thermoelemente im Idealfall dieselbe Temperatur wie die Heizer, wodurch der Cold-Finger-Effekt oder ein Temperatursprung aufgrund eines thermischen Kontaktwiderstandes minimiert werden.

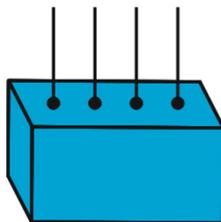
Ein Messsystem zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten im Temperaturbereich von 300 K bis 1200 K ist in [11] beschrieben. Eine Besonderheit ist der Aufbau der Thermoelemente. Eine minimale Kontaktfläche der Sonden ist wichtig zur exakten Bestimmung des Ortes des Spannungs- oder Temperaturabgriffes. Bei verschweißten Thermoelementen bildet sich eine relativ große Schweißperle, wodurch der exakte Ort des Messpunktes nicht klar definiert ist, siehe Kapitel 6. Um einen mechanisch stabilen Kontakt mit minimaler Kontaktfläche herzustellen, werden die Thermoelementadern durch ein Rohr mit vier Bohrungen geführt und am Rohrende über Kreuz verlegt, was die Kontaktfläche minimiert.

### 1.3.1.2 Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient

Eine häufige Konfiguration sind Messsysteme zur simultanen Bestimmung von Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit. Diese Kombination ermöglicht die Berechnung des Leistungsfaktors  $S^2\sigma$  eines Materials, der eine Aussage über die maximal mögliche elektrische Energieumwandlung macht. Zur Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl eines Materials fehlt allerdings noch die thermische Leitfähigkeit.

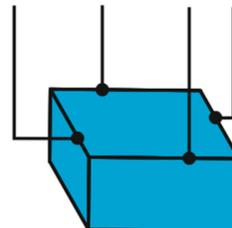
Üblicherweise wird die elektrische Leitfähigkeit über eine 4-Punkt-Methode gemessen, da diese im Wesentlichen von Kontaktwiderständen unabhängig ist. Unterschiede kann es bei der Anordnung der Messsonden geben, die entweder linear, rechteckig und auch unregelmäßig [17] angeordnet sein können, siehe Abbildung 4. Bei der linearen Anordnung in (a) wird über die beiden äußeren Messsonden ein bekannter Strom geleitet und über die inneren Sonden die resultierende Spannung gemessen. Der Strom wird häufig durch die Messung der über einem im Stromkreis befindlichen Präzisionswiderstand abfallenden Spannung bestimmt. Anordnung (b) basiert auf der van-der-Pauw Methode [17], mit der spezifische Widerstände beliebig geformter Proben (homogen, dünn und planparallel) bestimmt werden können. Der Strom wird über zwei benachbarte Sonden eingeleitet und die Spannung an den übrigen beiden Sonden gemessen. Die Anordnung der Sonden ist beliebig auf dem Rand der Probe möglich.

Lineare 4-Punkt  
Anordnung



(a)

Van-der-Pauw 4-Punkt  
Anordnung



(b)

Abbildung 4: Übliche Anordnungen der Messsonden bei der elektrischen Leitfähigkeitsmessung: (a) die 4-Punkt Anordnung; (b) die van-der-Pauw-Anordnung. Die Anordnung der Messsonden in (b) kann beliebig auf dem Probenrand erfolgen.

Ideal für eine präzise Messung nach der Methode in Anordnung (a) sind möglichst lange Proben mit geringer Querschnittsfläche. Ein unsymmetrischer Aufbau des Probenhalters

kann zu Temperaturgradienten und somit zur Entstehung von Thermospannungen führen. Diese Spannungen können sich als Störspannungen der Messung überlagern. Durch eine Umkehr der Stromrichtung und anschließende Mittelwertbildung entfallen diese, da sie nicht reversibel sind. Auch durch den Peltier-Effekt auftretende Thermospannungen können zu Messabweichungen führen, welche allerdings nicht durch eine Stromrichtungsumkehr herausgerechnet werden, da der Peltier-Effekt reversibel ist. Für thermoelektrische Materialien wird die elektrische Leitfähigkeit deshalb bevorzugt mit einem Wechselstrom bestimmt. Die Zeitkonstante des Peltier-Effektes ist deutlich größer als die des ohmschen Spannungsanstiegs, wodurch er sich bei einer ausreichend hohen Frequenz (im unteren Hertz-Bereich) nicht ausprägen kann.

Im Folgenden werden die prinzipiellen Funktionen und Vorteile einiger Messsysteme zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit vorgestellt und Vorteile herausgestellt. Das auf der linearen 4-Punkt-Methode basierende Messsystem [13] ermöglicht die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten in einem Temperaturbereich von 300 K bis 1000 K. Ein einfacher Einbau von zylindrischen und quaderförmigen Proben wird mit Druckkontakten gewährleistet. Zur Temperaturmessung und zur Einspeisung eines elektrischen Stroms werden zwei Mantelthermoelemente mit Wolfram-Rhenium-Federn auf die Probe gepresst. Es werden Mantelthermoelemente zum Schutz der Thermolemente vor chemischer Kontamination und aufgrund der mechanischen Stabilität verwendet. Die elektrische Leitfähigkeitsmessung ist eine 4-Punkt-Methode in linearer Anordnung, weshalb zwei weitere Wolframcarbid-Messspitzen zum Spannungsabgriff, zwischen zwei außenliegenden Stromspeisungen, aufgepresst werden. Zur Erzeugung des für die Seebeck-Messung benötigten Temperaturgradienten sind zwei kleine Widerstandsdrahtheizer in den Probenhalter eingebaut, wodurch eine bidirektionale Messung des Seebeck-Koeffizienten möglich ist. Eine homogene Umgebungstemperatur wird durch einen Rohrofen um den Probenhalter gewährleistet. Dieses Messsystem zeichnet sich durch seinen breiten Temperaturbereich, eine nachgewiesene, hohe Präzision und die Einfachheit des Probenwechsels aus.

Ein weiteres Messsystem zur Bestimmung von elektrischer Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizienten zwischen 300 K und 620 K an dünnen und runden Proben ist in [18] beschrieben. Vorteilhaft sind die mit der Laser-Flash-Methode übereinstimmenden Anforderungen an die Probengeometrie, siehe Abschnitt 1.3.1.3. Für die elektrische Leitfähigkeitsmessung werden vier Drähte mit einem Durchmesser von 0,5 mm in quadratischer Anordnung über Federn auf die Probe angepresst. Es handelt sich um eine Wechselstrom-Messung nach der van-der-Pauw-Methode in [17]. Zwei Heizbänder erzeugen den für die differentielle Seebeck-Messung erforderlichen Temperaturgradienten. Es ist keine weitere Umgebungsheizung vorhanden. Die Thermoelemente sind in diesem Aufbau in Kupferblöcke eingelassen und haben keinen direkten Kontakt zu der Probe. Dadurch soll eine gute Thermalisierung der Thermoelemente erreicht werden und der Cold-Finger-Effekt minimiert werden [11]. Um den thermischen Kontakt weiter zu verbessern, werden dünne Kohlenstofffolien zwischen der Probe und den Kupferblöcken platziert. Es wird eine differentielle Methode zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten angewendet. Die Messung kann unter Vakuum- oder Inertgas-Bedingungen durchgeführt werden.

Auch das Messsystem in [10] ermöglicht die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten. Der Temperaturbereich beträgt 100 K bis 1300 K und eine 4-Punkt-Anordnung wird hier angewendet. Kontaktiert werden die Sonden und Stromzuführungen durch Druckfedern, wodurch ein breites Spektrum an Materialien ohne die Notwendigkeit einer spezifischen Kontaktentwicklung gemessen werden kann.

### 1.3.1.3 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit ist eine wichtige Kenngröße für viele Materialien in unterschiedlichsten Forschungsbereichen [20]. Deshalb gibt es einige Anlagen zur präzisen Messung der thermischen Leitfähigkeit auch über einen breiten Temperaturbereich. Am häufigsten basieren die Messsysteme auf der Laser-Flash-Methode [21, 22], der  $3\omega$ -Methode (beide sind dynamische Methoden) oder auf stationären Methoden. Es kann zwischen direkten und indirekten Messverfahren unterschieden werden [23]. Bei direkten Messverfahren wird die thermische Leitfähigkeit aus der genauen Messung von absoluten Temperaturen und Wärmeströmen bestimmt. Es werden somit im Gegensatz zu der indirekten Messung keine weiteren Materialgrößen benötigt. Allerdings kann die genaue Messung von Wärmeströmen eine große Herausforderung sein, weil thermische Verhältnisse sehr exakt bestimmt werden und parasitäre Wärmeflüsse genau bekannt sein müssen. Indirekte Messverfahren berechnen die thermische Leitfähigkeit aus der thermischen Diffusivität  $\alpha$ , der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  und der Dichte  $\rho_d$

$$\kappa = \alpha \rho_d c_p. \quad (1.7)$$

Trotz der Schwierigkeiten gibt es eine Reihe von etablierten Messverfahren, die zwischen Vergleichsverfahren oder absoluten Verfahren unterschieden werden können. Beim Vergleichsverfahren wird der Temperaturgradient in der zu messenden Probe mit dem Temperaturgradienten in einem seriell im Wärmestrom angeordneten Referenzmaterial verglichen.

Es sollte ein Referenzmaterial verwendet werden, das in der Größenordnung vergleichbare Eigenschaften wie die zu messende Probe hat. Bei einem absoluten Messverfahren muss der Wärmefluss durch die Probe genau bekannt sein, womit die Wärmeleitfähigkeit direkt und ohne die Kenntnis anderer Materialparameter bestimmt werden kann. Eine weitere Unterscheidung geschieht nach statischen oder dynamischen Messverfahren. Statische Messverfahren haben eine höhere Präzision, allerdings ist die Stabilisierung des thermischen Gleichgewichts sehr zeitaufwendig. Die thermische Leitfähigkeit wird dabei aus dem entstehenden Temperaturgradienten bei einem bekannten und konstanten Wärmefluss bestimmt.

Bei der Laser-Flash-Methode trifft ein Laserimpuls auf die Vorderseite einer dünnen, thermisch isolierten Probe [21]. Anhand des Zeitverhaltens des Temperaturanstieges auf der Rückseite der Probe wird die Diffusivität bestimmt. Zusammen mit der spezifischen Wärmekapazität und der Materialdichte lässt sich die thermische Leitfähigkeit berechnen. Vorteile dieser Methode sind die schnelle Messdauer und die Unabhängigkeit von Kontaktproblemen. Die Probenoberflächen werden häufig mit Graphit geschwärzt, um die Absorptionsrate des Wärmeimpulses zu erhöhen und eine gleichmäßige Absorption an der Oberfläche bei hohem Absorptionskoeffizienten zu gewährleisten, sodass ein möglichst großer Temperaturgradient in der Probe erzeugt wird. Nachteilig ist die zusätzlich erforderliche Messung der spezifischen Wärmekapazität, die in der Regel mit der dynamischen Differenzkalorimetrie durchgeführt wird, was eine mögliche zusätzliche Fehlerquelle darstellt.

Mit der  $3\omega$ -Methode wird über die Frequenzabhängigkeit der Ausbreitung von Wärmewellen in Materialien deren thermische Leitfähigkeit bestimmt [24, 25]. Auf der zu untersuchenden Probe wird ein periodisch betriebener dünner Heizer aufgebracht und das Schwingungsverhalten der Proben temperatur gemessen. Ein Vorteil dieser Methode ist die Schnelligkeit der Messung. Es wird keine Temperaturstabilisierung benötigt, da wenige Schwingungsperioden ausreichend sind.

Die Messung kann dadurch gleichzeitig während einem langsamen Aufheizen oder Abkühlen der Umgebung stattfinden. Ein Nachteil ist der Bedarf einer Lithographie zur Vorbereitung der Messproben.

Ein Beispiel für ein auf der stationären Methode basierendes Messsystem ist in [23] beschrieben. Grundlage für diese Methode ist die im Fourier-Gesetz beschriebene Proportionalität zwischen dem Wärmestrom  $\dot{Q}_F$  in einem Körper und der anliegenden Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Zusätzlich werden die Probenlänge  $l$  und die Querschnittsfläche  $A$  benötigt, um die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  bestimmen zu können

$$\dot{Q}_F = \frac{A}{l} \kappa \Delta T. \quad (1.8)$$

Wärmeverluste machen stationäre Methoden bei höheren Temperaturen fehleranfällig und kompliziert, da alle Wärmeverluste bekannt sein müssen oder durch konstruktive Maßnahmen minimiert werden müssen.

Bei einer differentiellen stationären Methode wird, anstelle der Messung von nur einem Wärmefluss bei einem konstanten Temperatur-Gradienten, der Temperaturgradient variiert. Es ergibt sich somit eine Abhängigkeit des Wärmeflusses von dem Temperaturgradienten, die für kleine Änderungen des Temperaturgradienten linear ist. Durch lineare Regression werden Offsets in der Temperaturmessung eliminiert. Die Toleranzen der Temperatursensoren machen bei stationären Methoden große Temperaturgradienten erforderlich, um den Temperaturgradienten ausreichend genau zu bestimmen [23].

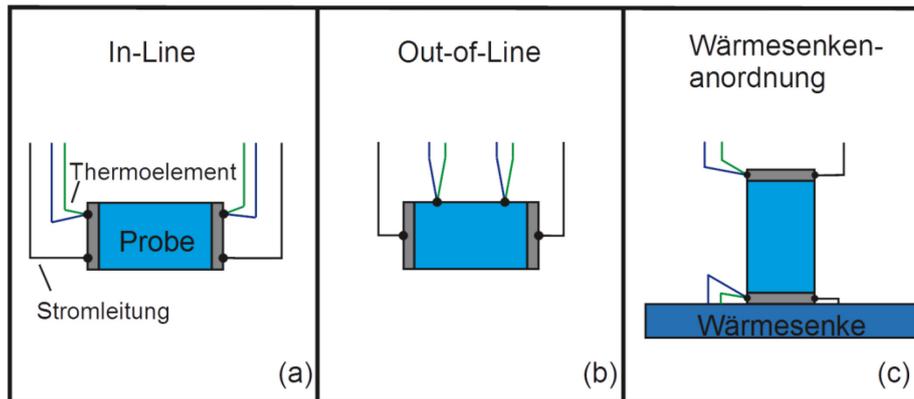
Die präzise Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit ist mitunter die schwierigste Messung, da Wärmeverluste die Messung stark beeinflussen können und diese besonders bei hohen Temperaturen schwer zu minimieren sind [15]. Eine Abschirmung der Probe, um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu minimieren, ist eine Herausforderung, da zur thermischen Leitfähigkeitsmessung ein Temperaturgradient in der Probe benötigt wird. Ideal sind kurze Proben mit großer Querschnittsfläche, um Wärmeverluste zu minimieren. Jedoch haben besonders bei kurzen Proben auch thermische Kontaktwiderstände einen Einfluss auf die Messung, weshalb in der Regel ein Kompromiss gefunden werden muss.

#### **1.3.1.4 Thermoelektrische Gütezahl**

Die Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl in nur einem Messsystem und an nur einer Probe hat einige Vorteile im Vergleich zu den Einzelmessungen. Die Anforderungen an die Probengeometrie in unterschiedlichen Messanlagen können stark variieren, weshalb unter Umständen mehrere Proben zur vollständigen Charakterisierung notwendig sind. Thermoelektrische Materialeigenschaften können sehr sensibel auf geringe Variationen im Herstellungsprozess oder des Ausgangsmaterials reagieren, weshalb die Herstellung zweier absolut identischer Proben sehr schwierig ist [2, 26]. Außerdem sind eine hohe Homogenität und die exakte Kenntnis der Geometrie für eine geringe Messunsicherheit sehr wichtig. Der Fehler durch eine falsche Bestimmung der Geometrie ist häufig nicht zu vernachlässigen [27, 28]. Wird allerdings nur an einer Probe und in nur einem System gemessen, so beeinflusst der Geometriefehler die Messung nur einmal oder kürzt sich heraus.

Der Zeitaufwand einer Messung kann durch die kombinierte Messung reduziert werden. Die Messzeit verkürzt sich, da der Temperaturzyklus nur einmal durchlaufen werden muss. Den Hauptteil der Messzeit macht in der Regel die Einstellung und Stabilisierung der Temperaturen aus. Zum einen haben die Randbedingungen der Anlagen zu Grunde liegenden Berechnungen einen Einfluss auf die Messdauer. Besonders bei der Bestimmung von thermischen Größen ist häufig eine konstante Umgebungstemperatur gefordert, da die thermischen Prozesse in der zu untersuchenden Materialprobe sonst nicht separiert werden können. Auch aufgrund der Temperaturabhängigkeit aller thermoelektrischen Kenngrößen sind konstante thermische Bedingungen während der Messungen zu gewährleisten. Die kleinen Messsignale sind stark anfällig gegenüber Störspannungen, wie zum Beispiel durch zusätzliche Thermospannungen aufgrund einer inhomogenen Temperaturverteilung im Messsystem. Des Weiteren wird Zeit durch nur einmalige Montage einer Probe im Probenhalter eingespart.

Sämtliche Methoden, die den Messsystemen zu Grunde liegen, bieten Vor- und Nachteile. Zu den am häufigsten verbreiteten Methoden zählen die in Abbildung 5 dargestellten Methoden der In-Line-, Out-of-Line- und Wärmesenkenanordnung.



**Abbildung 5:** Drei häufig verwendete Anordnungen thermoelektrischer Messsysteme: 2-Punkt (a), 4-Punkt (b) und Wärmesenkenanordnung (c) [29].

Für eine In-Line Anordnung sind gute elektrische Kontakte oder Kontakte mit bekanntem Kontaktwiderstand erforderlich [29]. Die Out-of-Line Anordnung hingegen ist unabhängig von einem Einfluss von Kontaktwiderständen. Wichtig hier ist allerdings die genaue Kenntnis des Abstandes der Spannungsabgriffe [15]. Nachteilig bei dieser Methode sind eine Verfälschung der Messtemperatur der Thermoelemente durch einen Temperatursprung an der Kontaktstelle aufgrund eines thermischen Kontaktwiderstands und des Weiteren die Veränderung des Temperaturprofils der Probenoberfläche durch einen zusätzlichen Nebenschluss zur Umgebung, welcher zu einer Wärmeableitung durch die Sonden führt, der sogenannte Cold-Finger-Effekt. Eine detaillierte Diskussion zu beiden Fehlern findet man in Kapitel 6. Auch die Anbringung der Sonden auf der Probe ist nicht trivial und erfordert entweder eine konstruktive Lösung durch Anpressen oder ein Anschweißen oder Löten.

Ein wichtiger Vorteil der Wärmesenkenanordnung ist die Möglichkeit zur aktiven Temperierung der kalten Probenseite, beispielweise durch ein Peltiermodul. Somit können konstante Randbedingungen bereitgestellt werden.

Die Harman-Methode [30, 31] ist die Grundlage für einen Großteil der Messsysteme zur kombinierten Bestimmung der thermoelektrischen Kenngrößen oder direkten Messung der thermoelektrischen Gütezahl und können mit den Anordnungen in Abbildung 5 bestimmt werden. Aus dem zeitlichen Verhalten eines mit Gleichstrom durchflossenen thermoelektrischen Materials kann direkt die thermoelektrische Gütezahl ohne Messung der Einzelgrößen bestimmt werden, siehe Abschnitt 2.2.1.4.

Zur Charakterisierung von Dünnschichtmaterialien ist in [32] ein Aufbau beschrieben. Die Anwendung der Harman-Methode auf dünne Schichten ist aufgrund der geringen Wärmekapazität der Proben und dem daraus resultierenden schnellen Anstieg einer geringen Thermospannung eine Herausforderung. Des Weiteren ist die Minimierung elektrischer Störeffekte sehr wichtig, da diese einen starken Einfluss auf die gemessene ohmsche Spannung haben.

Für die Anwendung sind die thermoelektrischen Eigenschaften nicht nur bei bestimmten Temperaturen relevant, sondern auch wenn eine große Temperaturdifferenz an dem Material anliegt. Dies spiegelt die realen Bedingungen in einem thermoelektrischen Modul in der Anwendungssituation wieder. Diesen Ansatz verfolgt das  $zT$  Messsystem in [33]. Es können in diesem System alle drei thermoelektrischen Kenngrößen bei einer anliegenden Temperaturdifferenz von 200 K und einer maximalen Temperatur von 650 K gemessen werden. Der Einfluss eines variablen Temperaturgradienten auf die thermoelektrischen Eigenschaften wurde in [34] experimentell an einem Einzelschenkel eines thermoelektrischen Moduls untersucht.

Durch aufwendige konstruktive Maßnahmen wurde in [35] ein Messsystem aufgebaut, welches die direkte Messung der thermoelektrischen Gütezahl nach der Harman-Methode ermöglicht. Es konnte eine effektive thermische Abschirmung entwickelt werden, die den Einfluss eines Strahlungsaustausches zwischen dem heißen und kalten Probenende auf ein vernachlässigbares Minimum reduzieren kann. Dies konnte experimentell durch die lineare Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von dem angelegten Strom auch bei hohen Temperaturen demonstriert werden.

Nicht nur Einzelproben, sondern auch thermoelektrische Schenkelpaare können mit der Harman-Methode charakterisiert werden [36]. Strahlungsverluste werden durch einen beheizbaren Strahlungsschirm minimiert. Die Experimente konnten allerdings aufgrund der verwendeten Hardware nur bis zu einer Temperatur von 423 K durchgeführt werden. Eine Aussage zur Genauigkeit des Verfahrens bei höheren Temperaturen kann somit nicht gemacht werden.

Ein weiterer Ansatz zur Anwendung der Harman-Methode bei höheren Temperaturen ist in [37] dargestellt. Durch eine Bestimmung der Wärmeverluste durch eine Vergleichsmessung an zwei Proben des gleichen Materials mit unterschiedlichem Aspektverhältnis konnten Messungen bis 720 K durchgeführt werden.

Alternativ zur direkten Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl ist ein Verfahren in [38] beschrieben, mit dem die drei thermoelektrischen Kenngrößen bis zu einer Temperatur von 673 K gemessen werden können. Um die thermischen Größen korrekt zu messen, wurden durch konstruktive Maßnahmen wie aktive Strahlungsschirme die Wärmeverluste minimiert.

### **1.3.1.5 Übersicht thermoelektrischer Materialien**

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden an thermoelektrischen Materialien durchgeführt, die aktuell im Fokus der Forschung stehen und für zukünftige Anwendungen in Frage kommen. Aus der Vielzahl thermoelektrischer Materialien wurden die Skutteruditverbindung  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  und die Silizide  $\text{FeCo}_{0,05}\text{Si}_{1,95}$  und  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9875}\text{Sb}_{0,0125}$  ausgewählt.

$\text{FeCo}_{0,05}\text{Si}_{1,95}$  wurde ausgewählt, da es ein potenzielles Referenzmaterial für die Messung des Seebeck-Koeffizienten im Bereich von 300 K bis 900 K ist und gute Eigenschaften aufweist [13, 26, 39-41]. Anforderungen an ein Referenzmaterial sind zum einen die Langzeitstabilität, besonders auch in Hinsicht einer thermischen Zyklierung. Außerdem muss das Material gute thermoelektrische Eigenschaften in typischen Größenordnungen aufweisen, da die Messsysteme speziell für präzise Messungen in den entsprechenden Messbereichen ausgelegt sind. Vor allem muss eine gute Reproduzierbarkeit von Referenzproben gewährleistet sein, weshalb ein einfacher Herstellungsprozess und günstige Materialien wünschenswert sind.

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9875}\text{Sb}_{0,0125}$  ist ein potentieller Kandidat für mobile TEG-Anwendungen. Es zeichnet sich insbesondere durch eine niedrige Massendichte aus, was zu einer hohen spezifischen (auf das Bauteilgewicht bezogenen) Leistungsdichte führt. Ein weiteres Argument für den Einsatz ist die Ungiftigkeit, wodurch es zu keinem Risiko für Mensch und Umwelt in der Anwendung kommen kann. Wichtig für die Attraktivität von thermoelektrischen Materialien ist auch immer der Kostenfaktor. Dieser ist aufgrund der hohen Verfügbarkeit der Rohmaterialien für  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9875}\text{Sb}_{0,0125}$  vergleichsweise gering [42, 43].

$\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  ist eine Verbindung aus der Materialklasse der Skutterudite [15, 44]. Skutterudite besitzen eine geringe thermische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger hoher elektrischer Leitfähigkeit. Die geringe thermische Leitfähigkeit resultiert aus einer reduzierten Gitterleitfähigkeit aufgrund der besonderen Struktur der Skutterudite. Die Strukturformel lautet  $\text{MX}_3$ , wobei M für Co, Rh, Ir und X für P, As oder Sb stehen kann.

Diese Materialklasse besitzt eine kubische Gitterstruktur mit großen Leerstellen. Solche Leerstellen können mit schwach gebundenen Füllatomen besetzt werden, die als Streuzentren für die Phononen wirken [45, 46].

## 2 Combined Thermoelectric Measurement (CTEM) - System

Das CTEM-System ist eine Messanlage, mit der alle thermoelektrischen Kenngrößen (Seebeck-Koeffizient, thermische und elektrische Leitfähigkeit) an einer Probe gemessen werden können und somit die thermoelektrische Gütezahl des Materials bestimmt werden kann [47]. Unabhängig von den Einzelmessungen der thermoelektrischen Kenngrößen kann die thermoelektrische Gütezahl mit der Harman-Methode [30, 31, 48] bestimmt werden, wodurch die Möglichkeit einer Konsistenzprüfung der Messergebnisse gegeben ist. In diesem Kapitel werden der Aufbau des Messsystems und die Messprinzipien zur Bestimmung der Materialgrößen beschrieben. T. C. Harman hat seine Methode nur bei 300 K angewendet, aber er kam zu dem Schluss, dass seine Methode auch bei Temperaturen bis 1000 K angewendet werden kann. Zunehmende Wärmeverluste haben allerdings einen großen Einfluss auf die Messgenauigkeit. Die Herausforderungen bei höheren Temperaturen werden in [49, 50] detailliert diskutiert.

Der in diesem Kapitel beschriebene Messaufbau basiert auf der Ioffe-Methode [51], welche zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von Halbleitern bei Raumtemperatur entwickelt wurde. Dieses Messverfahren wurde weiterentwickelt [52] und in einem Temperaturbereich von 100 K bis 500 K angewendet. In [53, 54] wurde die darauf basierende und in dieser Arbeit verwendete Messanlage bereits diskutiert und Referenzvergleiche mit anderen Messanlagen und guter Übereinstimmung für eine Skutterudit-Probe und eine Clathrat-Probe bis 748 K gezeigt.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Demonstration der Fähigkeit und Genauigkeit einer vollständigen Messung aller thermoelektrischen Materialeigenschaften oberhalb von Raumtemperatur. Auftretende Herausforderungen, wie zum Beispiel der Einfluss von Wärmeverlusten bei höheren Temperaturen, werden diskutiert. Bei der ursprünglichen Entwicklung der Messanlage wurde bereits auf eine Minimierung der Wärmeverluste durch konstruktive Maßnahmen geachtet, siehe Abschnitt 2.1. Anhand des ersten Gliedes der Taylorentwicklung des Wärmeaustauschs  $4T^3\Delta T$  wird deutlich, dass der Einfluss der Wärmeverluste bei höheren Temperaturen sehr stark zunimmt. Dies kann zu einer zunehmenden Messabweichung bei steigenden Temperaturen führen, wenn der Wärmeaustausch zwischen dem Probenhalter und der Umgebung bei der Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften nicht berücksichtigt wird.

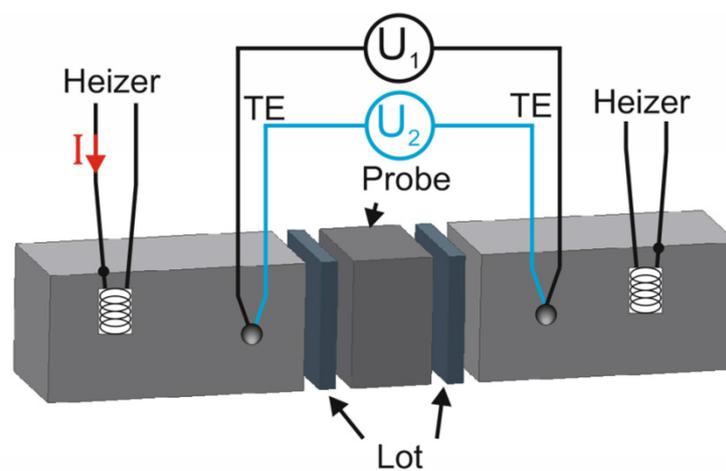
Nähert sich der Anteil der Strahlungsverluste der Größenordnung des Wärmetransports durch die Probe, ist eine korrekte Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 2.2.1.3) und die Harman-Messung (siehe Abschnitt 2.2.1.4) mit dem ursprünglichen Messverfahren nicht mehr möglich. Durch eine Messung der Strahlungsverluste können die Messergebnisse korrigiert werden. In dieser Arbeit werden zwei Konzepte zur Lösung des Problems der zunehmenden Strahlungsverluste untersucht. Erstens wurde ein theoretischer Ansatz zur Begründung einer Korrekturformel und zweitens ein konstruktiver Ansatz unter Verwendung einer zusätzlichen Isolierung des Probenhalters untersucht, siehe Abschnitt 3.2.

Ein weiteres Problem bei zunehmender Temperatur ist die Kontaktierung der Probe im Probenhalter. Ein geringer elektrischer und thermischer Kontaktwiderstand zwischen Probe und Probenhalter kann z.B. durch die Verwendung eines Flüssigmetalllotes gewährleistet werden. Bei höheren Temperaturen kann es zu einer Reaktion des Lotes mit der Probe kommen, wodurch die Messergebnisse verfälscht werden können bzw. sich die Probe ungewollt verändert, siehe Kapitel 4.

## **2.1 Aufbau des Messsystems**

Das Messsystem besteht aus einem Rezipienten, in den das Probengefäß mit dem Probenhalter nach der Montage einer Probe eingesetzt wird, einem Schaltschrank zur Unterbringung der Messelektronik und Versorgungstechnik sowie einem Computer zur Steuerung einer automatisierten Messung. Das Probengefäß ist mit einem Zylinderheizer ausgestattet. Elektrische Verbindungen werden über zwei Stecker im Deckel des Rezipienten hergestellt. Zur Verbesserung der Signalqualität werden die stromführenden Leitungen zur Versorgung der Heizer auf dem einen und die Messleitungen auf dem anderen Stecker angebracht, um kapazitive Einkopplungen in die Messleitungen zu verhindern. Der Rezipient ist doppelwandig aufgebaut. Flüssiger Stickstoff kann in die Kammer zwischen Außenseite und dem Vakuumbehälter eingefüllt werden, um Messungen unterhalb von Raumtemperatur durchzuführen. Zur schnelleren Abkühlung des Probenhalters wird Helium in den Rezipienten gefüllt, wodurch die Wärmeübertragung durch Konvektion verbessert wird.

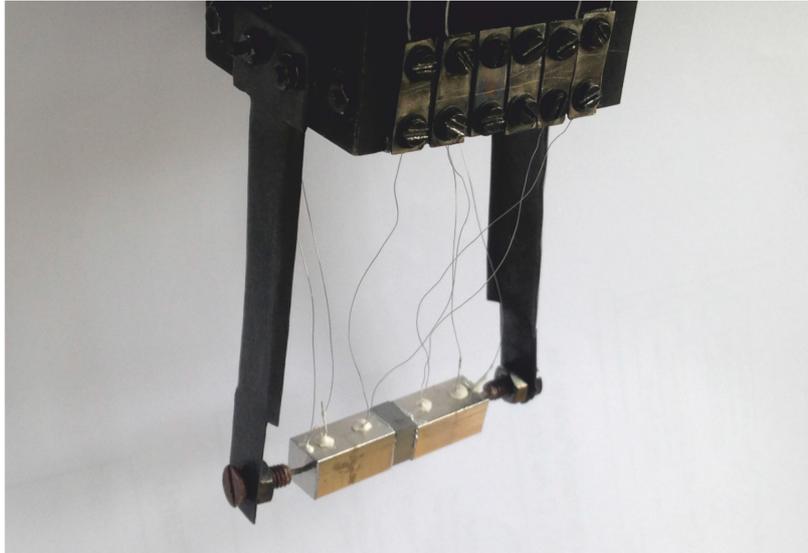
Der Probenhalter besteht aus zwei identischen, quaderförmigen Blöcken aus Kupfer mit den Maßen 16 x 8 x 8 mm, die zum Schutz vor Oxidation verchromt sind. Auch andere Größen und Formen, zum Beispiel zylindrische Blöcke, sind prinzipiell möglich. In den Blöcken befinden sich jeweils zwei Bohrungen, um jeweils ein Thermoelement und einen Pt100-Dünnschicht-Messwiderstand mit den Abmessungen 1,6 x 1,2 x 0,8 mm zu platzieren, siehe Abbildung 6. Der Pt100 von Innovative Sensor Technology dient zum Heizen der Blöcke für die Messung des Seebeck-Koeffizienten und der thermischen Leitfähigkeit sowie auch zum Aufheizen des gesamten Probenhalters und wird von einer Gleichstromquelle (Statron Typ 3207) versorgt.



**Abbildung 6: Skizze des CTEM-Probenhalters. Die Probe wird zwischen zwei identischen Blöcken platziert. Die Blöcke enthalten jeweils einen Pt100-Widerstandsheizgerät sowie ein Thermoelement zur Temperatur- und Spannungsmessung. Zur Verringerung des Kontaktwiderstandes wird die Probe mit einem Lot kontaktiert.**

Das Thermoelement wird mit einem Laserschweißgerät in einer Bohrung an den Block angeschweißt. Dadurch wird ein guter thermischer und elektrischer Kontakt sichergestellt und die Leitungen können als Spannungsabgriffe genutzt werden.

Wie in Abbildung 7 dargestellt, wird die Materialprobe zur Charakterisierung zwischen den Stirnseiten der Blöcke platziert.



**Abbildung 7: Foto des Probenhalters mit eingebauter Probe. Mit Hilfe der äußeren Blattfedern wird über kleine Keramikstifte Druck auf den Probenhalter ausgeübt und die Probe in Position gehalten. Alle Messleitungen führen an eine Klemmleiste aus beschichteten Kupferteilen. Die Klemmleiste muss aus einem gut wärmeleitenden Material hergestellt werden, um eine homogene Temperaturverteilung in der Leiste zu erreichen und Temperatursprünge an den Klemmen zu vermeiden.**

Durch einen leichten Druck von Blattfedern an den Endseiten der Blöcke wird die Probe in Position gehalten. An den Spitzen der metallischen Blattfedern sind kleine Keramikstifte mit einem hohen thermischen Widerstand angebracht, um einen parasitären Wärmeabfluss zu minimieren. Ein möglichst geringer Wärmeaustausch zwischen Probenhalter und Umgebung ist entscheidend für die Genauigkeit der Messung, da das Prinzip zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit auf einem adiabatischen Abschluss des Probenhalters beruht. Dies wurde bei der Konstruktion des Probenhalters berücksichtigt und die Möglichkeiten zum Wärmeaustausch des Halters mit der Umgebung wurden minimiert. Erstens verhindert das Vakuum (ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) einen Wärmeaustausch durch Konvektion. Zweitens werden konduktive Verluste durch eine Minimierung der Anzahl an leitenden Verbindungen zwischen Probenhalter und der Umgebung gering gehalten sowie deren Wärmewiderstand durch Querschnittsverkleinerung erhöht. Der Probenhalter ist frei an den Typ E-Thermoelementen (NiCr – CuNi) mit einem Durchmesser von 0,25 mm und den Zuleitungen der Heizer aufgehängt. Die am Block kontaktierte Stromzuführung besteht aus Kupfer, um die parasitäre Joule-Wärme und die Peltier-Wärme des Leitungskreises bei der Harman-Messung zu minimieren. Allerdings hat Kupfer eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit, weshalb die zweite, bei der Harman-Messung nicht verwendete Zuleitung aus Nickel ist. In Tabelle 1 ist eine Abschätzung der Größenordnung der Wärmeverluste angegeben.

Um einen niedrigen elektrischen und thermischen Kontaktwiderstand zwischen den Blöcken und der Probe zu erreichen, wird ein Flüssigmetalllot als Kontaktschicht verwendet, siehe Abbildung 6. Aufgrund seiner hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sowie aufgrund seiner Ungiftigkeit wurde das handelsübliche Lot mit der Bezeichnung Galinstan® (Legierung aus Gallium, Indium und Zinn) der Firma Geratherm Medical AG ausgewählt.

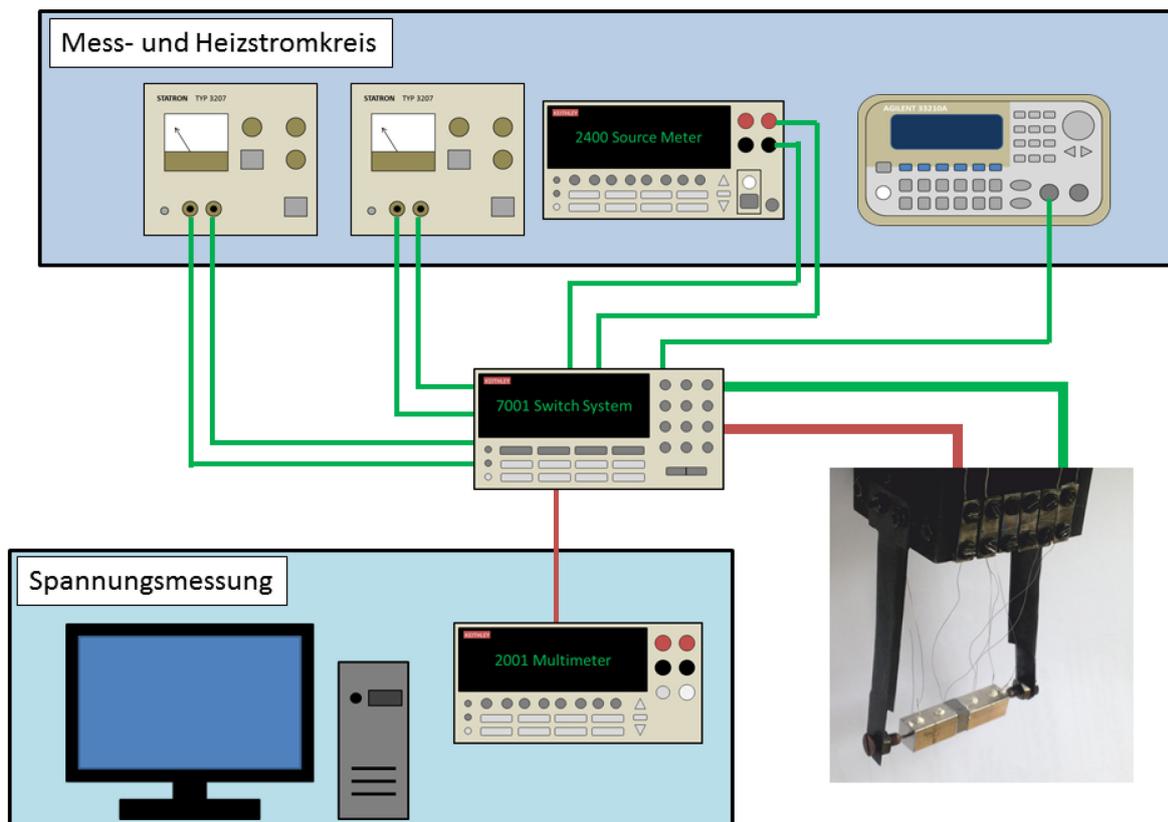
Die Verwendung eines Flüssigmetall-Lotes anstelle einer festen Lötverbindung hat den Vorteil der einfachen Probenmontage. Weiterhin besteht die Möglichkeit zur Wiederverwendung der Blöcke nach einer Messung. Aufgetragen wird das Flüssigmetalllot durch Reiben der Probe in einem Tropfen des Lots oder durch Reiben eines bereits mit Lot benetzten Metallblocks auf der Probe. Dies ist eine übliche Vorgehensweise bei Flüssigmetallen und wird auch in der Literatur für das Auftragen von reinem Gallium beschrieben [55]. Das Lot zeigt sehr gute Haftung auf der Probenoberfläche [56]. Um eine gute Benetzung der Probenoberfläche sicherzustellen und einen geringen elektrischen Kontaktwiderstand zu erreichen, wird die Probe mehrmals ein- und ausgebaut und jeweils eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Nach jedem Test wird erneut Lot aufgetragen und die Probe wieder eingebaut. Kommt es zu keiner Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mehr, kann von einer guten Benetzung ausgegangen werden und die vollständige Messroutine gestartet werden.

In Tabelle 1 sind die Materialparameter einer  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe und typische Geometriedaten des Probenhalters angegeben. Diese Probe wird in Kapitel 5 experimentell untersucht. Die Dicke der Lotschicht wurde aus der Dichte des Lotes und der Massendifferenz einer benetzten und nicht benetzten Probe ermittelt. Länge  $l$ , Querschnittsfläche  $A$  und die Masse  $m$  sind bekannt. Daten zur spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ , der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$ , des Seebeck-Koeffizienten  $S$  und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  wurden der Literatur entnommen [47, 57]. Aus Geometrie- und Materialdaten ergeben sich die Wärmekapazität  $C = mc_p$ , der thermische Leitwert  $K = A\kappa/l$  und der elektrische Widerstand  $R = l/A\sigma$ .

Tabelle 1: Materialdaten und Systemparameter für die im Probenhalter vorkommenden Komponenten bei Raumtemperatur [47, 57]. Die Werte für Galinstan® gelten für einen Kontakt.

Größe	Einheit	In <sub>0.25</sub> Co <sub>3</sub> FeSb <sub>12</sub> Probe	Kupfer Block	Kupfer Zuleitung	Galinstan ®
<i>m</i>	g	1,429	8,65	0,122	$7,68 \cdot 10^{-2}$
<i>l</i>	m	$4,95 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$
<i>A</i>	m <sup>2</sup>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
<i>c<sub>p</sub></i>	J/gK	0,25	0,38	0,38	0,2
<i>κ</i>	W/mK	4,22	380	380	16,5
<i>S</i>	μV/K	-172	1,84	1,84	-0,52
<i>σ</i>	S/m	$9,5 \cdot 10^4$	$5,80 \cdot 10^7$	$5,80 \cdot 10^7$	$3,30 \cdot 10^6$
<i>C</i>	J/K	0,357	3,287	0,047	0,015
<i>K</i>	W/K	$2,13 \cdot 10^{-2}$	1,52	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,65 \cdot 10^{-1}$
<i>R</i>	Ohm	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-6}$

Zur elektrischen Versorgung des Zylinderheizers dient ein Statron Gleichspannungsregler Typ 3257.3 mit einem maximalen Ausgangstrom von 0 bis 40 A und einer Ausgangsspannung von 0 bis 72 V, siehe Abbildung 8. Eine Wechselspannung mit einer Amplitude von bis zu 10 V<sub>pp</sub> kann mit einem Agilent 33210A Signalgenerator erzeugt werden. Als Konstant-Stromquelle für die Harman-Messung dient ein Keithley 2400 Source Meter, welches einen Ausgangsstrom von bis zu 1 A liefert. Zur Spannungsmessung dient ein Keithley 2001 Digitalmultimeter. Die Strommessung erfolgt mit dem Digitalmultimeter über einen 1Ω Präzisionswiderstand. Zur automatisierten Umschaltung der einzelnen Messkreise wurde ein Keithley 7001 Switch-System mit 7064 Scanner-Karte und einer 7012-S Matrix-Karte ausgestattet.



**Abbildung 8: Symbolisches Schaltbild des CTEM Messaufbaus. Alle Versorgungs- und Messgeräte werden über das Keithley Switch System verschaltet. Das Switch System verfügt über zwei separate Multiplexerkarten, sodass eine galvanische Trennung von Versorgungs- und Messleitungen vorhanden ist.**

Die automatisierte Prozesssteuerung übernimmt ein auf Visual Basic basierendes Programm, welches nach der Parametereingabe über eine Benutzeroberfläche die gewünschten Messroutinen durchführt. Dieses bereits bestehende Programm wurde im Laufe dieser Arbeit teilweise überarbeitet und um neue Funktionen, wie zum Beispiel die Messung über zusätzliche Thermoelemente auf der Probe, erweitert.

## 2.2 Bestimmung der thermoelektrischen Kenngrößen

Der Messablauf einer vollständigen Materialcharakterisierung in der CTEM beinhaltet eine Aufheizmessung und eine Abkühlmessung. Es erfolgt eine stufenförmige Änderung der Temperatur. An jedem Temperaturpunkt werden nach einer Stabilisierungszeit zur Herstellung eines konstanten Temperaturprofils im Probenhalter alle Messgrößen nacheinander gemessen. In diesem Abschnitt werden die Methoden zur Bestimmung der einzelnen Messgrößen vorgestellt und auf Herausforderungen hingewiesen, die detaillierte Diskussion von Fehlerquellen folgt in Kapitel 6.

### 2.2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit

Um einen Temperaturgradienten in der Probe durch den Peltier-Effekt zu vermeiden, wird die elektrische Leitfähigkeit mit Wechselstrom gemessen [58]. Die Stromzuleitung erfolgt über die an die Blöcke angeschweißten Zuleitungen der Heizer. Der Einfluss der Blöcke auf die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist vernachlässigbar, da die elektrische Leitfähigkeit der Blöcke mit  $5,8 \cdot 10^7$  S/m eine Größenordnung höher ist als die maximal zu erwartende typischer thermoelektrischer Materialien mit bis zu  $5 \cdot 10^6$  S/cm [59], im Falle des Praxisbeispiels aus Tabelle 1 liegt sie sogar um drei Größenordnungen darüber. Aus dem bekannten Strom  $I$ , der Querschnittsfläche der Probe  $A$  und der Probenlänge  $l$  lässt sich durch Messung der über der Probe abfallenden Spannung  $U$  direkt die elektrische Leitfähigkeit der Probe  $\sigma = \frac{l I}{A U} = \frac{l}{A} \frac{1}{R}$  berechnen. Die Blöcke des Probenhalters haben idealerweise eine identische (oder wenig größere) Querschnittsfläche mit der Probe, damit die Stromlinien parallel in der Probe verlaufen und somit das elektrische Feld in der Probe homogen ist. Kleinere Proben im Vergleich zum Blockquerschnitt bringen allerdings Nachteile bei der thermischen Leitfähigkeitsmessung aufgrund eines zusätzlichen Strahlungsaustausches durch die freiliegenden gegenüberliegenden Stirnflächen der Blöcke.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird die Messung mit einem möglichst geringem Strom durchgeführt, um die Entstehung von Joule-Wärme in der Probe zu minimieren [60].

Für thermoelektrische Materialien wird in der Regel eine Wechselstrommessung durchgeführt, um einen Einfluss des Peltier-Effektes zu minimieren. Aufgrund der nichtverschwindenden Wärmekapazität der Probe und der Blöcke ist die Wirkung des Peltier-Effektes langsam im Vergleich zu einer üblichen Frequenz einer Leitfähigkeitsmessung im unteren Frequenzbereich (einige Hertz).

Im Falle eines nicht vernachlässigbaren elektrischen Kontaktwiderstandes zwischen der Probe und den Blöcken wird die elektrische Leitfähigkeit zu klein gemessen. Ursache ist, dass der gemessene Widerstand neben dem Probenwiderstand auch die Widerstände an den beiden Kontakten  $R_c$  enthält:  $R_m = 2R_c + R$ .

Ein hoher Kontaktwiderstand kann neben einer inhomogenen Stromverteilung auch zu der Entstehung von Joule-Wärme mit  $P = R_c I^2$  an jedem der Kontakte führen. Dies führt zu einer kontinuierlichen Erwärmung der Probe während einer Messung oder im Falle von unterschiedlichen Kontaktwiderständen an beiden Stirnseiten der Probe zu einem zusätzlichen Temperaturgradienten. Eine Verschiebung der mittleren Proben temperatur führt zu fehlerhaften Messdaten sowohl für die elektrische Leitfähigkeit als auch für die übrigen Messgrößen, da die Materialgrößen von der Temperatur abhängig sind. Das Problem von nicht konstanten Bedingungen während der Messung wird durch die nicht gleichzeitige Messung von Strom und Spannung sowie die Messdauer von einigen Sekunden aufgrund der Integration der Messwerte über mehrere Schwingungsperioden der Wechselspannung verstärkt. Ein zusätzlicher und zeitlich verändernder Temperaturgradient verursacht die Entstehung von zusätzlichen Thermospannungen im thermoelektrischen Material. Diese beeinflussen die elektrische Leitfähigkeitsmessung nicht direkt, da Thermospannungen Gleichspannungen sind und somit keinen Einfluss auf die Wechselspannungsmessung mit Fourier-Analyse haben. Kapitel 5 beschäftigt sich mit Möglichkeiten zur Bestimmung und den Einfluss eines Kontaktwiderstandes.

### **2.2.1.2 Seebeck-Koeffizient**

Mit Hilfe eines der Heizer in den Blöcken wird eine Temperaturdifferenz von wenigen Kelvin zwischen den Blöcken erzeugt und nach Abschalten des Heizers werden die Spannungen  $U_1$  und  $U_2$  über der Probe mittels der jeweils gleichartigen Thermoelementadern gemessen, siehe Abbildung 6 und [13]. In der Regel besitzt eine Thermoelementader einen negativen und die andere Ader einen positiven Seebeck-Koeffizienten, um die Differenzspannung zu erhöhen.

Eine dynamische Messung des Seebeck-Koeffizienten ist genauer und sicherer als eine statische Messung der Temperaturdifferenz und der Thermospannung. Wie in Abbildung 9 (a) dargestellt, wird bei der dynamischen Messung der Verlauf der Thermospannungen über die Thermoelemente beim Abklingen eines kleinen Temperaturgradienten über der Probe aufgezeichnet.

Für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten werden die Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , der Seebeck-Koeffizient der als Messkreis verwendeten Thermoelementader  $S_1$  oder  $S_2$  sowie die auftretende Thermospannung benötigt

$$S = -\frac{U_1}{\Delta T} + S_1(T); \quad S = -\frac{U_2}{\Delta T} + S_2(T). \quad (2.1)$$

Die Umstellung der Gleichungen nach den Spannungen ergibt folgende Beziehungen

$$U_1 = -(S - S_1)\Delta T; \quad U_2 = -(S - S_2)\Delta T. \quad (2.2)$$

Wie in [13] können diese Beziehungen abgeleitet werden

$$\frac{dU_1}{d\Delta T} = -S + S_1; \quad \frac{dU_2}{d\Delta T} = -S + S_2. \quad (2.3)$$

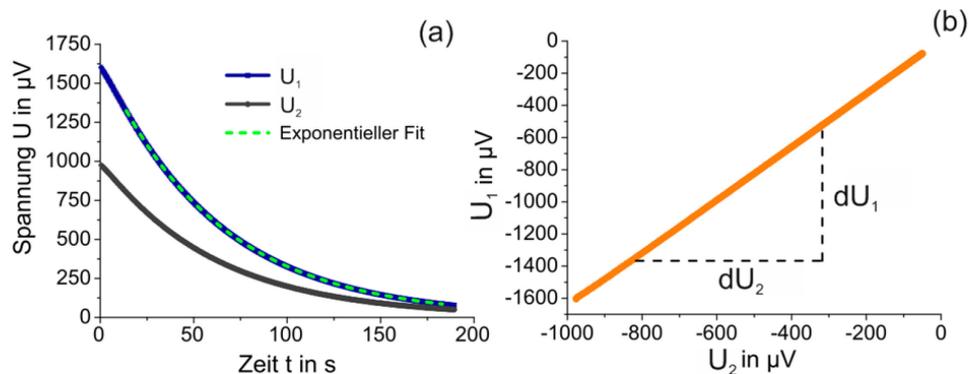
Trägt man nun die Spannung von Schenkel 1 und 2 des Thermoelements gegeneinander auf, so erhält man einen linearen Verlauf mit der Steigung  $dU_1/dU_2$ , siehe Abbildung 9. Aus dieser Steigung und den Seebeck-Koeffizienten der Thermoelementadern, die aus der Literatur bekannt sind, lässt sich direkt der Seebeck-Koeffizient der Probe bestimmen [13]

$$S = \frac{S_{TE}(T)}{1 - \frac{dU_2}{dU_1}} + S_1(T). \quad (2.4)$$

Die temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten des Thermoelementpaares  $S_{TE} = S_1 - S_2$  und einer Thermoelementader  $S_1$  sind aus der Literatur bekannt. Eine Voraussetzung für die Messung sind homogene und isotrope Materialien der Thermoelementadern, da Inhomogenitäten zu zusätzlichen Thermospannungen im Messkreis führen [61].

Ein Vorteil dieser Methode ist es, dass keine direkte Temperaturmessung erforderlich ist, sondern eine reine Spannungsmessung durchgeführt werden kann. Spannungen können mit einer höheren Genauigkeit als Temperaturen gemessen werden.

Außerdem wird in dieser Messanlage mit nur einem Digitalmultimeter gemessen, sodass ein Wechsel des Gerätemessmodus zwischen Temperatur- und Spannungsmessung erfolgen muss. Dies ist ein Nachteil hinsichtlich der zeitlichen Messauflösung, da jeder Wechsel des Messmodus eine Initialisierung des Messgeräts erfordert. Diese Initialisierung dauert eine gewisse Zeit, da eine Abfolge von Einstellungen vorgenommen wird.



**Abbildung 9:** Verlauf der Thermospannungen bei einer Seebeck-Messung. Die Spannungen an den Thermoelementadern fallen nach Abschalten des Heizers im Zeitverlauf exponentiell ab, siehe (a). In (b) sind die Spannungen gegeneinander aufgetragen, der Verlauf ist linear. Aus der Steigung der linearen Beziehung zwischen  $U_1$  und  $U_2$  lässt sich der Seebeck-Koeffizient des Materials bestimmen.

### 2.2.1.3 Thermische Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Probe kann aus den gleichen Messdaten wie der Seebeck-Koeffizient bestimmt werden. Die Herleitung der Formel zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit beruht auf der Ioffe-Methode [51] und ist in [52] für ein verbessertes Messverfahren mit symmetrischer Anordnung dargestellt. Angenommen wird eine zylindrische Probe mit der Länge  $d = 2l$ , die zwischen zwei identischen Blöcken aus elektrisch und thermisch gut leitendem Material mit gleichem Querschnitt  $A$  platziert ist, siehe Abbildung 10.

Die Blöcke der Länge  $L$  sind beschrieben durch ihre Diffusivität  $\alpha_2$ , die Wärmekapazität  $C_2$  in  $\text{J/K}$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_2$  und den Wärmeübergangskoeffizienten der Blockoberflächen  $h_2$ .  $O$  ist die halbe Probenmantelfläche,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit der Probe und  $C$  die halbe Wärmekapazität der Probe.

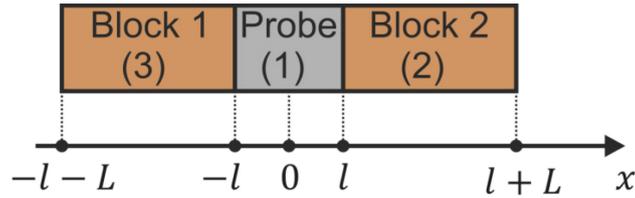


Abbildung 10: Grundlegendes Modell zur Herleitung der Formel zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit (modifiziertes Ioffe-Verfahren [52]). Eine Materialprobe mit der Länge  $2l$  wird zwischen zwei identischen und gut wärmeleitenden Blöcken mit identischer Querschnittsfläche der Probe und der Länge  $L$  platziert.

Gesucht sind die Temperaturen  $T_1$  bis  $T_3$  der Blöcke ( $T_2$  und  $T_3$ ) und der Probe  $T_1$  in Abhängigkeit von Ort  $x$  und Zeit  $t$ . Die Umgebungstemperatur  $T_0$  ist konstant. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  liegt an Block 1 und an der Probe die Temperatur  $T_{10}$  sowie an Block 2 die Temperatur  $T_{20}$  an. Es ergeben sich somit folgende Anfangsbedingungen für die Temperaturen  $T_n(x, t)$  mit  $n = 1$  bis 3:

$$T_1(x, 0) = T_{10}, \quad (2.5)$$

$$T_2(x, 0) = T_{20} \text{ und} \quad (2.6)$$

$$T_3(x, 0) = T_{10}. \quad (2.7)$$

Mit der Annahme eines kontinuierlichen Wärmeflusses an den Grenzflächen ergeben sich folgende Randbedingungen für die Grenzflächen an den Stellen  $x = l$  und  $x = -l$ , mit der Wärmeleitfähigkeit der Probe  $\kappa$  sowie der Wärmeleitfähigkeit der Blöcke  $\kappa_2$ .

$$\kappa \left( \frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{x=l-0} = \kappa_2 \left( \frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_{x=l+0} \text{ und} \quad (2.8)$$

$$\kappa \left( \frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{x=-l+0} = \kappa_2 \left( \frac{\partial T_3}{\partial x} \right)_{x=-l-0}. \quad (2.9)$$

Durch die Annahme eines Temperatursprungs an den Grenzflächen, mit dem thermischen Leitwert der Kontaktschicht  $K_k$ , ergeben sich weitere Randbedingungen.

$$T_1(l-0, t) = T_2(l+0, t) - \frac{\kappa_2}{K_k} \left( \frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_{x=l+0} \text{ und} \quad (2.10)$$

$$T_1(-l + 0, t) = T_3(-l - 0, t) + \frac{\kappa_2}{K_k} \left( \frac{\partial T_3}{\partial x} \right)_{x=-l-0}. \quad (2.11)$$

Für die Grenzflächen an den äußeren Enden der Blöcke bei  $x = l + L$  und  $x = -l - L$  lassen sich aufgrund der Annahme des adiabatischen Abschlusses des Probenhalters weitere Randbedingungen aufstellen

$$\left( \frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_{x=l+L} = 0 \text{ und} \quad (2.12)$$

$$\left( \frac{\partial T_3}{\partial x} \right)_{x=-l-L} = 0. \quad (2.13)$$

Die gesuchten Temperaturfunktionen ergeben sich aus der vereinfachten Annahme des Analogiemodells einer Kondensatorentladung über einem elektrischen Widerstand und dem Wärmeverlust durch Strahlung über die gesamte Mantelfläche der Probe  $2O$  bzw. der eines Blocks  $O_2$ . Weiterhin sei die Diffusivität der Blöcke  $\alpha_2$ , die Wärmekapazität eines Blocks  $C_2$  und der Wärmeübergangskoeffizient der Blockoberflächen  $h_2$ . Außerdem sei die Wärmekapazität der Probe  $2C$ , der Wärmeübergangskoeffizient der Probenoberfläche  $h_1$  und die Diffusivität der Probe  $\alpha$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{O h_1}{C} (T_1 - T_0), \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{O_2 h_2}{C_2} (T_2 - T_0) \text{ und} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial T_3}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} - \frac{O_2 h_2}{C_2} (T_3 - T_0). \quad (2.16)$$

In [52] sind die Lösungen der Differentialgleichungen angegeben, welche sich durch eine Laplace-Transformation ergeben.

$$T_1(x, t) = T_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [C_n e^{-P_n t} \cos(s_n x) + A_n e^{-M_n t} \sin(z_n x)], \quad (2.17)$$

$$T_2(x, t) = T_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [D_n e^{-P_n t} \cos[v_n(x - l - L)] + B_n e^{-M_n t} \cos[u_n(x - l - L)]], \quad (2.18)$$

$$T_3(x, t) = T_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [D_n e^{-P_n t} \cos[v_n(x + l + L)] - B_n e^{-M_n t} \cos[u_n(x + l + L)]]. \quad (2.19)$$

Es wurden die folgenden Zusammenfassungen vorgenommen:

$$A_n = \frac{T_{20} - T_{10}}{2 \sin(z_n l)} \left[ \frac{w_n [2u_n L + \sin(2u_n L)]}{(1 - w_n) 2 \sin(2u_n L)} + \frac{\alpha_1 z_n^2 - \alpha_2 u_n^2}{2 \alpha_1 z_n^2} + \frac{u_n L}{\sin(2u_n L)} + \frac{\alpha_2 u_n^2 l}{\alpha_1 z_n \sin(2z_n l)} \right]^{-1}, \quad (2.20)$$

$$B_n = \frac{\sin(z_n l)}{(1 - w_n) \cos(u_n L)} A_n, \quad (2.21)$$

$$C_n = \frac{[(T_{10} - T_0)(\alpha_2 v_n^2 - \alpha_1 s_n^2) - (T_{20} - T_{10})\alpha_1 s_n^2 / 2][\alpha_1 s_n^2 \cos(s_n l)]^{-1}}{\frac{\alpha_2 v_n^2 - \alpha_1 s_n^2}{2 \alpha_1 s_n^2} - \frac{r_n [2v_n L + \sin(2v_n L)]}{2(1 - r_n) \sin(2v_n L)} - \frac{v_n L}{\sin(2v_n L)} + \frac{\alpha_2 v_n^2 l}{\alpha_1 s_n \sin(2s_n l)}}, \quad (2.22)$$

$$D_n = \frac{\cos(s_n l)}{(1 - r_n) \cos(v_n L)} C_n, \quad (2.23)$$

$$w_n = \frac{\kappa_2}{K} u_n \tan(u_n L) \text{ und} \quad (2.24)$$

$$r_n = \frac{\kappa_2}{K} v_n \tan(v_n L). \quad (2.25)$$

Für  $s_n$  gilt

$$\frac{\kappa s_n (1 - r_n) \cot(v_n L)}{\kappa_2 v_n \cot(s_n l)} = -1, \quad (2.26)$$

$$\alpha_2 v_n^2 + \frac{O_2 h_2}{c_2} = \alpha s_n^2 + \frac{O h_1}{c} \equiv P_n. \quad (2.27)$$

Für  $z_n$  gilt

$$\frac{\kappa z_n(1 - w_n) \cot(u_n L)}{\kappa_2 u_n \cot(z_n l)} = -1, \quad (2.28)$$

$$\alpha_2 u_n^2 + \frac{O_2 h_2}{c_2} = \alpha z_n^2 + \frac{O h_1}{c} \equiv M_n. \quad (2.29)$$

Da der thermische Ausgleich der zwischen den Blöcken anliegenden Temperaturdifferenz unter Vernachlässigung der Wärmekapazität der Probe selbst analog einer Kondensatorentladung verläuft, lässt sich die thermische Leitfähigkeit der Probe aus der Zeitkonstante des Temperatenausgleichs  $\tau = 1/M_1$  bestimmen.

Auch die Differenz der mittleren Probentemperatur und der konstanten Umgebungstemperatur fällt exponentiell, mit der Zeitkonstante  $\tau_U = 1/P_1$ , ab. Durch die Kombination von (2.25), (2.29) und (2.30) folgt die Formel zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit.

$$\kappa = \frac{l}{A} M_1 C_2 \left[ 1 - \left( 1 + \frac{C}{C_2} \right) \frac{P_1}{M_1} - \frac{2h_1 O}{3M_1 C_2} \right] \left[ 1 + \frac{C}{3C_2} + \frac{K}{K_K} + \frac{K}{3K_2} - \frac{CK}{9C_2 K_2} + \frac{1}{45} \left( \frac{K}{K_2} \right)^2 \right]. \quad (2.30)$$

$K = A\kappa/l$  ist der thermische Leitwert der halben Probe und  $K_2 = A_2\kappa_2/L$  der thermische Leitwert eines Blocks.

Mit Einsetzen von  $P_1 = \frac{1}{\tau_U}$ ,  $M_1 = \frac{1}{\tau}$ ,  $C = \frac{1}{2}mc$ ,  $C_2 = m_2c_2$  und  $d = 2l$  in (2.30) ergibt sich

$$\kappa = \frac{d}{2A} \frac{m_2 c_2}{\tau} \left[ 1 - \frac{\tau}{\tau_U} + \frac{C}{C_2} \frac{\tau}{\tau_U} - \frac{2\tau h_1 O}{3C_2} \right] \left[ 1 + \frac{C}{3C_2} + \frac{K}{K_K} + \frac{K}{3K_2} - \frac{CK}{9C_2 K_2} + \frac{1}{45} \left( \frac{K}{K_2} \right)^2 \right]. \quad (2.31)$$

Eine Probe mit einem sehr großen Wärmewiderstand und einer sehr kleinen Wärmekapazität im Vergleich zu den Blöcken ist ideal für die Messgenauigkeit. Für den Fall nicht idealer Bedingungen müssen die Korrekturterme in den Klammern in Gleichung (2.32) mit berücksichtigt werden.

Die Materialien und Geometrien des CTEM-Probenhalters wurden entsprechend dimensioniert, um eine Abweichung von den idealen Bedingungen möglichst klein zu halten, siehe Materialdaten in Tabelle 1 und Abschätzung in Tabelle 2. Ein Einfluss eines Kontaktwiderstandes ist durch  $\frac{K}{K_k}$  abgebildet. Der Term  $\frac{C}{3C_2}$  korrigiert den Einfluss einer nicht verschwindenden Wärmekapazität der Probe im Vergleich zu den Blöcken. Eine weitere Korrektur mit  $\frac{K}{3K_2}$  und  $\frac{1}{45}\left(\frac{K}{K_2}\right)^2$  ist erforderlich, da die thermische Leitfähigkeit der Blöcke nicht unendlich groß im Verhältnis zur thermischen Leitfähigkeit der Probe ist.

Es folgt aus den Abschätzungen in Tabelle 2, dass die Terme  $\frac{CK}{9C_2K_2}$  und  $\frac{1}{45}\left(\frac{K}{K_2}\right)^2$  dieser Gleichung vernachlässigt werden können.

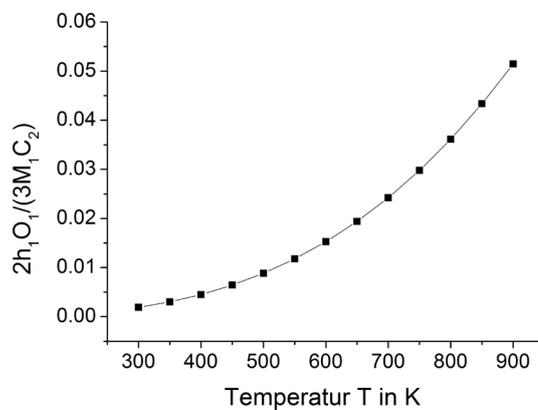
**Tabelle 2: Abschätzung der Korrekturterme bei gegebenem Messaufbau und einer typischen  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe. Zur Berechnung wurden die Materialdaten aus Tabelle 1 verwendet.**

Korrekturterm	Größe
$\frac{C}{3C_2}$	0,018
$\frac{K}{K_k}$	0,0246
$\frac{K}{3K_2}$	0,009
$\frac{CK}{9C_2K_2}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{45}\left(\frac{K}{K_2}\right)^2$	$1,75 \cdot 10^{-5}$

Des Weiteren gilt  $2h_1O/3 = 8\sigma_{SB}\varepsilon_1OT_0^3/3$ , mit der Stefan-Boltzmann Konstanten  $\sigma_{SB} = 5,670367 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$  und dem Emissionsgrad  $\varepsilon$ . Für die Berechnung wurde der Emissionsgrad von poliertem Chrom mit  $\varepsilon = 0,3$  für die gesamte Oberfläche des Probenhalters angenommen. Der Term  $\frac{2h_1O}{3M_1C_2}$  ist somit im niedrigen Temperaturbereich  $\ll 1$ , bei höheren Temperaturen nimmt der Einfluss zu, siehe Abbildung 11. Dieser Term ergibt sich aus der Situation, dass bei der Strahlungskorrektur-Messung die Probe und der Probenhalter auf die gleiche Temperatur erwärmt werden; die Probenoberfläche damit flächenproportional zum Strahlungsaustausch beiträgt. Dies bedeutet eine Überschätzung des Strahlungsaustausches zwischen Probe und Umgebung im Vergleich zur realen Messsituation bei der thermischen Leitfähigkeitsmessung und der Harman-Messung. Dort entfernt sich betragsmäßig die Oberflächentemperatur der Probe im Mittel nur wenig von der

mittleren Probentemperatur, damit ist der Beitrag der Probenoberfläche zum (asymmetrischen) Strahlungsaustausch verhältnismäßig weit geringer.

Der Emissionsgrad ist in der Regel unbekannt und muss abgeschätzt werden. Bei einer oxidierten Metalloberfläche kann der Emissionsgrad Werte im Bereich 0,5 bis 0,8, gegebenenfalls bis 1 erreichen. Die Unsicherheit des Korrekturterms kann in diesem Fall bis circa 10% betragen. Dies zeigt die Notwendigkeit zu konstruktiven Maßnahmen zur Unterdrückung des Strahlungsaustausches, wenn die Messung zu entsprechend hohen Temperaturen ausgedehnt werden soll, siehe Kapitel 3.2.



**Abbildung 11: Korrekturterm mit den Werten der Messanlage aus Tabelle 1 berechnet in Abhängigkeit von der Temperatur. Nahe Raumtemperatur ist der Korrekturfaktor vernachlässigbar. Bei der maximal angestrebten Temperatur der Messanlage beträgt der Korrekturfaktor bereits über 5% und sollte mit berücksichtigt werden.**

Auch der Term  $\frac{c}{c_2} \frac{\tau}{\tau_U}$  ergibt nur einen Fehler 2. Ordnung, da beide Terme des Produkts klein sind. Durch die Fehlerabschätzung folgt somit eine vereinfachte Formel zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit

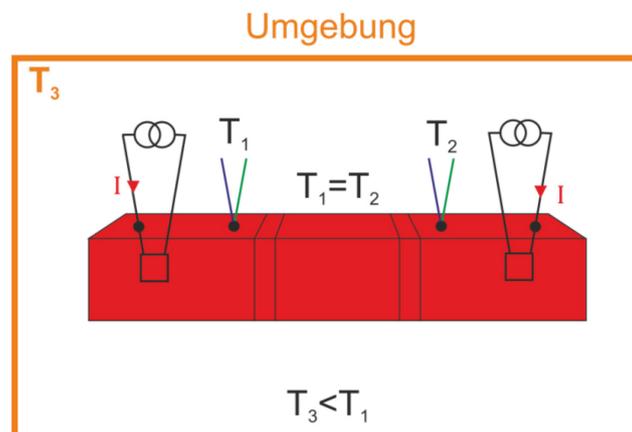
$$\kappa = \frac{d}{2A} \frac{m_2 c_2}{\tau} \left[ 1 - \frac{\tau}{\tau_U} - \frac{2 \tau h_1 O}{3 m_2 c_2} \right] \left[ 1 + \frac{mc}{6 m_2 c_2} + \frac{K}{K_k} + \frac{K}{3 K_2} \right]. \quad (2.32)$$

Werden nun Fehler 2. Ordnung wieder unberücksichtigt gelassen, ergibt sich die endgültige Formel zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit mit  $l_2 = L$ , der Länge eines Blocks und  $\kappa_2$  der thermischen Leitfähigkeit der Blöcke

$$\kappa = \frac{l}{2A} \frac{m_2 c_2}{\tau} \left( 1 - \frac{\tau}{\tau_U} - \frac{2 \tau h_1 O}{3 m_2 c_2} + \frac{mc}{6 m_2 c_2} + \frac{2 l_2 \kappa}{3 l \kappa_2} + \frac{K}{K_k} \right). \quad (2.33)$$

Es werden zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  neben der Probengeometrie auch die Massen und spezifischen Wärmekapazitäten der Probe  $m, c$  und der Blöcke  $m_2, c_2$  benötigt. Die spezifische Wärmekapazität der Blöcke ist aus der Literatur bekannt. Für die Probe ist der exakte Wert der Wärmekapazität in der Regel ohne eine zusätzliche Messung unbekannt. Da sie allerdings nur in einem Korrekturterm steckt, hat eine Unsicherheit nur geringen Einfluss auf die Messung. Es ist in der Regel möglich, einen üblichen Wert für die Materialklasse der Probe anzunehmen.

Die Zeitkonstante  $\tau_U$  des Wärmeaustausches zwischen dem Probenhalter und der Umgebung kann durch eine Messung bestimmt werden. Dazu wird der Probenhalter durch das Einschalten beider Gradientenheizer in ein thermisches Ungleichgewicht mit der homogenen Umgebung gebracht, siehe Abbildung 12.



**Abbildung 12: Messprinzip zur Bestimmung des Wärmeaustausches zwischen dem Probenhalter und der Umgebung.** Der Probenhalter wird mit Hilfe der Gradientenheizer auf eine um wenige Kelvin höhere Temperatur als die Umgebung geheizt. Die Zeitkonstante des Relaxationsverhaltens nach Abschalten der Heizer ist ein Maß für den Wärmeaustausch zwischen dem Probenhalter und der Umgebung. Sie wird zur Korrektur des Wärmeflusses durch die Probe und somit zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit verwendet. Alternativ kann das Nachlaufen der Probenhaltertemperatur gegenüber dem Umgebungsheizer, der die Umgebung konstant und mit geringer Leistung aufheizt, ausgewertet werden.

Eine Verstimmung von wenigen Kelvin ist ausreichend. Anschließend werden die Gradientenheizer ausgeschaltet und der zeitliche Verlauf der Temperaturdifferenz zwischen Probenhalter und Umgebung betrachtet. Aus dem exponentiellen Fit dieses Temperatursausgleichs ergibt sich direkt die Zeitkonstante  $\tau_U$ . Bei dieser Messung ist es wichtig, die Umgebungstemperatur konstant zu halten, weshalb die Wärmekapazität des Umgebungsheizers sehr groß sein sollte. Wird die Umgebungstemperatur mit aufgezeichnet und verläuft eine Änderung linear, so kann die Messung entsprechend korrigiert werden.

Bei der Konstruktion des Umgebungsheizers ist auf eine homogene Temperaturverteilung zu achten. Auch die Temperaturmessstelle muss so gewählt sein, dass sie die mittlere Temperatur der Umgebung misst.

Zur Bestimmung des Korrekturterms zum Einfluss des thermischen Kontaktwiderstandes kann die in Abschnitt 5.1 beschriebene Methode angewendet werden.

#### **2.2.1.4 Harman-Messung der thermoelektrischen Gütezahl $(zT)_H$**

Neben der Berechnung der thermoelektrischen Gütezahl aus den Einzelgrößen ist in der Messanlage eine von den Einzelmessungen unabhängige Methode zur direkten Messung der thermoelektrischen Gütezahl implementiert. Die Messung basiert auf der Harman-Methode [30, 31, 62], welche den durch einen fließenden Gleichstrom verursachten Peltier-Effekt nutzt.

Der Peltier-Effekt tritt am Übergang von den Zuleitungen zur Probe auf. An einem Kontakt wird Peltier-Wärme freigesetzt und am gegenüberliegenden Probenende wird Peltier-Wärme absorbiert. Die Peltier-Wärme  $\dot{Q}_P$  ist proportional zum angelegten Strom  $I$  und der Differenz der Peltier-Koeffizienten der Probe  $\Pi$  und der Zuleitung  $\Pi_Z$

$$\dot{Q}_P = (\Pi - \Pi_Z)I = (S - S_Z)TI. \quad (2.34)$$

Die an den Übergangsstellen freiwerdende und aufgenommene Peltier-Wärme verursacht die Ausbildung eines Temperaturgradienten in der Probe. Aufgrund des Temperaturgradienten tritt dem Effekt entgegengesetzt ein zusätzlicher Wärmestrom  $\dot{Q}_F$  auf, die Fourier-Wärmeleitung

$$\dot{Q}_F = \frac{A}{l} \kappa \Delta T. \quad (2.35)$$

Bei konstantem Stromfluss stellt sich ein Gleichgewichtszustand der beiden Wärmen ein

$$(S - S_Z)TI = \frac{A}{l} \kappa \Delta T. \quad (2.36)$$

Auch bei der Harman-Messung werden die Spannungen zur Bestimmung der Harman-Güte  $(zT)_H$  über ein Differenz-Thermoelement gemessen, das aus einem der Thermoelement-Materialien und der Probe gebildet wird. Aufgrund der sich ausbildenden Temperatur-

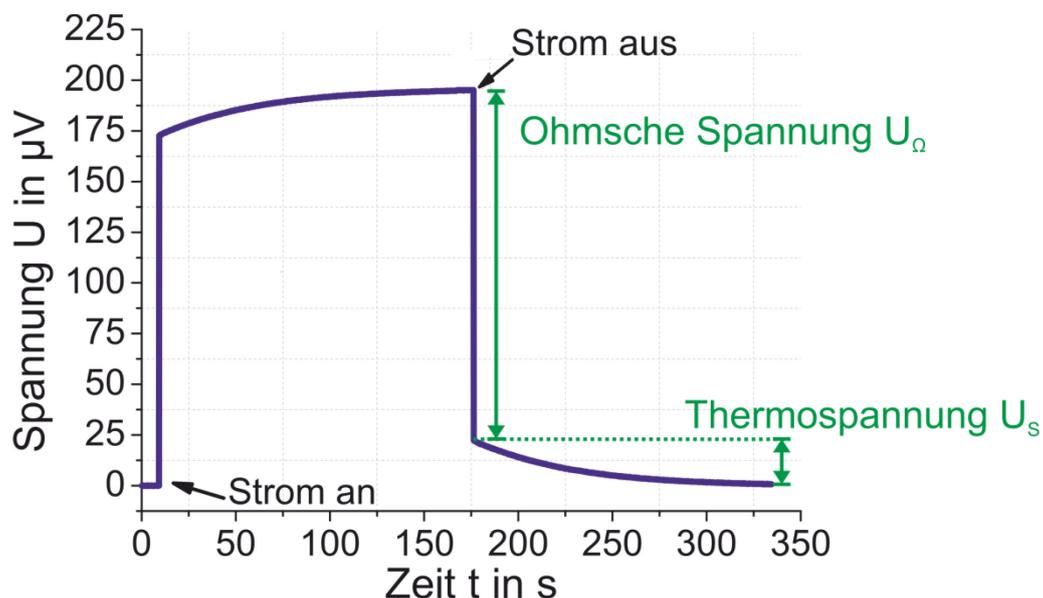
differenz  $\Delta T$  kann die zwischen dem thermoelektrischen Material und der Messleitung auftretende Thermospannung gemessen werden  $U_S = -(S - S_1)\Delta T$ .

Bei einem konstanten Gleichstrom ergibt sich im Gleichgewichtszustand die Thermo-  
spannung mit (2.36) als

$$U_S = \frac{(S - S_Z)(S - S_1)TIl}{A\kappa}. \quad (2.37)$$

Der zeitlich langsam ansteigenden Thermospannung ist noch der über der Probe abfallende ohmsche Spannungsanteil  $U_\Omega = \frac{L I}{A\sigma}$  überlagert. Dieser Anteil liegt sprunghaft unmittelbar nach dem Einschalten des Gleichstroms an.

Analog zum Einschaltvorgang verhalten sich die ohmsche Spannung und die Thermospannung beim Ausschalten des Stroms. Der Verlauf der über der Probe abfallenden Spannung bei der Harman Messung ist in Abbildung 13 dargestellt.



**Abbildung 13: Idealer Verlauf der Harman-Messung. Unmittelbar nach dem Einschalten bzw. dem Ausschalten eines Gleichstroms erfolgt ein sprunghafter Anstieg bzw. Abfall der Messspannung. Dieser instantane Sprung resultiert aus dem elektrischen Widerstand der Probe. Es folgt ein langsamer Prozess, der exponentielles Verhalten zeigt. Dies ist eine ansteigende Thermospannung, die sich aufgrund eines Temperaturgradienten in der Probe ausbildet, der seinerseits durch den Peltier-Effekt verursacht ist.**

Der ohmsche Spannungsanteil resultiert maßgeblich aus dem spezifischen elektrischen Widerstand der Probe. Die Größe des Temperaturgradienten ist von der thermischen

Leitfähigkeit und maßgeblich vom Seebeck-Koeffizienten der Probe abhängig. Die Größe der Thermospannung ist im Wesentlichen proportional zum Seebeck-Koeffizienten der Probe.

Somit enthalten die Spannungen alle für die Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl notwendigen Informationen. Aus dem Verhältnis der Thermospannung zur ohmschen Spannung kann unter idealisierenden Voraussetzungen direkt die thermoelektrische Gütezahl der Probe ermittelt werden

$$\begin{aligned} \frac{U_S}{U_\Omega} &= \frac{\frac{(S - S_Z)(S - S_1)TIl}{A\kappa}}{\frac{l I}{A\sigma}} = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \left(1 - \frac{S_Z}{S}\right) \left(1 - \frac{S_1}{S}\right) \\ &= zT \left(1 - \frac{S_Z}{S}\right) \left(1 - \frac{S_1}{S}\right). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Sofern die Zuleitung und die Messleitung einen vernachlässigbaren Seebeck-Koeffizienten gegenüber der Probe haben, entspricht die Gütezahl dem Verhältnis der beiden Messspannungen und ist unabhängig von weiteren Parametern. Dies ist jedoch im Allgemeinen nicht ideal erfüllt. Die vorliegende Messanordnung ist mit Typ E Thermoelementen an den Blöcken ausgestattet; außerdem ist bei der beabsichtigten breiten Einsetzbarkeit der nicht ausgeschlossen, dass auch Proben mit niedrigem Seebeck-Koeffizienten untersucht werden. Im Allgemeinen ist also eine Korrektur bezüglich der nichtverschwinden Seebeck-Koeffizienten der Strom- und Messleitungen erforderlich. Dazu muss (abweichend von der idealisierten Harman-Messung) der Seebeck-Koeffizient der Probe bekannt sein. Im Rahmen des CTEM-Konzepts ist eine separate Seebeck-Messung ohnehin vorgesehen.

In folgenden messtechnischen Vergleichen mit der aus den Einzelgrößen bestimmten thermoelektrischen Güte wird die nach der Harman-Methode bestimmte Gütezahl mit  $(zT)_H$  bezeichnet.

Auch die Messung der thermoelektrischen Gütezahl ist bei höheren Temperaturen von Strahlungsverlusten beeinflusst, da der entstehende Temperaturgradient und somit die gemessene Thermospannung durch Wärmeverluste verringert werden [63]. Das hat eine Unterschätzung der thermoelektrischen Gütezahl zur Folge. Jedoch ist auch hier eine Korrektur durch Bestimmung der Strahlungsverluste analog zu der Korrektur der thermischen Leitfähigkeit möglich. Dazu werden die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls der Thermospannung und die Zeitkonstante des Temperatenausgleichs zwischen dem Probenhalter und der Umgebung benötigt

$$zT_{\text{korr}} = \frac{zT}{1 - \frac{\tau_U}{\tau}}. \quad (2.39)$$

### 3 Simultane Charakterisierung einer Skutterudit-Probe

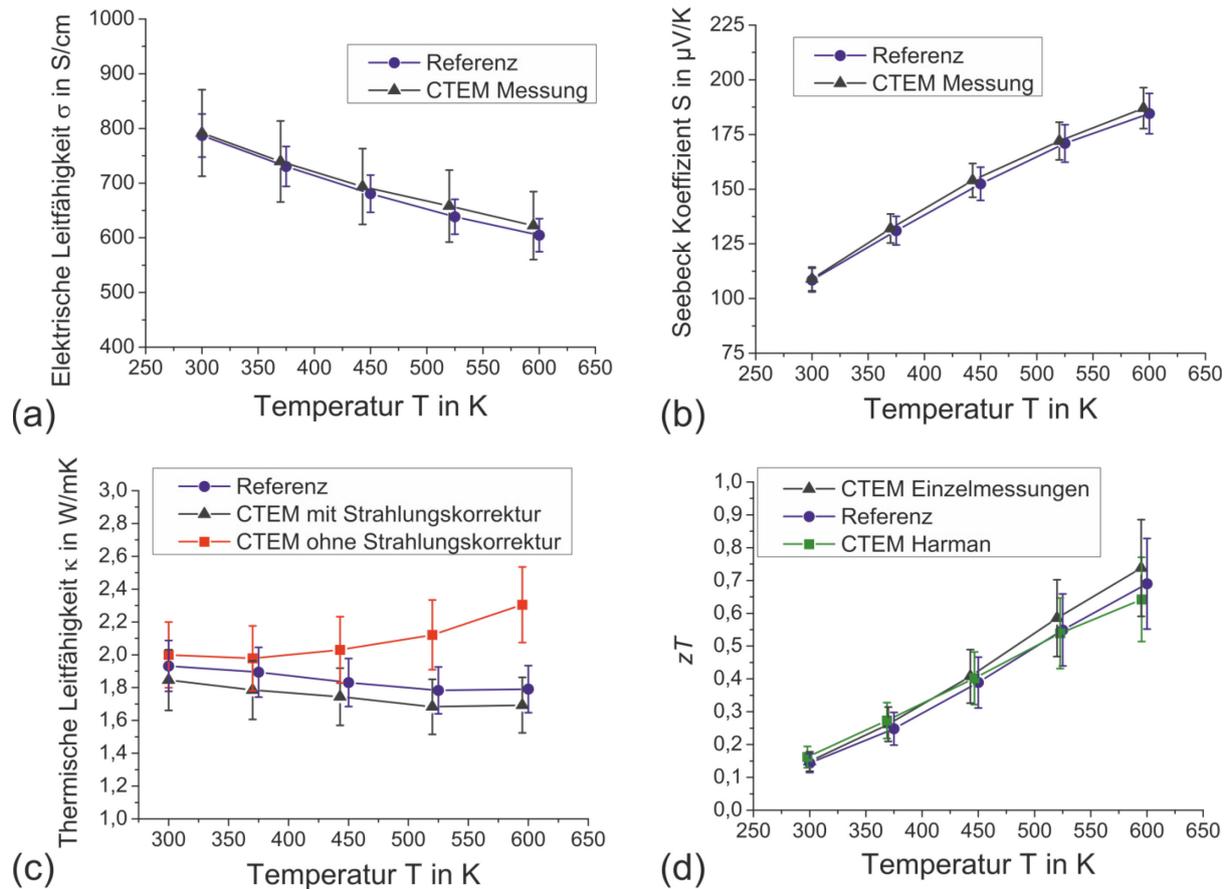
Als vollständige thermoelektrische Charakterisierung einer Probe wird in dieser Arbeit die Messung der drei genannten thermoelektrischen Kenngrößen und die direkte Messung der thermoelektrischen Gütezahl mittels der Harman-Methode bezeichnet. Es wird ein Temperaturzyklus durchfahren, bei dem sowohl beim Aufheizen als auch beim nachfolgenden Abkühlen Messungen durchgeführt werden. Das Aufheizen geschieht in Temperaturstufen. Nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur und einer Stabilisierungszeit, zum Erreichen konstanter Bedingungen und einer homogene Temperaturverteilung, werden alle Messgrößen unmittelbar hintereinander gemessen. Begonnen wird mit der elektrischen Leitfähigkeitsmessung, da durch diese Messung das thermische Gleichgewicht nicht gestört wird. Im Anschluss folgt die gleichzeitige Messung der thermischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten. Nach einer erneuten Stabilisierungszeit folgt die Harman-Messung. Bei höheren Temperaturen wird als Letztes die Strahlungskorrekturmessung durchgeführt. Nach Erreichen der maximalen Temperatur wird der Umgebungsheizer ausgeschaltet und die Abkühlmessung beginnt. Eine Temperaturstabilisierung in Stufen ist nicht notwendig, da die Abkühlung des Probengefäßes aufgrund seiner schwachen thermischen Kopplung an die Umgebung langsam erfolgt.

#### 3.1 Referenzvergleich

Um die erreichte Messgenauigkeit zu demonstrieren, wurde eine vollständige Charakterisierung einer p-leitenden  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Skutterudit-Probe durchgeführt, deren Eigenschaften durch Messungen in anderen Anlagen bekannt sind. Die Vergleichsmessungen zur Referenzbestimmung wurden für die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten mit einer im DLR aufgebauten und etablierten Messanlage, der HT-S- $\sigma$ -2 [13], durchgeführt. Die Genauigkeit dieser Anlage beträgt jeweils 5% für den Seebeck-Koeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit. Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit erfolgte mit Hilfe einer kommerziellen Laser-Flash-Anlage (Netzsch LFA 427), deren Genauigkeit mit circa 8% angegeben ist.

Da sich die Anforderungen an die Probengeometrie in den Anlagen unterscheiden, wurde eine große Probe mit Hilfe einer Drucksinterpresse hergestellt. Aus dieser Probe wurden zwei einzelne Proben entsprechend der geforderten Geometrien der Messanlagen gesägt. Dieses Vorgehen führt zu zwei Vergleichsproben mit einem hohen Maß an Übereinstimmung der Materialeigenschaften. Es werden im Folgenden nur die Daten der Aufheizmessungen gezeigt, da es bei circa 650 K zu einer Veränderung des elektrischen Kontaktwiderstandes in der CTEM durch eine Reaktion an der Lotschicht gekommen ist. Dies führt zu fehlerhaften Messwerten in der CTEM und wird in Kapitel 4 genauer betrachtet.

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse der Messung von Raumtemperatur bis 600 K dargestellt. Eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, eine Zunahme des Seebeck-Koeffizienten und eine nahezu konstante thermische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur passen zum Verlauf, der aus der Literatur für dieses Material bekannt ist [64]. In (a) ist der Vergleich der in der CTEM gemessenen elektrischen Leitfähigkeit mit den Referenzwerten abgebildet. Abbildung (b) zeigt den Vergleich der gemessenen Seebeck-Werte. Die Übereinstimmung ist bei beiden Messgrößen über den gesamten Temperaturbereich sehr gut und liegt innerhalb der Fehlerbalken. Teilbild (c) zeigt die Messergebnisse für die thermische Leitfähigkeit. Die Kurve ohne Strahlungskorrektur ergibt sich aus Gleichung (2.34) ohne den Term  $-\frac{\tau_U}{\tau}$  und die Kurve mit Strahlungskorrektur inklusive des Terms. Es wird deutlich, dass die Strahlungskorrektur für Messungen über Raumtemperatur erforderlich ist. Bei Raumtemperatur liegen alle Messungen noch innerhalb der Fehlerbalken. Mit steigender Temperatur wird die thermische Leitfähigkeit ohne Strahlungskorrektur zu hoch bestimmt. Ursache dafür ist eine schnellere Abnahme der Temperaturdifferenz zwischen beiden Blöcken durch zusätzliche Wärmeverluste, hauptsächlich Strahlung. Eine schnellere Abnahme des Gradienten bedeutet die Messung einer geringeren Zeitkonstante und somit einer höheren Wärmeleitfähigkeit. Werden die Messergebnisse allerdings mit Hilfe der Messung des Wärmeaustausches zwischen Probenhalter und Umgebung korrigiert, ist eine korrekte Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit der Probe möglich. Der Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl  $zT$  zeigt, dass sowohl die Berechnung aus den Einzelmessungen, siehe Abschnitt 2.2, als auch die Harman-Methode zu den Werten der Referenzmessungen passt. Mögliche Fehlerquellen werden in Kapitel 6 diskutiert.

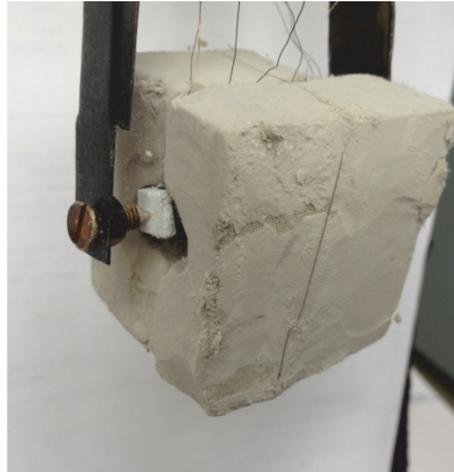


**Abbildung 14: Messergebnisse der vollständigen Charakterisierung einer  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe im Vergleich zu Referenzmessungen. Die Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit (a) und des Seebeck-Koeffizienten (b) wurden mit der HT-S- $\sigma$ -2 [13] Messanlage verglichen. Als Referenz für die thermische Leitfähigkeit (c) wurde Messungen mit der LFA durchgeführt. Aus der Kombination der LFA und HT-S- $\sigma$ -2 Daten ergibt sich die Referenz für die thermoelektrische Gütezahl  $zT$  (d).**

### 3.2 Reduzierung der Wärmeverluste durch eine Superisolierung

Ein Ziel einer kombinierten Messung ist die Reduzierung der Zeit, die zur vollständigen Charakterisierung einer Probe benötigt wird. Eine schnellere Charakterisierung führt zu einem schnelleren Prozess der Materialentwicklung. Die Messung zur Korrektur der Wärmeverluste bei höheren Temperaturen ist eine zusätzliche und zudem zeitaufwendige Messung und nur unter bestimmten Bedingungen gültig. Eine Korrektur ist nur möglich, wenn die Wärmeverluste im Verhältnis zu dem Wärmetransport durch die Probe deutlich kleiner sind, siehe Abschnitt 3.3.

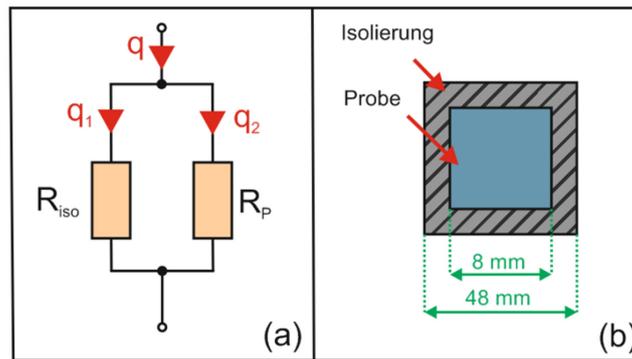
Um diese bei hohen Temperaturen zusätzlich benötigte Messung einzusparen, müssen der Wärmeaustausch zwischen dem Probenhalter und der Umgebung minimiert werden. Deshalb wurde der gesamte Probenhalter mit Isolationsmaterial umgeben.



**Abbildung 15: Probenhalter mit angebrachtem Isolationsmaterial zur Minimierung von Wärmeverlusten bei hohen Temperaturen. Zusätzlich wurden an den offenliegenden Stirnflächen zwischen den Block und den Keramikstift der Blattfeder eine kleine Platte aus Keramik zur besseren Isolierung angebracht.**

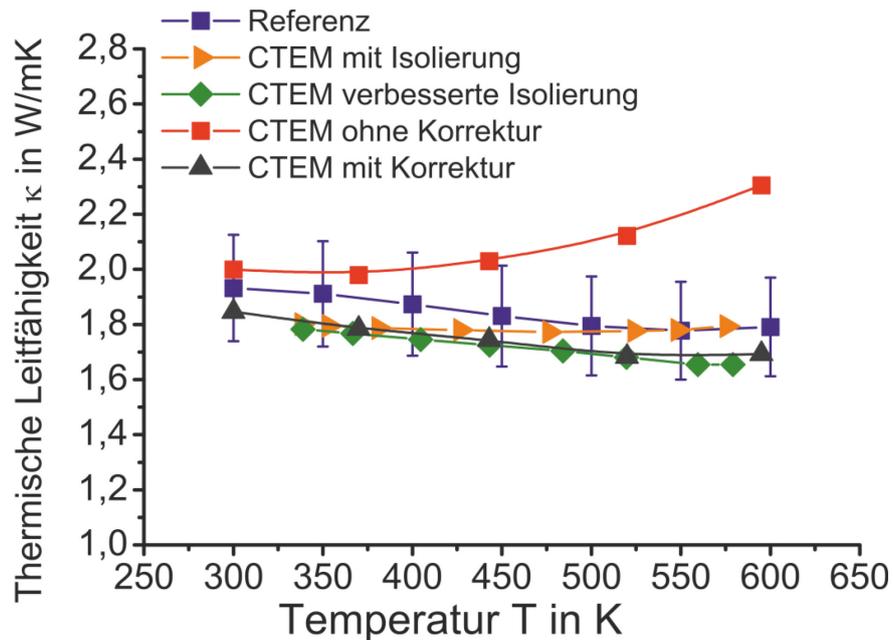
Besonders wichtig dabei ist, dass das Isolationsmaterial nicht die Messung beeinflusst. Durch das Isolationsmaterial gibt es einen thermischen Nebenschluss zwischen den beiden Blöcken des Probenhalters. Dies hat zur Folge, dass nicht mehr die gesamte eingebrachte Wärmemenge durch die Probe geleitet wird, sondern auch über die Isolierung. Zur Minimierung des parasitären Wärmeflusses über die Isolierung wurde ein Isolationsmaterial mit einer sehr geringen thermischen Leitfähigkeit von nur 0,023 W/mK bei 473 K ausgewählt [65].

Eine Abschätzung des Fehlers durch den thermischen Nebenschluss einer zusätzlichen Isolierung mit Superisolationsmaterial kann durch die Bildung des Verhältnisses der thermischen Widerstände von Probe, siehe Tabelle 1, und Isolierung erfolgen. Es wird angenommen, dass die Isolierung über die vollständige Länge des Probenhalters im idealen Kontakt mit der Oberfläche der Probe ist und eine Dicke von 20 mm hat, siehe Abbildung 16. Aus dem Verhältnis  $\frac{A_p \kappa_p}{A_i \kappa_i} = 0,0005$  wird deutlich, dass der Einfluss der zusätzlichen Wärmeleitung über die Isolierung sehr gering ist.



**Abbildung 16: Prinzip des thermischen Nebenschlusses (a) und Querschnitt des Probenhalters mit Isolierung (b).**

Die Ergebnisse der thermischen Leitfähigkeitsmessung sind in Abbildung 17 dargestellt. Es wurden zwei Messreihen mit einer zusätzlichen Isolierung durchgeführt, wobei keine Korrekturrechnung durchgeführt wurde. Sie unterscheiden sich in der Passform der Isolierung und durch zusätzliche Keramikplättchen auf den Stirnseiten der Blöcke bei der verbesserten Isolierung, siehe Abbildung 15. Die Passform der Isolierung bei der Messung *CTEM mit Isolierung* war nicht optimal, sodass Teile der Oberfläche des Probenhalters auf der Seite der Thermoelemente frei gelegen haben. Der Einfluss wird an den Messdaten deutlich. Die einfache Isolierung ist bei niedrigen Temperaturen noch effektiv und die Messwerte entsprechen den Werten mit Korrekturrechnung. Mit zunehmender Temperatur und somit stärkerem Einfluss der Wärmestrahlung wird die thermische Leitfähigkeit überschätzt, da ein Strahlungsaustausch zwischen Probenhalter und Umgebung über die freiliegenden Oberflächen noch möglich ist. Eine Verbesserung der Isolierung mit fast vollständiger Abdeckung sämtlicher Oberflächen des Probenhalters führt auch bei höheren Temperaturen zu Messdaten, die denen mit Korrekturrechnung entsprechen.



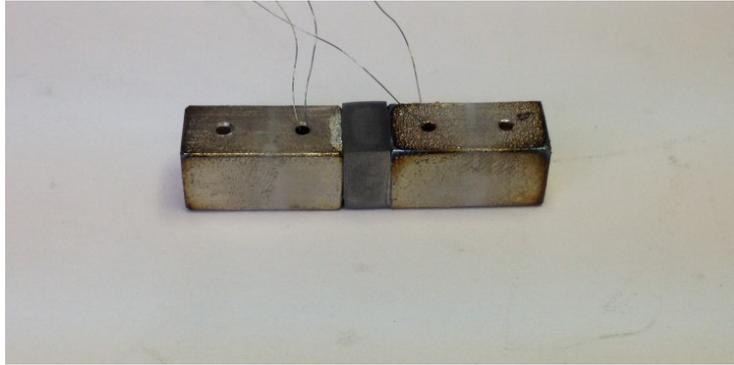
**Abbildung 17:** Messung der thermischen Leitfähigkeit mit isoliertem Probenhalter im Vergleich zur Referenz und zur Korrekturrechnung der Wärmeverluste. Mit einer guten Isolierung des Probenhalters können die Wärmeverluste minimiert und auf eine Strahlungskorrekturrechnung verzichtet werden.

In diesem Abschnitt konnte der Effekt einer Isolierung des Probenhalters mit einem niedrig wärmeleitenden Material gezeigt werden. Das Isolationsmaterial minimiert wirkungsvoll die Wärmeverluste und beeinflusst die Messung nicht negativ durch eine zusätzliche Wärmeleitung entlang des Isolationsmaterials. Durch die Isolierung des Probenhalters ist die Messung zur Korrektur der Wärmeverluste in diesem Temperaturbereich nicht mehr erforderlich. Eine sehr gute Isolierung kann sich allerdings auch nachteilig auf die Aufheizdauer und die Abkühldauer des Probenhalters auswirken, da der Wärmeaustausch mit der Umgebung und dem Heizer eingeschränkt wird. Die Aufheizdauer kann allerdings verkürzt werden, indem die in den Blöcken verbauten Heizer genutzt werden, um den Probenhalter auf Umgebungstemperatur zu heizen. Eine Untersuchung der Wirksamkeit der Isolierung bei noch höheren Temperaturen konnte aufgrund der Kontaktierungsproblematik bei diesen Temperaturen nicht durchgeführt werden. Der Messbereich ohne Strahlungs-korrektur konnte um 200 K erweitert werden.

### 3.3 Hochtemperaturmessung mit fest verlöteter Probe

Es hat sich herausgestellt, dass eine Reaktion des gewählten Lotes mit der zu charakterisierenden Probe ein massives praktisches Hindernis bei Hochtemperaturmessungen in der CTEM-Messanlage darstellt. Die materialspezifische Entwicklung von Diffusionsbarrieren oder die Entwicklung alternativer Lote ist ein komplexes Themengebiet; die Problematik wird in Kapitel 4 im Detail diskutiert. Zur Demonstration der Gültigkeit der zu Grunde liegenden Gleichungen aus Abschnitt 2.2 bei hohen Temperaturen, wurde ein fest verlöteter Probenhalter hergestellt. Es werden die Blöcke des Probenhalters mit Hilfe eines Lotes an beiden Stirnflächen fest verlötet. Ein fest verlöteter Probenhalter kann das Problem eines veränderlichen Kontaktwiderstandes durch eine Reaktion des Lotes während der Messung verringern, wenn die Reaktivität des verwendeten Lotes geringer ist als die des Flüssigmetalllotes. Es muss eine Lötverbindung entwickelt werden, die bei hohen Temperaturen mechanisch und chemisch stabil ist und bei der sich die Probe im Lötprozess nicht verändert oder mit dem Lot reagiert [5]. Auch bei der Entwicklung und dem Aufbau von thermoelektrischen Modulen ist die Langzeitstabilität der Lötverbindungen unter mechanischer Belastung und thermischer Zyklierung eine wesentliche Herausforderung. Dabei spielt besonders auch der Kontaktwiderstand eine wichtige Rolle, dieser beeinflusst den Wirkungsgrad des thermoelektrischen Moduls [66-68]. Wie wichtig das verwendete Lot und somit der Kontaktwiderstand für die thermoelektrische Effektivität des Moduls ist, wurde in [66] untersucht. Dort stellte man eine Variation des gemessenen  $zT_{\max}$  zwischen 0,25 und 0,41 an einem Material mit unterschiedlichen Loten fest. Langfristig ist die Verwendung von flüssigem Lot aufgrund der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Vorteile zu bevorzugen, sofern die notwendige Stabilität im gesamten Temperaturbereich erzielt werden kann.

Mit einer 80  $\mu\text{m}$  dicken Lot-Folie aus TiCuNi, mit der Zusammensetzung 70% Ti, 25% Cu und 15% Ni in wt.-% konnte ein fest verlöteter Probenhalter aus einer  $\text{FeCo}_{0,05}\text{Si}_{1,95}$ -Probe und mit Chrom beschichteten Kupferblöcken hergestellt werden, siehe Abbildung 18.



**Abbildung 18:** Bild des fest verlöteten Probenhalters. Eine leichte Verfärbung der Chrom Beschichtung ist erkennbar.

Der Temperaturverlauf des Lötprozesses ist in Tabelle 3 dargestellt. Der Lötprozess wurde in einem Vakuumofen durchgeführt, in dem der Probenhalter im Inneren einer Heizspule platziert wird.

**Tabelle 3:** Temperaturführung des Lötvorgangs.

Schritt	Temperatur in K	Zeit in min
Heizen	298 – 1333	15
Löten	1333	10
Abkühlen	1333 – 1073	13
Wärmebehandlung	1073	60
Abkühlen	1073 – 473	25

Die für den Lötvorgang erforderliche Temperatur von 1300 K führt zu einer Phasenumwandlung in der  $\text{FeCo}_{0,05}\text{Si}_{1,95}$ -Probe. Oberhalb von 1228 K wandelt sich die halbleitende  $\beta$ -Phase (66.7 at. % Si) in die metallische  $\alpha$ -Phase um und oberhalb von 1259 K entsteht zusätzlich die  $\varepsilon$ -Phase, siehe Abbildung 19. Dieses metallische Phasengemenge oberhalb von 1259 K ist ein Eutektikum der tetragonalen  $\alpha$ -Phase und der kubischen  $\varepsilon$ -Phase [40, 69]. Um wieder zu der thermoelektrisch relevanten  $\beta$ -Phase zu gelangen, ist eine Wärmebehandlung bei 1073 K nach dem Lötprozess notwendig. Bei dieser Temperatur ist die Umwandlungsrate sehr hoch und eine kurze Wärmebehandlung von 60 min ist für eine nahezu vollständige Umwandlung ausreichend.

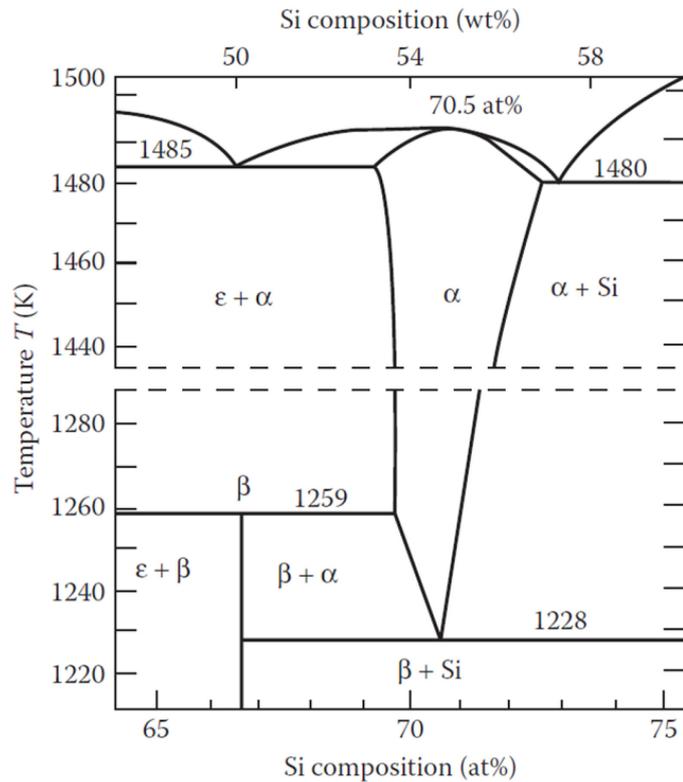
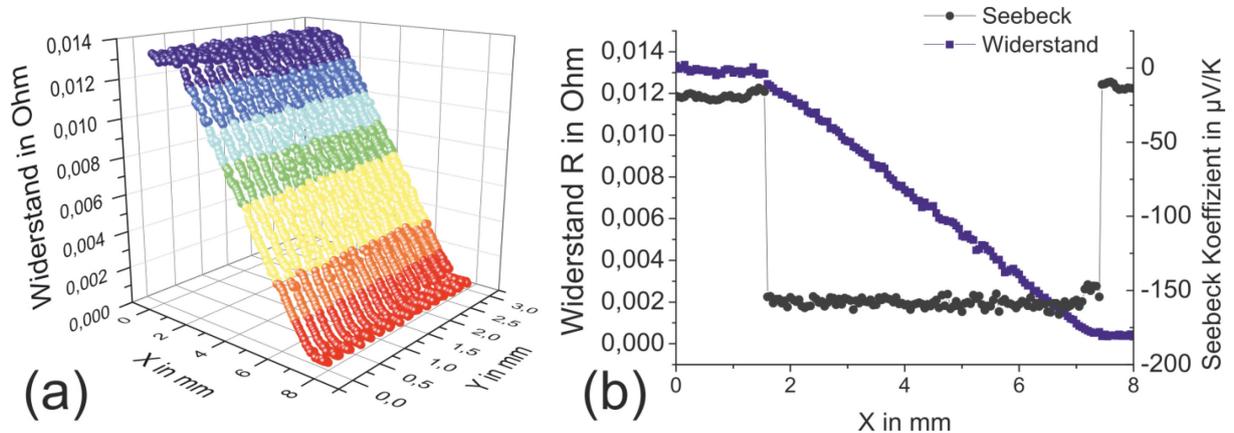


Abbildung 19: Phasendiagramm  $\text{FeSi}_2$  [70]<sup>1</sup>.

Zur Überprüfung der Lötverbindung und zur Bestimmung des elektrischen Kontaktwiderstandes, der gegebenenfalls für eine Korrektur der CTEM-Messungen herangezogen werden kann, wurde der Potentialverlauf des Probenhalters ortsabhängig mit einer Potentialsonde gemessen [26, 71]. Anhand des Potentialsprungs an der Lötstelle kann die Größe des Kontaktwiderstandes ermittelt werden. Theoretisch ist ein annähernd konstantes Potential über den Kupferblöcken des Probenhalters aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten. Der endliche Probenwiderstand führt zu einem linear abfallenden Potentialverlauf in der Probe. Ein nicht vernachlässigbarer Kontaktwiderstand der Lötverbindung ist durch einen Sprung im Potentialverlauf sichtbar. Um eine laterale Homogenität der Lötverbindungen zu untersuchen, wurde ein Scan über eine der vier Probenseiten durchgeführt, siehe Abbildung 20 (a).

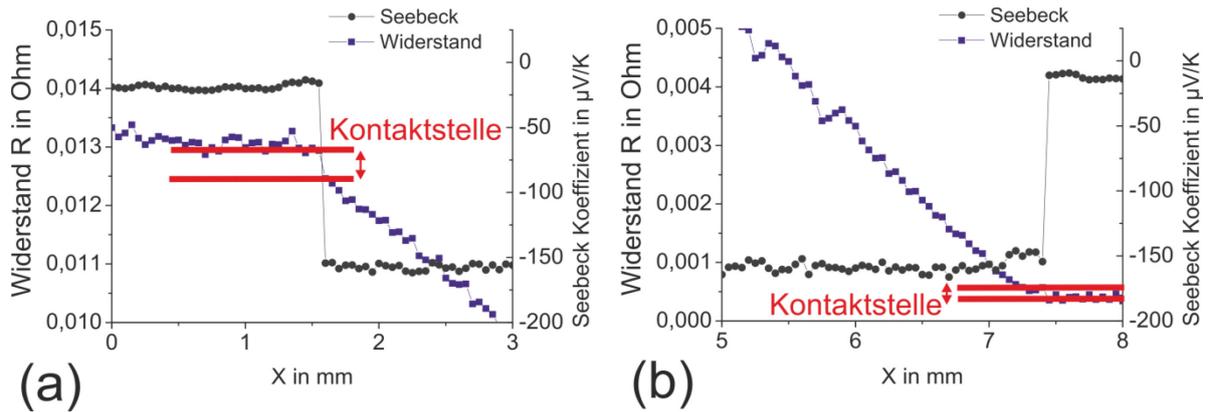
<sup>1</sup>70. Yukihiro, I. and U. Haruhiko, *FIGURE 18.1 The equilibrium phase diagram for the system Fe–Si by Piton and Fay.  $\alpha$ -phase:  $\text{FeSi}_2$ ,  $\beta$ -phase:  $\text{FeSi}_2$ ,  $\epsilon$ -phase:  $\text{FeSi}$ .*, 2012, CRC Press: Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics. “The equilibrium phase diagram for the system Fe–Si by Piton and Fay.  $\alpha$ -phase:  $\text{FeSi}_2$ ,  $\beta$ -phase:  $\text{FeSi}_2$ ,  $\epsilon$ -phase:  $\text{FeSi}$ ” with permission of Springer, Order License Id: 3902351196422

Der gleichmäßige Verlauf der Kurven über die gesamte Probenbreite zeigt die gute Homogenität der Lötverbindung dieser Seite. Aufgrund des gleichmäßigen Verlaufs und optischer Unauffälligkeit der anderen Seiten wird diese Messung als repräsentativ für das gesamte Volumen angenommen. In Abbildung 20 (b) ist eine einzelne Messkurve dargestellt, um beispielhaft einen Sprung im Potentialverlauf sichtbar zu machen. Der Potentialverlauf wurde zur Auswertung mit dem Probenstrom normiert, um eventuelle Spannungsänderungen aufgrund von Stromänderungen zu kompensieren. Zusätzlich zum Potential wird auch der Seebeck-Koeffizient gemessen. Der Sprung im Seebeck-Koeffizienten zeigt den Ort des Materialübergangs an der Lötverbindung und kann für die exakte Bestimmung der Probenlänge verwendet werden.



**Abbildung 20: Scan des Potentialverlaufes des fest verlöteten Probenhalters über die gesamte Probenoberfläche (a). In (b) ist beispielhaft eine einzelne Messkurve des mit dem Strom normierten Potentials und des Seebeck-Koeffizienten aus dem Datensatz dargestellt.**

In Abbildung 21 erkennt man den Sprung im Potentialverlauf aufgrund des Kontaktwiderstandes. Die Kontakte auf beiden Probenseiten besitzen eine unterschiedliche Qualität, erkennbar an der unterschiedlichen Höhe des Potentialsprungs in (a) und (b).



**Abbildung 21: Detailabbildung des normierten Potentialverlaufs an einer Kontaktstelle zwischen Probe und Probenhalter (a) und an der gegenüberliegenden Kontaktstelle (b). Deutlich erkennbar ist ein Sprung aufgrund eines Kontaktwiderstandes im Potentialverlauf an der Stelle des Seebeck-Sprungs.**

Mit Hilfe des mittleren Anstiegs im Probeninneren und über die gesamte Probe inklusive Lötstellen lässt sich der elektrische Kontaktwiderstand berechnen [72]

$$\sigma = \frac{1}{A} \frac{dx}{dR} \quad (3.1)$$

Zusätzlich zum inversen mittleren Anstieg des Widerstandsverlaufes  $\frac{dx}{dR}$  wird noch die Querschnittsfläche der Probe  $A$  benötigt. Aus den Messdaten ergeben sich die Werte in Tabelle 4.

**Tabelle 4: Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit aus der Steigung des Potentialverlaufs.**

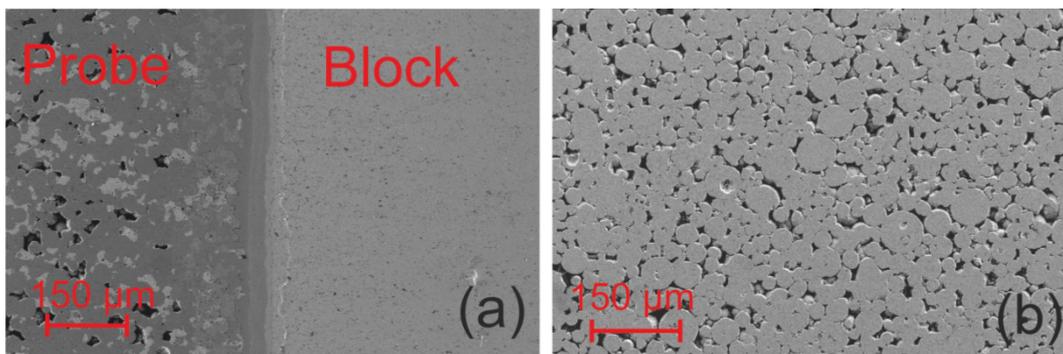
	$dx/dR$ in mm/ $\Omega$	$\sigma$ in S/cm
<b>Probe</b>	465,3	78,27
<b>Gesamt</b>	462,7	77,83

Ein Vergleich der beiden elektrischen Leitfähigkeiten führt zu einem relativen Kontaktwiderstand von unter 1% des Probenwiderstandes. Dieser niedrige Wert liegt im Bereich der Messgenauigkeit der Anlage und somit kann der Einfluss des Kontaktwiderstandes auf das Messergebnis vernachlässigt werden.

Mit Hilfe der Probenlänge  $l$ , der gesamten Steigung  $\frac{dR}{dx}$  inklusive der Kontakte und der Steigung auf der Probe  $\frac{dR_{\text{Probe}}}{dx_{\text{Probe}}}$  lässt sich der absolute Kontaktwiderstand  $r_c = 2,13 \cdot 10^{-4} \Omega$  berechnen

$$r_c = \frac{Al}{2} \left( \frac{dR}{dx} - \frac{dR_{\text{Probe}}}{dx_{\text{Probe}}} \right). \quad (3.2)$$

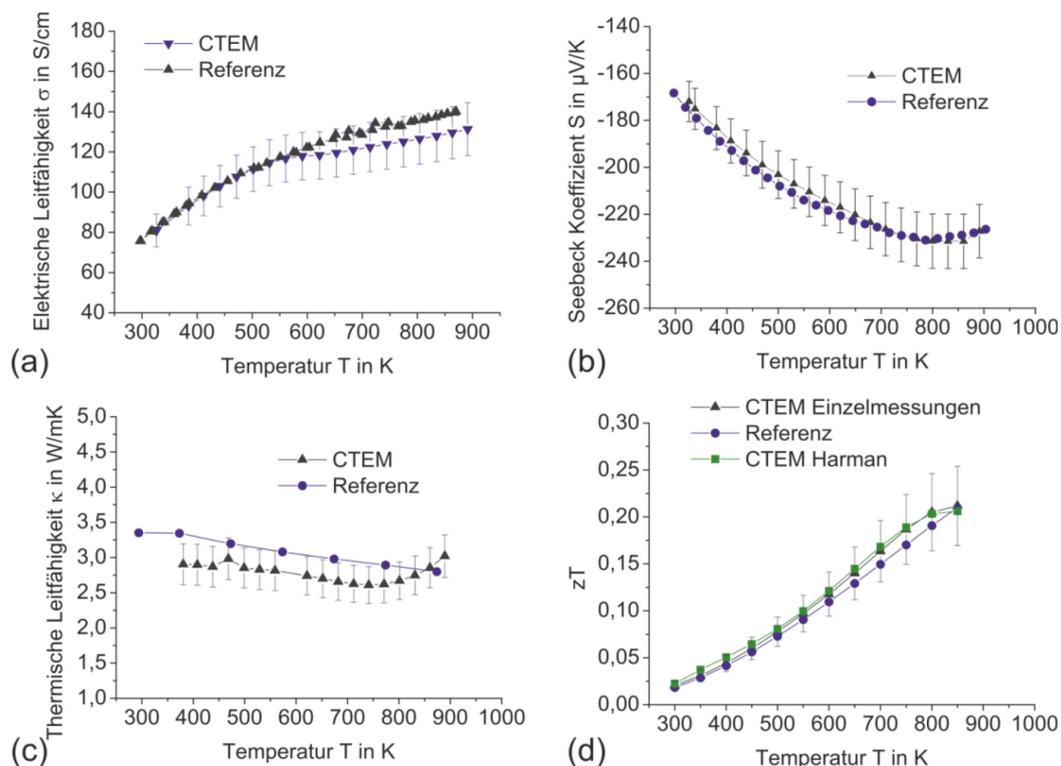
Zur Untersuchung der Morphologie der Lötverbindung und ihrer lateralen Homogenität wurde eine Aufnahme der Lötverbindung mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht, siehe Abbildung 22. Auch diese Aufnahme bestätigt die Ergebnisse der Untersuchungen des Potentialverlaufs. Die Lötverbindung zeigt durchgängig gute mechanische Haftung sowohl auf der Proben- als auch auf der Blockseite.



**Abbildung 22:** REM-Aufnahme der Lötverbindung des Probenhalters (a) und einer ursprünglichen FeCo<sub>0.05</sub>Si<sub>1.95</sub>-Probe ohne Lötvorgang (b). Die verlötete FeCo<sub>0.05</sub>Si<sub>1.95</sub>-Probe zeigt Porosität und Inhomogenität (helle Ausscheidungen). In [73] wird die Bildung von FeSi und Fe<sub>3</sub>Si in einem vergleichbaren Temperaturbereich beschrieben. Die nicht verlötete und nicht wärmebehandelte Probe zeigt nur eine Phase und auch eine hohe Porosität.

In Abbildung 23 sind die Messergebnisse im Vergleich zu Referenzmessungen dargestellt, die wie bereits im Abschnitt 2.2 beschrieben durchgeführt wurden. Bei der thermischen Leitfähigkeitsmessung wird ein Fehlereinfluss klar erkennbar, nämlich der Einfluss der Strahlungsverluste bei höheren Temperaturen. Der Verlauf der Messkurven beginnt zunächst parallel mit einem annähernd konstanten Offset. Ab 750 K kommt es zu einem Anstieg der CTEM Messwerte, der materialuntypisch ist und auch nicht bei der Referenzmessung beobachtet wird.

Ursachen für die konstante Abweichung nahezu über das gesamte Messintervall können thermische Kontaktwiderstände, Unsicherheiten in den Probendaten (spezifische Wärmekapazität, Geometriefehler) oder eine geringfügige Veränderung der Probe beim Lötvorgang sein. Dies könnte auch die Abweichung der elektrischen Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen erklären. Die Übereinstimmung der Seebeck-Messung ist über den gesamten Temperaturbereich sehr gut. Bei der thermoelektrischen Gütezahl stimmen die aus den Einzelmessungen berechneten  $zT$ -Werte sehr gut mit den Ergebnissen der Harman-Messung überein. Man erkennt einen leichten Anstieg der CTEM Messdaten im Vergleich zur Referenz ab circa 650 K und einen abfallenden letzten Messpunkt. Ursache für den Knick im letzten Messpunkt ist die Überschätzung der thermischen Leitfähigkeit aufgrund von Strahlungsverlusten. Abbildung 22 zeigt, dass sich die Probe durch den Lötvorgang verändert hat und auch die anschließende Wärmebehandlung konnte die Probe nicht vollständig in den Ausgangszustand bringen. Die Eigenschaften haben sich nicht stark verändert, was die gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten zeigt, allerdings sind die Phasenumwandlungen des Materials beim Verlöten eine Erklärung für die geringen Abweichungen.

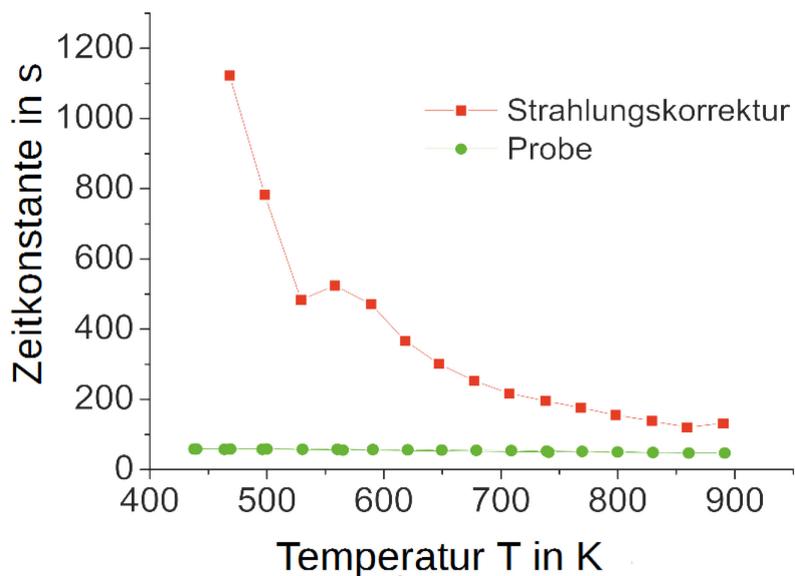


**Abbildung 23:** Messergebnisse einer fest verlöteten  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ -Probe bis 873 K. Die Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit (a) und des Seebeck-Koeffizienten (b) wurden mit solchen aus der HT-S- $\sigma$ -2 Messanlage verglichen [13]. Als Referenz für die thermische Leitfähigkeit (c) wurden Messungen mit einer Netzsch LFA 427 durchgeführt. Aus der Kombination der LFA und HT-S- $\sigma$ -2-Daten ergibt sich die Referenz für die thermoelektrische Gütezahl  $zT$  (d).

Eine Betrachtung der Zeitkonstanten des Wärmeausgleiches in der Probe  $\tau$  und der Zeitkonstanten des Wärmeausgleiches des Probenhalters mit der Umgebung  $\tau_U$  zeigt die Ursache für den Anstieg der Wärmeleitfähigkeitswerte bei hohen Temperaturen, siehe Abbildung 24. Die Zeitkonstante des Strahlungsaustausches nähert sich der Zeitkonstante des Wärmeflusses durch die Probe an, die sich aufgrund der annähernd konstanten thermischen Leitfähigkeit der Probe nur geringfügig ändert. Der Einfluss des Wärmeausgleiches zwischen dem Probenhalter und der Umgebung nimmt stark zu. Der Strahlungsaustausch ist abhängig von der Oberfläche des Körpers  $O$ , dessen Emissionsgrad  $\varepsilon$  und dem Temperaturunterschied zwischen der Temperatur des Körpers  $T$  und der Umgebung  $T_U$ . Hauptsächlich steigt der Wärmeaustausch aufgrund einer Zunahme der Wärmestrahlung  $P$ , die laut dem Stefan-Boltzmann-Gesetz in Näherung für kleine Temperaturunterschiede eine  $T^3$ -proportionale Abhängigkeit von der Temperatur besitzt

$$P = 4O\sigma_{SB}\varepsilon T_U^3(T - T_U). \quad (3.3)$$

Der Fall annähernd gleich großer Zeitkonstanten des Wärmeaustausches in der Probe und des Wärmeaustausches zwischen Probenhalter und Umgebung führt zu einem starken Einfluss des Korrekturterms (Gleichung 2.34) und somit zu einer höheren Messunsicherheit, siehe Abschnitt 2.2.1.3. Die thermische Leitfähigkeit wird mit dem Term  $1 - \frac{\tau}{\tau_U}$  korrigiert. Bei niedrigen Temperaturen beträgt die Korrektur nur 5%, bei der maximalen Temperatur bereits 35%. Die Theorie, auf der die Methode zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit beruht [51, 52], wurde ursprünglich für Messung bei Raumtemperatur unter der Annahme eines adiabatischen Probenhalters aufgestellt. Diese Bedingung ist bei vorhandenen Wärmestrahlungsverlusten nicht mehr gegeben und die exakte Gültigkeit der Gleichungen ist damit ebenfalls nicht mehr gewährleistet, da bei der Fehlerentwicklung nur Terme erster Ordnung berücksichtigt wurden und somit eine Korrektur nur in einem gewissen Maße möglich ist, siehe Abschnitt 2.2.1.3.



**Abbildung 24:** Zeitkonstanten des Wärmeausgleiches in der Probe und des Wärmeausgleiches des Probenhalters mit der Umgebung. Aufgrund der geringen Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der Probe ändert sich deren Zeitkonstante nur minimal. Eine starke Zunahme von Strahlungsverlusten bei hohen Temperaturen bewirkt einen stärkeren Wärmeaustausch des Probenhalters mit der Umgebung und somit nimmt die Zeitkonstante der Strahlungskorrektur mit steigender Temperatur zu.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die verwendeten Methoden und die Messanlage bei geeigneten Kontakten eine vollständige Charakterisierung thermoelektrischer Materialien auch bei höheren Temperaturen mit hoher Genauigkeit ermöglichen. Das Problem bei der thermischen Leitfähigkeitsmessung mit zunehmenden Strahlungsverlusten bei höheren Temperaturen kann, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, durch eine zusätzliche Isolierung aus einem Material mit sehr niedriger thermischer Leitfähigkeit verringert werden.

Ein weiteres Ergebnis dieses Kapitels ist die Entwicklung eines Lötprozesses zur Verbindung des Probenhalters mit einer  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ -Probe und die Beschreibung einer Methode zur Untersuchung der Lötverbindungsqualität mit Hilfe der Analyse des Potentialverlaufs über den Probenhalter durch eine Messung mit einer Potentialsonde. Herausforderungen beim Lötprozess entstehen durch eine nicht gleichmäßige Erwärmung des Probenhalters im Lötöfen, wodurch sich im Lötprozess ein Temperaturgradient im Probenhalter ausbilden kann. Eine exakte Einstellung der optimalen Temperatur an beiden Probenseiten ist sehr schwierig zu kontrollieren. Die Schmelztemperatur der Kupferblöcke liegt mit 1358 K sehr nah an der Temperatur des hier gewählten Hartlötprozesses bei ca. 1300 K.

Eine Überschreitung der Temperatur führt zu einer Beschädigung der Blöcke, siehe Abbildung 25, weshalb eine langsame Steigerung der Löttemperatur ohne Überspringen zwingend erforderlich ist. Eine weitere Problematik ist das Auftreten von hohen thermomechanischen Spannungen im Material durch den Lötprozess und den Temperaturgradienten. Es hat sich gezeigt, dass  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  trotz anschließender Wärmebehandlung sehr spröde ist und leicht auseinanderbrechen kann.



**Abbildung 25: Ein Kupferblock des Probenhalters mit angelöteter  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ -Probe nach einem misslungenen Lötvorgang. Durch eine zu hohe Temperatur während des Lötvorganges ist es zu einer Veränderung des Blockes gekommen. Die Probe ist aufgrund hoher innerer Spannungen gebrochen.**

## 4 Kontaktentwicklung

Die Kontaktentwicklung ist, neben der Entwicklung hoch effektiver Materialien, ein sehr wichtiger Baustein bei der Realisierung thermoelektrischer Anwendungen. Die in thermoelektrischen Modulen vorhandenen Kontakte haben direkten Einfluss auf deren Gütezahl und somit auf deren Wirkungsgrad [66]

$$zT_{\text{modul}} = zT_{\text{mat}} \frac{1}{1+r} \quad (4.1)$$

Der relative Kontaktwiderstand  $r$  ergibt sich aus  $r = R_K/R_S$ , mit dem Kontaktwiderstand  $R_K$  und dem Widerstand der Modulschenkel  $R_S$ . Auch werden zur Charakterisierung der Materialeigenschaften niedrige Kontaktwiderstände in den Messsystemen vorausgesetzt. Sowohl die Kontaktierung in Messsystemen als auch die Kontakte in thermoelektrischen Modulen können entweder als feste oder als lösbare Kontakte realisiert sein. Feste Kontakte können Löt- und Schweißverbindungen oder auch mit Sinterverfahren hergestellte Schichten sein. Lösbar sind Druckkontakte [43] oder Kontakte mit flüssigen Materialien, siehe zum Beispiel Galinstan in Abschnitt 4.3.1. Auch Materialien mit einem niedrigen Schmelzpunkt, der oberhalb von Raumtemperatur liegt, können als lösbare Kontakt angesehen werden, wenn diese mit einem einfachen Verfahren (zum Beispiel Erwärmung auf einer Heizplatte) gelöst werden können.

In dieser Arbeit lag der Fokus auf lösbaeren Kontakten, da diese einige Vorteile gegenüber festen Verbindungen haben können. Das spezielle Ziel war die Entwicklung von Kontakten, die eine Materialcharakterisierung bei hohen Temperaturen mit dem CTEM Messsystem ermöglichen. Ein auf Gallium basierendes Flüssigmetall mit der Zusammensetzung  $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$  wird dort als Lot eingesetzt, um die Materialprobe mit dem Probenhalter zu kontaktieren. Das verwendete Lot zeichnet sich durch eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit aus, wodurch ein niedriger Kontaktwiderstand erreicht werden kann. Der niedrige Schmelzpunkt von 292 K ermöglicht eine einfache Auftragung des flüssigen Lotes und somit eine einfache Montage des Probenhalters. Als maximaler Temperaturbereich der Messanlage sind 873 K angestrebt, die problemlos mit dem Lot möglich sein sollten, da der Siedepunkt bei 1573 K liegt. Es ist mit vielen Metallen chemisch kompatibel außer mit Aluminium und auch bei Kupfer sind Oberflächenreaktionen möglich [57, 74].

Die Erkenntnisse aus den Studien der Verträglichkeit des Lotes mit thermoelektrischen Materialien und auch Beschichtungsmaterialien sind auch für viele andere Anwendungen hilfreich.

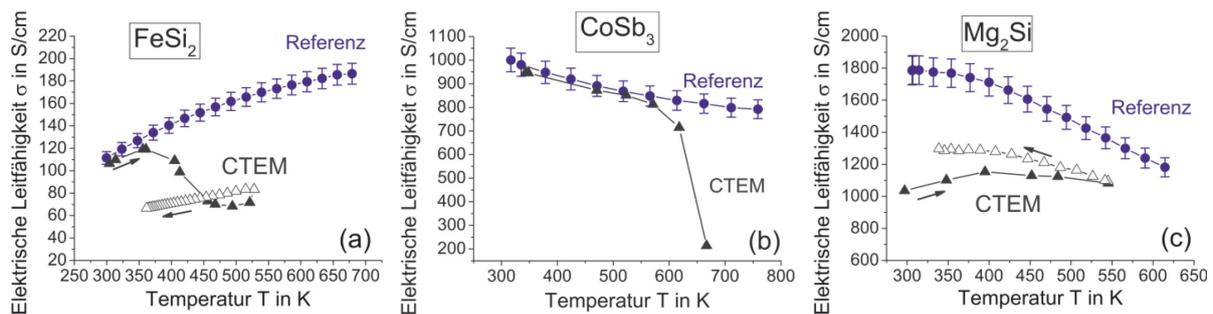
Am Anfang dieses Kapitels stehen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten thermoelektrischer Materialien mit dem Lot. Untersucht wird das Verhalten des Kontaktwiderstandes durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit dem CTEM Messsystem. Aus den Messungen wird deutlich, dass Schutzschichten für Messungen im höheren Temperaturbereich erforderlich sind. Es folgt eine Beschreibung der verwendeten Beschichtungsverfahren mit denen Schutzschichten auf die thermoelektrischen Materialien aufgebracht worden sind.

Mit in der Literatur beschriebenen Erkenntnissen wurde eine Auswahl an möglichen Beschichtungsmaterialien getroffen. Das Reaktionsverhalten dieser Materialien mit dem Lot während einer Wärmebehandlung wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiven Röntgenspektroskopie analysiert.

Abschließend wurden thermoelektrische Materialien mit verschiedenen Verfahren beschichtet und in der CTEM gemessen.

## 4.1 Charakterisierung thermoelektrischer Materialien mit flüssigem Lotkontakt

Bei den durchgeführten Experimenten zur Messung der thermoelektrischen Materialien bei höheren Temperaturen hat sich gezeigt, dass die Kontaktierung mit dem Lot je nach Probenmaterial nicht hochtemperaturstabil ist, siehe Abbildung 26. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit einem 2-Punkt-Verfahren eignet sich sehr gut, um eine Veränderung am Lotkontakt zu beobachten, da sie sehr sensitiv gegenüber Änderungen des Kontaktwiderstandes ist. Eine Veränderung des Kontaktes durch eine Reaktion des Lotes mit dem Probenmaterial, mit dem Probenhalter oder einer Veränderung des Lotes führt zu einer fehlerhaften Messung der Materialgrößen.



**Abbildung 26: Temperaturabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit an thermoelektrischen Materialien ohne Schutzschicht, kontaktiert mit Galinstan®. (a) Messung einer  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ -Probe, (b) einer  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe und (c) einer  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Probe.**

Die drei Beispiele in Abbildung 26 zeigen, wie unterschiedlich eine Reaktion des Galinstan®-Lotes je nach Probenmaterial sein kann. Bei  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  stimmen die Messwerte zu Beginn der Messung bei Raumtemperatur genau mit den Referenzwerten überein.

Knapp über 350 K kommt es zu einem starken Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bedingt durch einen Anstieg des elektrischen Kontaktwiderstandes. Nach einer offensichtlichen Reaktion ist der Kontaktwiderstand bei der Abkühlmessung (offene Symbole) annähernd konstant. Seine maximale Effektivität erreicht  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  zwischen 600 K und 900 K.

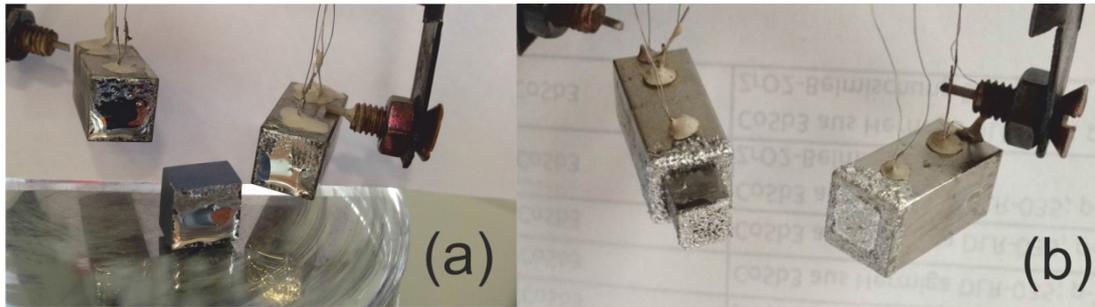
Dies liegt deutlich oberhalb der Temperatur, bei der eine Reaktion des Lotes mit der Probe stattfindet, weshalb eine Schutzschicht erforderlich ist.

Auch bei  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  stimmen die Messergebnisse zu Beginn der Messung mit denen der Referenzmessung überein. Eine Reaktion des Lotes mit der Probe findet im Vergleich zu  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  bei deutlich höheren Temperaturen statt. Oberhalb von 550 K kommt es auch bei  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  zu einer starken Verschlechterung des Kontaktwiderstandes und somit zu einem starken Abfall der mit einer 2-Punkt-Methode gemessenen elektrischen Leitfähigkeit. Da der Einsatzbereich von  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Verbindungen, also auch seine maximale Effektivität erst oberhalb von 550 K beginnt, wird auch für dieses Material eine Schutzschicht benötigt.

Ein anderes Verhalten zeigt sich bei  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ . Die Messwerte weichen schon bei Raumtemperatur deutlich von den Referenzwerten ab. Es bildet sich schon ohne Temperatureinfluss eine schlecht leitende Schicht, die einen hohen Kontaktwiderstand bewirkt. Der Kontaktwiderstand verbessert sich leicht während des Temperaturzyklus, allerdings liegen die Messwerte auch bei der Abkühlmessung noch deutlich unterhalb der Referenzwerte. Dies zeigt, dass selbst bei Raumtemperatur mit einer Galinstan®-Kontaktierung keine korrekte Bestimmung der Messgrößen für  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$  in der CTEM möglich ist.

In der Literatur wird über eine verschlechterte Benetzung eines InGa-Lotes auf  $\text{Mg}_2\text{Si}$  aufgrund der Bildung von MgO auf der Oberfläche berichtet [75]. Es kann vermutet werden, dass dies auch bei dem verwendeten GalInSn-Lot die Ursache für den hohen Kontaktwiderstand ist. Es zeigte sich bei Auslagerungsexperimenten des Lotes auf einer  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Oberfläche bei Raumtemperatur und an Atmosphäre nach wenigen Tagen eine Veränderung des Lotes.

Um eine Reaktion des Lotes mit dem Material zu verhindern, wird bei allen getesteten Materialien eine Schutzschicht auf der Probe benötigt, die einen direkten Kontakt des Lotes mit der Probe verhindert. In Abbildung 27 sind der Probenhalter und eine  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe mit nicht reagiertem Lot (a) und nach einer Messung mit reagiertem Lot (b) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Veränderung des Lotes von einem flüssigen Zustand in einen festen Zustand mit körniger Struktur. Die körnige Struktur verursacht einen hohen Kontaktwiderstand zwischen den Blöcken und der Probe, was zu einem verfälschenden Abfall der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit führt.



**Abbildung 27: Vergleich des Galinstan®-Lotes und des Probenhalters (a) vor und (b) nach einer Reaktion mit einer  $\text{CoSb}_3$ -Probe und dem Probenhalter bei hohen Temperaturen. Aus dem ursprünglich flüssigen Lot hat sich eine feste und poröse Schicht zwischen den Blöcken des Probenhalters und der Probe gebildet.**

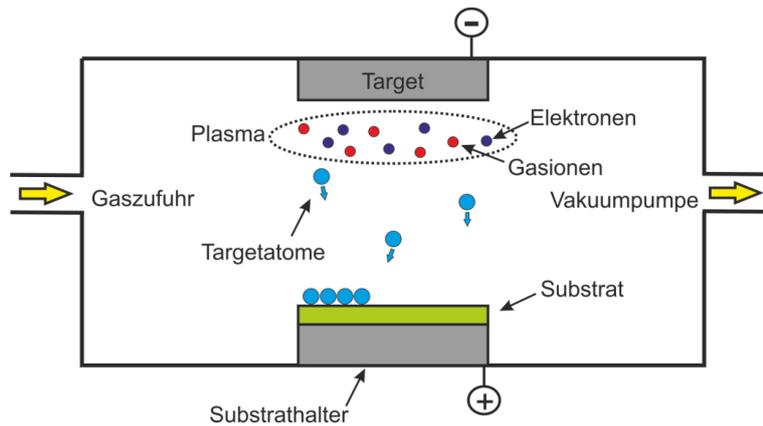
## **4.2 Typische Verfahren der Schichtentwicklung bei thermoelektrischen Materialien**

Um eine Schutzschicht auf ein Material aufzubringen, können verschiedene Methoden angewendet werden. Eine Gruppierung der Beschichtungsverfahren kann durch den Aggregatzustand (gasförmig, flüssig, fest) des Beschichtungsmaterials vor dem Beschichtungsprozess erfolgen [76].

In diesem Abschnitt werden drei Methoden genauer beschrieben, mit denen Beschichtungsexperimente durchgeführt worden sind: Die physikalische Gasphasenabscheidung ist eine Methode, bei der das schichtaufbauende Medium gasförmig vorliegt, bei der Galvanik ist es in einer Flüssigkeit gelöst und beim Direktsinterverfahren liegt es als Feststoff vor.

### **4.2.1 Physikalische Gasphasenabscheidung**

Die physikalische Gasphasenabscheidung ist ein Abscheidungsprozess auf atomarer Ebene. Es können dünne Schichten mit Dicken von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern abgeschieden werden. Typische Abscheidungsraten liegen zwischen 1 bis 10 Nanometer pro Sekunde. Dabei kann es sich um reine Elemente, Legierungen oder auch Verbindungen handeln, die auf das Substrat aufgebracht werden. Das abzuscheidende Material kann in flüssiger Form oder als Festkörper vorliegen und wird als Target bezeichnet. Bei der Gasphasenabscheidung wird das Target-Material verdampft und im Vakuum, in einem Plasma oder einer Gasatmosphäre zum Substrat transportiert. Zur Verdampfung des Materials werden unterschiedlichste Methoden verwendet, zu den bekanntesten zählen Sputtern, Elektronenstrahlverdampfen, Lichtbogenverdampfen oder thermisches Verdampfen. In diesem Abschnitt werden Informationen aus [77-79] zusammengetragen.



**Abbildung 28: Schematische Darstellung einer Sputterkammer. Aus dem Target werden Atome gelöst, die sich auf dem Substrat ablagern.**

Die hier verwendete Anlage nutzt das Sputterverfahren, welches sich durch einige Vorteile auszeichnet, wie zum Beispiel die Vielfältigkeit der Materialien, die Homogenität der Schichten, die Schichthaftung oder auch die hohe Abscheidungsrate. Sputterquellen werden in Ionenstrahlsputter- oder Glimmentladungsquellen unterteilt. Zu den Glimmentladungsquellen zählen Dioden, Trioden und die in der eingesetzten Anlage verwendeten Magnetrons. Beim Sputtern schlagen die Gasionen des Plasmas die Beschichtungsatome aus dem Target. Beim Magnetronspütern liegt an dem Target ein magnetisches Feld parallel zu seiner Oberfläche an. Ein zusätzliches elektrisches Feld bewirkt eine Bewegung der Sekundärelektronen in einem geschlossenen Kreislauf vor der Targetoberfläche. Entlang dieser Kreisbahn wird das Material aus dem Target gelöst, erkennbar an den Vertiefungen in einem bereits verwendeten Target, siehe Abbildung 29. Die somit erreichte höhere Ionendichte im Plasma erhöht die Materialablösung aus dem Target und dadurch auch die Abscheidungsrate auf dem Substrat.



**Abbildung 29: Gebrauchtes Target für das Magnetronspütern. Erkennbar sind die kreisförmigen Vertiefungen der Materialauslösung aufgrund der Elektronenbewegung oberhalb der Oberfläche.**

## **4.2.2 Galvanische Beschichtung**

Bei der galvanischen Beschichtung liegt das Beschichtungsmaterial in Form von Ionen in einer Lösung vor, dem Elektrolyt. Eine elektrische Spannung bewirkt eine Bewegung der Ionen im Elektrolyt. Die negativen Anionen werden zur positiven Elektrode, der Anode, transportiert. Positiv geladene Metallionen werden zu der negativen Elektrode, der Kathode, transportiert.

Die Metallionen werden an der Kathode reduziert, was zu einer Schichtbildung führt. An der Anode findet ein Oxidationsprozess statt, es treten Elektronen aus der Lösung aus. Zur Durchführung einer galvanischen Beschichtung wird eine Probe in eine Elektrolytlösung gegeben und eine negative Spannung an der Probe angelegt. Als Anode kann zum Beispiel ein Stab aus Graphit dienen, an dem die positive Spannung angelegt wird.

## **4.2.3 Kombiniertes Direktsinterverfahren**

Beim kombinierten Direktsinterverfahren wird die Schutzschicht in Form einer Folie direkt bei der Probenherstellung mit einem Spark-Plasma-Sinterverfahren aufgebracht. Beim Direktsinterverfahren wird das pulverförmige Ausgangsmaterial zur Probenherstellung in einer Graphitform unter Druck versintert. Zum Aufheizen des Pulvers wird ein hoher Gleichstrom durch die Form und die Probe geleitet, der durch Joulesche Wärme das Probenmaterial erwärmt. Um die Schutzschicht beim Sintervorgang mit aufzubringen, werden zwei 100 µm dicke Folien aus dem Schutzschichtmaterial oberhalb und unterhalb des Pulvers platziert. Diese Folien verbinden sich beim Sinterprozess des Pulvers mit der Probe [72, 80].

## 4.3 Untersuchung von Diffusionsbarrieren für unterschiedliche thermoelektrische Materialien

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Chrom, Nickel, Titan und Wolfram mit dem verwendeten Galinstan® Lot durchgeführt. Ziel ist es, ein Material zu finden, welches als Diffusionsbarriere zwischen der thermoelektrischen Probe und dem Lot verwendet werden kann, um eine Reaktion zwischen den Materialien zu verhindern. Abschnitt 4.3.1 zeigt Auslagerungsversuche der Beschichtungsmaterialien in direktem Kontakt mit dem Lot bei 773 K in einem Vakuumofen sowie die anschließende Untersuchung in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit zusätzlicher energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zur Elementanalyse. Vor dem Einbetten der Proben für die REM-Untersuchung wurden flüssige Anhaftungen des Lotes mit Ethanol entfernt.

Werden bei den Untersuchungen trotzdem Bestandteile des Lotes gefunden, so handelt es sich um feste Reaktionsprodukte. In Abschnitt 4.3.2 werden Ergebnisse von beschichteten  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$  und  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Proben gezeigt.

### 4.3.1 Beständigkeit des Beschichtungsmaterials gegenüber dem Lot

Um ein passendes Material für eine Schutzschicht zu finden, wurden Temperversuche mit den gewählten Beschichtungsmaterialien in Kontakt mit dem Lot durchgeführt. In der Literatur werden Nickel, Molybdän, Niob und Wolfram als Beschichtungen für Materialien beschrieben, die eine schlechte Benetzung mit dem Galinstan®-Lot zeigen [57]. In [56] ist allerdings beschrieben, dass Molybdän unterschiedliche Reaktionsprodukte mit reinem Gallium bildet. Des Weiteren wurden Titan aufgrund seiner Eignung als Beschichtungsmaterial für  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  [81] und Chrom aufgrund der Verwendung als Schutzschicht für die Blöcke des Probenhalters getestet. Mit der Auslagerung des Materials mit dem Lot bei einer Temperatur von 773 K für 24 Stunden in einem Vakuumofen soll gezeigt werden, ob eine Reaktion stattfindet. Abbildung 30 zeigt die Beschichtungsmaterialien in einem Keramikschieffchen nach dem Temperversuch. Außer bei Wolfram sind bei allen Proben Veränderungen der Probe oder des Lotes sichtbar. Das Lot an der Chrom-Probe zeigt eine körnige Struktur.

Bei Nickel ist das Lot auf der rechten Seite deutlich eingefallen und zeigt nicht mehr die typische Tropfenbildung aufgrund der hohen Oberflächenspannung. Dieses Verhalten des Lotes ist auch bei Titan sichtbar, zusätzlich dazu kommt es zu einer roten Verfärbung von Lot und Probe.

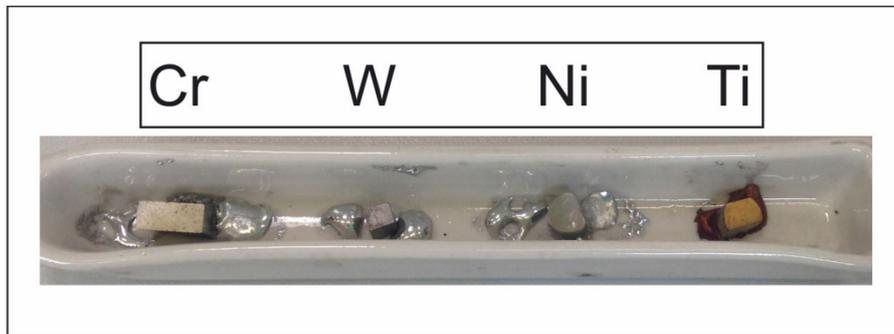


Abbildung 30: Aufnahme der Beschichtungsmaterialien nach einem Temperversuch für 24 Stunden bei 773 K.

#### 4.3.1.1 Chrom

In Abbildung 31 ist die REM Aufnahme der getemperten Chrom-Probe dargestellt. Im oberen Bereich der Aufnahme, am Probenrand, sind poröse Strukturen sichtbar. Die schwarzen Bereiche am oberen Bildrand zeigen das Einbettmittel, mit dem die Proben für das REM vorbereitet wurden. Die homogene Struktur im unteren Bildbereich zeigt das reine Chrom.

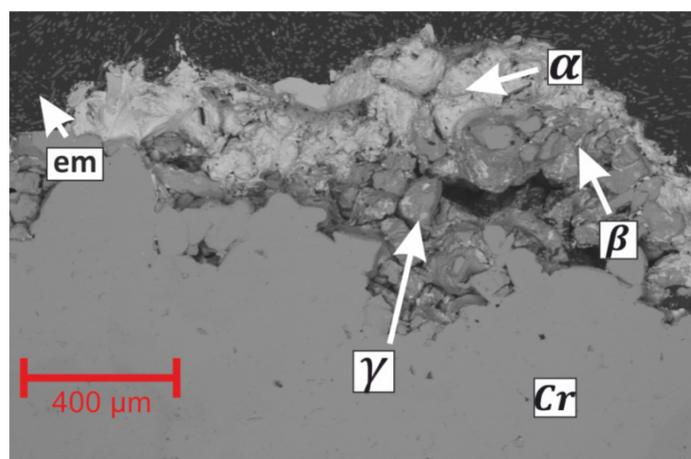


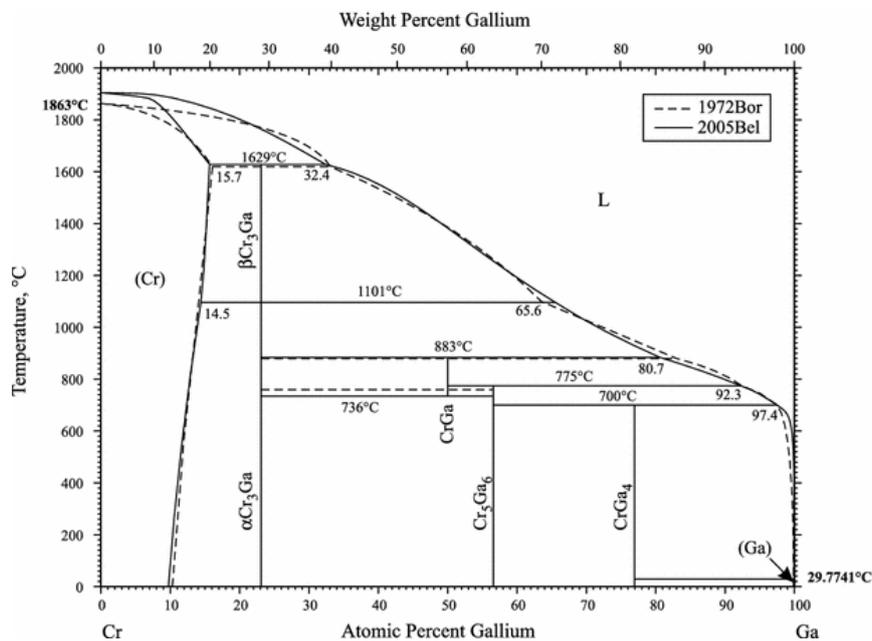
Abbildung 31: REM-Aufnahme der im Kontakt mit Galinstan® getemperten Chrom-Probe (24 h @ 773 K). Poröse Strukturen sind am Rand der Probe erkennbar. Das Einbettmittel ist mit em bezeichnet. Es sind Phasen mit unterschiedlicher Grautönung  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sichtbar, deren Zusammensetzung mittels EDX-Punktanalyse untersucht und in Tabelle 5 dargestellt ist.

Die porösen Anhaftungen zeigen unterschiedliche Helligkeiten, was sich im Anteil des Chroms widerspiegelt, siehe Ergebnisse der EDX-Analyse in Tabelle 5.

**Tabelle 5: EDX-Analyse der mit Lot im Vakuumofen ausgelagerten Chrom-Probe. Eine EDX-Punktanalyse wurde an Stellen mit unterschiedlicher Grautönung durchgeführt und die verschiedenen gefundenen Zusammensetzungen mit  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bezeichnet.**

Zusammensetzung in at. %	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Cr	9	84	69
Ga	70	12	26
In	13	2	3
Sn	8	2	2

Je dunkler die Schicht, desto höher ist der Chrom-Anteil. Erwartungsgemäß nimmt der Anteil des Lotes mit zunehmender Eindringtiefe ab. In [56] ist die Löslichkeit von Chrom in Gallium bei Temperaturen oberhalb von 873 K erwähnt. Allerdings ist es bei 673 K stabil, da keine Löslichkeit von Chrom in Gallium und keine Diffusion von Gallium ins Chrom gefunden wurde, siehe Phasendiagramm in Abbildung 32.



**Abbildung 32: Phasendiagramm Gallium-Chrom<sup>2</sup>.**

<sup>2</sup> 82. Okamoto, H., *Cr-Ga (Chromium-Gallium)*. J. Phase Equilib., 2007. **28**(3): p. 301-301. "Cr-Ga phase diagram". With permission of Springer, Lizenznummer: 3893100038908 – Copyright Clearance Center.

#### 4.3.1.2 Wolfram

Die REM-Aufnahme der getemperten Wolfram-Probe in Abbildung 33 zeigt, dass keine Reaktion zwischen dem Lot und Wolfram stattgefunden hat. Am Rand der Probe konnte nirgends eine Reaktionsschicht gefunden werden. Das Phasendiagramm bestätigt dieses Ergebnis, bis zu einer Temperatur von 2510 K liegen Gallium in flüssiger Form und Wolfram in fester Form vor. Bei dieser Temperatur zeigt das Phasendiagramm eine horizontale Linie, darüber wird Gallium gasförmig und Wolfram liegt immer noch als Festkörper vor.

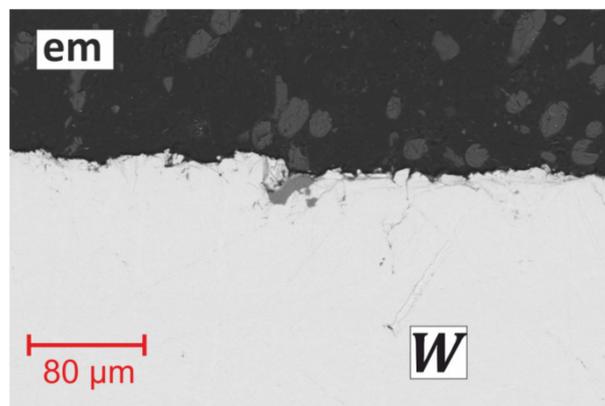


Abbildung 33: REM-Aufnahme der im Kontakt mit Galinstan® getemperten Wolfram-Probe. Es ist keine Schicht aufgrund einer Reaktion des Lotes mit der Probe sichtbar. Das Einbettmittel ist mit *em* bezeichnet.

#### 4.3.1.3 Nickel

In Abbildung 34 ist die REM-Aufnahme der getemperten Nickel-Probe dargestellt. Die mit  $\gamma$  bezeichnete Phase zeigt eine Anhaftung von reinem Lot. Dieser Rest ist am Rand der Probe in einer Pore verblieben, die durch das Abschleifen der Probe vor der Aufnahme freigelegt wurde. Am unteren Rand der Probe befindet sich reines Nickel, also die ursprüngliche Probe. Zwischen dem Einbettmittel und dem reinen Nickel hat sich eine Schicht mit einer Breite von 150  $\mu\text{m}$  ausgebildet. Die Schicht ist größtenteils homogen mit kleinen helleren Einschlüssen.

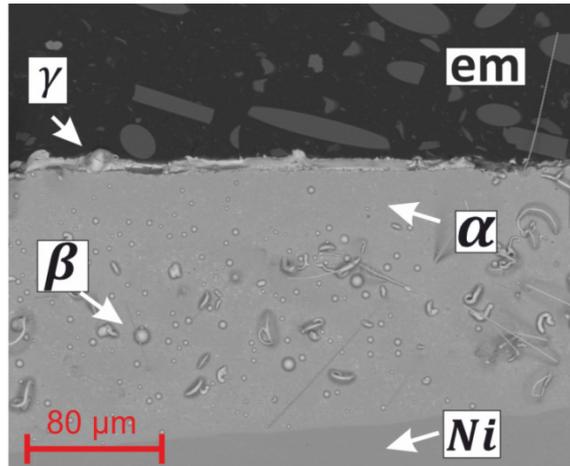


Abbildung 34: REM-Aufnahme der im Kontakt mit Galinstan getemperten Nickel-Probe. Eine breite Reaktionsschicht ist sichtbar. Die Kugel am oberen linken Bildrand zeigt einen Rest des Lotes. Die Zusammensetzung der Analysepositionen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  ist in Tabelle 6 dargestellt. Das Einbettmittel ist mit *em* bezeichnet.

Eine EDX-Analyse, siehe Tabelle 6, zeigt eine Zusammensetzung der Schicht  $\alpha$  aus 65% Gallium und 35% Nickel, jedoch keine Spuren von Indium oder Zinn. Im Ga-Ni Phasendiagramm, siehe Abbildung 35, findet sich bei dem Verhältnis das  $\text{Ga}_7\text{Ni}_3$ - $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ -Zweiphasen-gebiet, das unterhalb 642 K besteht.

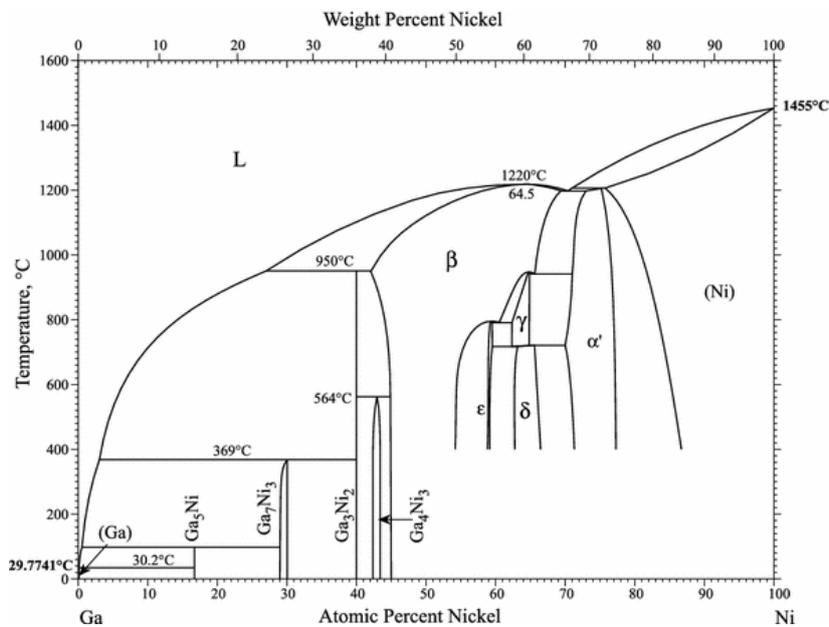
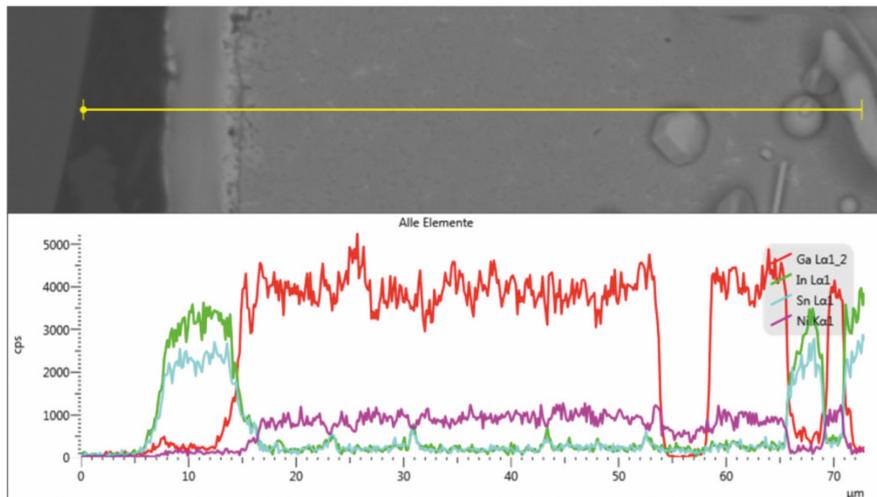


Abbildung 35: Phasendiagramm Gallium-Nickel.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> 83. Okamoto, H., *Ga-Ni (Gallium-Nickel)*. J. Phase Equilib., 2010. **31**(6): p. 575-576. "Ga-Ni phase diagram". With permission of Springer, Lizenznummer: 3893091272574– Copyright Clearance Center.<sup>3</sup>

Dies ergibt die Erklärung für die Volumenabnahme des Lotes, die in Abbildung 30 beobachtet werden konnte. Das Gallium des Lotes diffundiert in das Nickel, wobei Indium und Zinn in Einschlüssen oder als Rest am Rand verbleiben, was sehr deutlich im Linienscan in Abbildung 36 sichtbar ist. Die Mehrphasigkeit der Schicht  $\alpha$  wird in der Aufnahme schlecht deutlich, bei genauer Betrachtung lassen sich allerdings kleine und etwas hellere Bereiche finden.



**Abbildung 36:** Linienscan durch die Reaktionsschicht einer mit dem Lot bei 773 K ausgelagerten Nickel Probe.

Für die Einschlüsse  $\beta$  ergab sich eine Zusammensetzung von circa 50% Indium, 25% Gallium, 20% Zinn und 5% Nickel (in at.%). Es ist aufgrund der endlichen Auflösung der Punktanalyse des EDX von circa 1  $\mu\text{m}$  und der kleinen Einschlüsse nicht auszuschließen, dass auch ein Teil der Schicht  $\alpha$  mit in die Analyse eingeht. Es wird jedoch deutlich, dass die Einschlüsse eine von der homogenen Schicht abweichende Zusammensetzung haben. Es sind alle Komponenten des Lotes vorhanden, und anders als im reinen Lot ( $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ ) überwiegt hier der Indium Anteil.

**Tabelle 6:** EDX-Analyse der mit Lot im Vakuumofen ausgelagerten Nickel-Probe.

Zusammensetzung in at. %	$\alpha$	$\beta$
Ni	35	5
Ga	65	25
In	0	50
Sn	0	20

#### 4.3.1.4 Titan

Am Rand der Titan-Probe hat sich eine mehrphasige Schicht mit Bereichen unterschiedlicher Graustufen gebildet, siehe Abbildung 37.

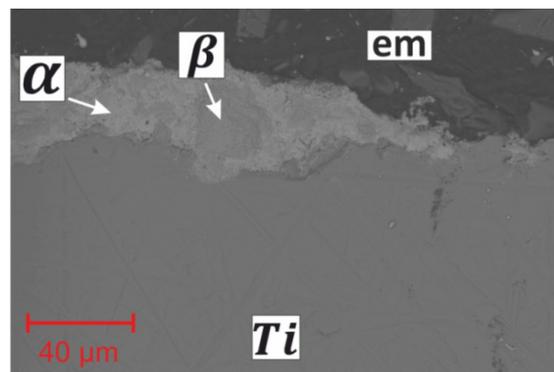


Abbildung 37: REM-Aufnahme der im Kontakt mit Galinstan getemperten Titan Probe. Eine Schicht mit unterschiedlichen Graustufen hat sich am Rand der Probe gebildet. Die Zusammensetzung der Bereiche  $\alpha$  und  $\beta$  ist in Tabelle 7 dargestellt. Das Einbettmittel ist mit *em* bezeichnet.

Eine EDX-Analyse zeigt für das hellere mit  $\alpha$  bezeichnete Gebiet Gallium und Titan als Hauptbestandteile, siehe Tabelle 7. Indium und Zinn sind nur minimal vorhanden.

Tabelle 7: EDX Analyse der mit Lot im Vakuumofen ausgelagerten Titan Probe.

Zusammensetzung in at. %	$\alpha$	$\beta$
Ti	25	12
Ga	73	72
In	1	9
Sn	1	7

Diese hier als  $\alpha$  bezeichnete Phase kann auch im Ga-Ti Phasendiagramm als  $\text{Ga}_3\text{Ti}$  gefunden werden, siehe Abbildung 38. Eine Löslichkeit von Titan in Gallium beim Überschreiten von 723 K wurde auch bereits in [84] gefunden. Das dunklere mit  $\beta$  bezeichnete Gebiet enthält ungefähr den gleichen Gallium-Anteil wie die  $\alpha$  Phase, allerdings ist der Titan-Anteil deutlich geringer und auch Indium sowie Zinn haben noch einen nennenswerten Anteil.

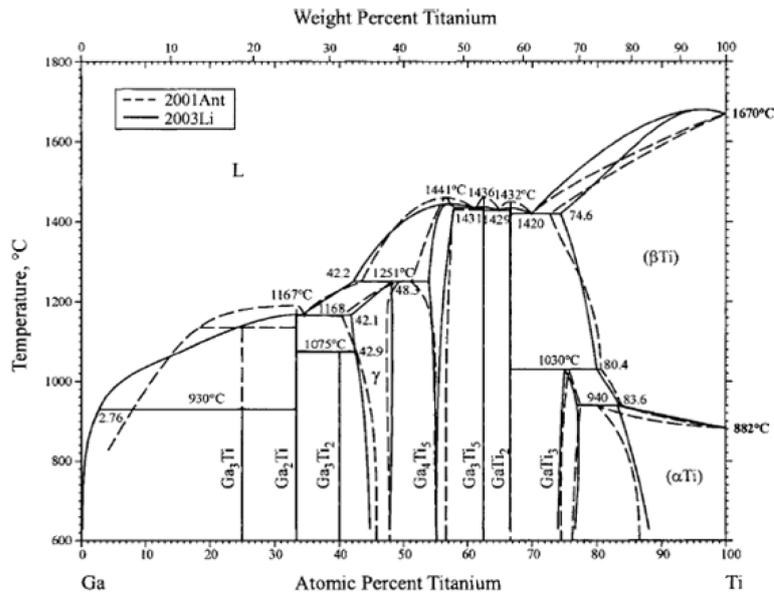


Abbildung 38: Phasendiagramm Gallium-Titan.<sup>4</sup>

Die EDX-Analysen der Reaktionsschichten zeigen, dass im Wesentlichen Gallium für eine Reaktion des Lotes mit den Materialien verantwortlich ist. Gallium ist in der Literatur bekannt für seine hohe Tendenz zur Reaktion mit und dem Auflösen der meisten Metalle [55, 84].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass nur bei Wolfram keine Reaktion mit dem Lot stattfindet. Dieses kann durch Untersuchungen von Wolfram und reinem Gallium [55, 56, 84] gestützt werden, die eine hohe Reaktionsbeständigkeit (keine Veränderung des Metalls und dessen Eigenschaften) und Stabilität von Wolfram bis 1073 K festgestellt haben. Die hohe Beständigkeit resultiert laut [55] aus einer schlechten Bindung des Gallium mit der Oberfläche von Wolfram, wodurch allerdings auch der elektrische Kontaktwiderstand verschlechtert wird. Für Wolfram müssen weitere Parameterstudien durchgeführt werden, um eine gut haftende Schutzschicht entwickeln zu können. Neben den Prozessparametern beim PVD-Prozess ist auch zu untersuchen wie die Vorbehandlung der Probenoberfläche die Schichthaftung beeinflusst.

Ein vielversprechender Kandidat als Zwischenschicht zum Ausgleich bei stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  ist Titan und weitere Untersuchungen müssen dort folgen.

<sup>4</sup> 85. Okamoto, H., *Ga-Ti (Gallium-Titanium)*. J. Phase Equilib. , 2005. **26**(4): p. 398-398.. *Ga-Ti phase diagram*. With permission of Springer, Lizenznummer: 3893081400513 – Copyright Clearance Center.

Bei Chrom wird die Probe stark angegriffen und eine poröse Struktur entsteht. Eine solche Struktur wird sich negativ auf die Messung auswirken, da diese Schicht eine geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit hat. Für Chrom und Gallium wurde eine Reaktionsrate von  $1,7 \mu\text{m/h}$  bei  $673 \text{ K}$  ermittelt [86]. Im Auslagerungsexperiment bei  $773 \text{ K}$  für 24 Stunden zeigt sich bereits eine deutlich höhere Reaktionsrate, die gebildete Schicht in Abbildung 31 hat eine maximale Dicke von  $0,8 \text{ mm}$ . Bei kurzzeitigen Einsatztemperaturen bis  $673 \text{ K}$  wie zum Beispiel für eine Materialcharakterisierung in der CTEM-Messanlage kann Chrom ein geeigneter Kandidat als Schutzschicht sein. Bei höheren Temperaturen steigt die Reaktionsrate allerdings deutlich, wodurch Chrom als Schutzschichtmaterial nicht mehr geeignet ist.

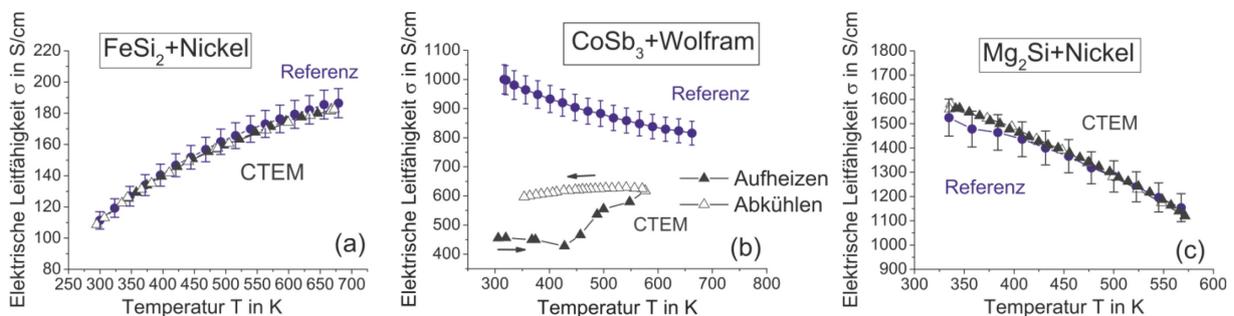
Bei Nickel bildet sich eine homogene und dichte Schicht aus zwei Metallen. Dies lässt vermuten, dass diese Schicht eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit besitzt und deshalb unter Umständen keinen negativen Einfluss auf die Messung hat. In Reaktionsexperimenten mit Nickel und Gallium in [86] wurde  $\text{Ni}_2\text{Ga}_3$  als Reaktionsprodukt gefunden, was mit der aus der EDX-Analyse gefundenen Zusammensetzung in Tabelle 6 übereinstimmt. Auch die festgestellte Reaktionsrate von  $8,75 \mu\text{m/h}$  stimmt mit der in dem Auslagerungsexperiment gefundenen Schicht in Abbildung 34 überein.

Als eine permanente Schutzschicht ist Nickel nicht geeignet. Allerdings könnte sie eingesetzt werden, um eine Probe während der Messung kurzzeitig vor dem Lot zu schützen. Zwei Bedingungen müssen dazu erfüllt sein. Die entstehende Reaktionsschicht muss zum einen eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit besitzen. Des Weiteren muss die Nickelschicht eine ausreichende Dicke haben, um ein Durchdringen des Lotes zum Probenmaterial zu verhindern. Wird die Schutzschicht nicht vollständig von dem Lot durchdrungen, ist ein Schutz der Probe vor dem Material gewährleistet. Dieser Ansatz wird auch für die Entwicklung von Schutzschichten bei Gallium empfohlen [56].

Die in der Literatur beschriebene und in den Auslagerungsexperimenten gefundene Reaktivität mit Titan zeigt sich in der deutlichen Verfärbung des Titans und des Lotes, sowie den mehrphasigen und unregelmäßigen Schichtbildungen in den REM-Aufnahmen. Die entstehende Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Ti}$  ist eine intermetallische Verbindung [87], allerdings sind keine Eigenschaften dieser Verbindung bekannt und somit kann keine Aussage über die Eignung als Schutzschicht getroffen werden.

### 4.3.2 Untersuchungen an beschichteten Materialien

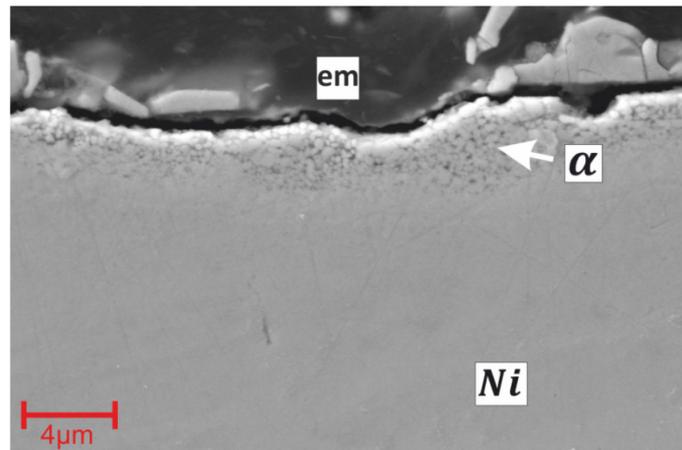
In Abbildung 39 sind die Messergebnisse an unterschiedlich beschichteten thermoelektrischen Materialien dargestellt. Nickel ist aufgrund seiner hohen chemischen Aktivität nicht als Schicht auf  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  geeignet [88]. Nickel kann bei hohen Temperaturen Kobalt substituieren, wodurch die thermoelektrischen Eigenschaften beeinflusst werden [89]. Dies ist bei einer Charakterisierung von thermoelektrischen Materialien in der Regel nicht gewünscht, da die Materialien bereits für ihren Einsatzzweck optimiert wurden und der Herstellungsprozess klar definiert sein muss.



**Abbildung 39: Temperaturabhängige Messung thermoelektrischer Materialien mit Schutzschicht. Die vollen Symbole zeigen die Aufheizmessung und die offenen Symbole die Abkühlmessung. Bild (a) zeigt eine Messung an einer galvanisch vernickelten  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ -Probe, (b) eine mit dem PVD Verfahren beschichtete  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  Probe mit einer Schutzschicht aus Wolfram, (c) eine  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Probe mit einer Nickel-Schutzschicht, aufgebracht mit dem Direktsinterverfahren. In (a) und (c) stimmen die Aufheiz- und die Abkühlmessung sehr gut überein.**

Teilbild (a) zeigt die Messung an galvanisch vernickeltem  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ . Die Kurven der Aufheiz- und der Abkühlmessung stimmen gut überein und entsprechen über die gesamte Temperatur der Referenz. Dies bedeutet, dass die Schutzschicht keinen zusätzlichen Kontaktwiderstand bewirkt, also gut leitend ist und sich der Kontaktwiderstand nicht während der Messung ändert. Die erreichte maximale Temperatur von 700 K liegt deutlich über der Messung einer Probe ohne Schutzschicht, siehe Abbildung 26. Die Experimente zur Verträglichkeit des Lotes mit Nickel im vorherigen Kapitel haben gezeigt, dass eine Reaktion des Lotes mit Nickel stattfindet. Die These, dass die gebildete Reaktionsschicht aus Gallium und Nickel gut leitend ist und die Messung nicht beeinflusst, kann mit dieser Messung bestätigt werden.

Eine Veränderung der Kontaktschicht infolge einer Reaktion mit dem Lot muss keine Verschlechterung des Kontaktwiderstandes bedeuten. Für die Dauer der Messung ist Nickel ein geeignetes Schutzschichtmaterial, solange die Schutzschicht nicht vollständig reagiert ist und keine Barriere zwischen Lot und Probe mehr darstellt, siehe Abschnitt 4.3.1. In Abbildung 40 ist eine mit Nickel beschichtete  $\text{FeCo}_{0,05}\text{Si}_{1,95}$ -Probe nach einer Messung bis 576 K dargestellt.



**Abbildung 40:** Nickel-Beschichtung einer  $\text{FeCo}_{0,05}\text{Si}_{1,95}$ -Probe nach einer Messung bis 576K. Die gesamte Messdauer betrug 21 Stunden. Eine poröse Schicht  $\alpha$  hat sich am Rand der Probe gebildet, die hauptsächlich Ga enthält, siehe Tabelle 8. Das Einbettmittel ist mit *em* bezeichnet.

Es ist eine Reaktionsschicht  $\alpha$  von circa 5  $\mu\text{m}$  Dicke zu erkennen, deren Zusammensetzung aus der EDX-Analyse in Tabelle 8 zu finden ist.

**Tabelle 8:** EDX-Analyse der Reaktionsschicht einer vernickelten  $\text{FeCo}_{0,05}\text{Si}_{1,95}$ -Probe.

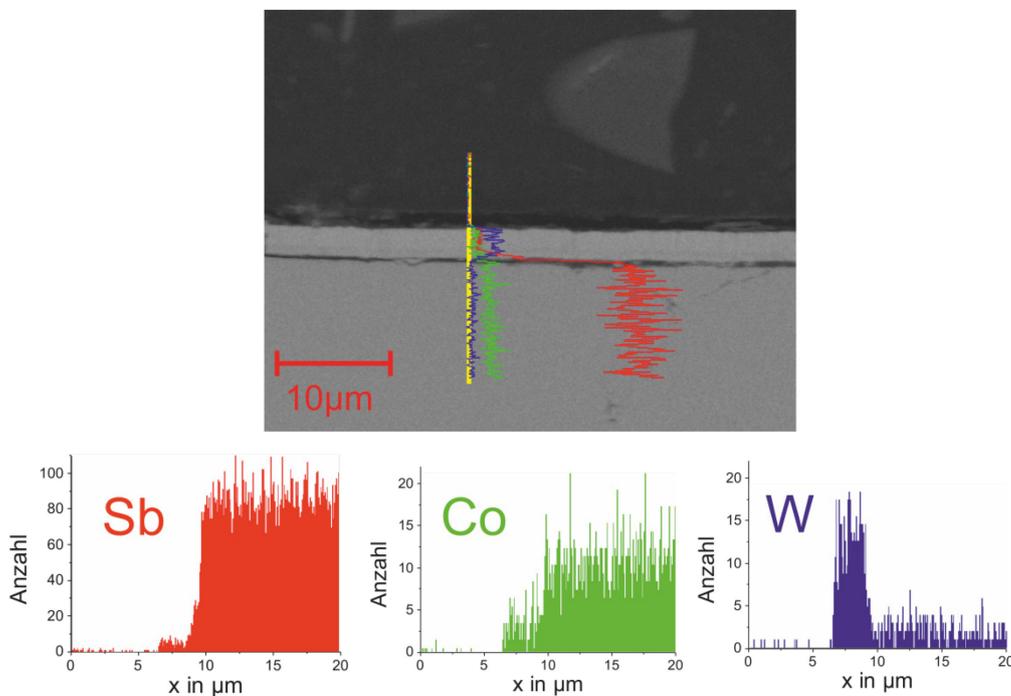
Zusammensetzung in <i>at. %</i>	Schicht $\alpha$
<b>Ni</b>	22,85
<b>Cu</b>	16,54
<b>Ga</b>	58,43
<b>In</b>	1,31
<b>Sn</b>	0,87

Neben den aus dem Lot zu erwartenden Elementen Ga, In und Sn ist auch Kupfer mit einem Anteil von 16,54% zu finden. Das Kupfer ist wahrscheinlich aus den Blöcken des Probenhalters in die Kontaktschicht diffundiert. Eine mögliche Ursache ist eine Beschädigung bzw. Alterung der Chrom-Schutzschicht auf den Blöcken durch die mehrmalige Verwendung der Blöcke.

Eine mit Wolfram beschichtete  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe in Teilbild (b) zeigt ein anderes Verhalten. Die große Abweichung schon zu Beginn der Messung bei Raumtemperatur lässt auf einen hohen Kontaktwiderstand schließen.

Der Temperaturzyklus bewirkt eine Veränderung des Kontaktwiderstandes. Es kommt zu einer sprunghaften Verringerung des Kontaktwiderstandes oberhalb von 450 K, jedoch überwiegt der Einfluss des Kontaktwiderstandes und führt zu einer großen Messunsicherheit.

Auch der Verlauf der Abkühlkurve entspricht nicht dem erwarteten Verhalten des Probenmaterials, die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit sinkender Temperatur ab und nicht zu wie bei der Referenz. Die Schutzschicht wurde mit dem PVD-Verfahren aufgebracht und die Probe ist Abbildung 41 dargestellt.

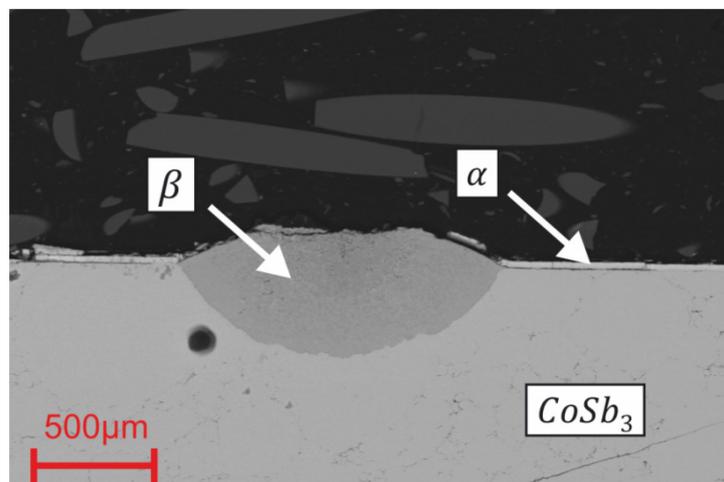


**Abbildung 41**  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe mit Wolfram-Beschichtung. Ein durchgängiger Riss zwischen Beschichtung und Probe ist sichtbar.

Die Ursache für den hohen Kontaktwiderstand ist offensichtlich eine schlechte Schichthftung. Über die gesamte Probe hat sich die Schicht von der Probe gelöst. Der Grund für eine schlechte Schichthftung kann der stark unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient von  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  mit  $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [90] und Wolfram mit  $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [91] bei Raumtemperatur sein. Beim PVD-Prozess kommt es zu einer Erwärmung der Probe und eine Ablösung der Schicht ist beim Abkühlvorgang nach dem Prozess möglich.

Eine Erklärung für den sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in Abbildung 39 (b) liefert die REM-Aufnahme der gemessenen Probe in Abbildung 42. Die hellgraue und homogene Struktur am unteren Rand der Abbildung zeigt die  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe. Phase  $\alpha$  ist die Wolfram-Schutzschicht. Risse in der Schutzschicht haben ein Eindringen des Lotes zur Probe ermöglicht und zu einer Reaktion des Lotes mit der Probe im Bereich  $\beta$  geführt.

Die vorher durchgängig abgelöste Schicht wirkte durch den Riss isolierend, das eingedrungene Lot führte zu einer Verringerung des Kontaktwiderstandes und somit zu einer gesteigerten elektrischen Leitfähigkeit.



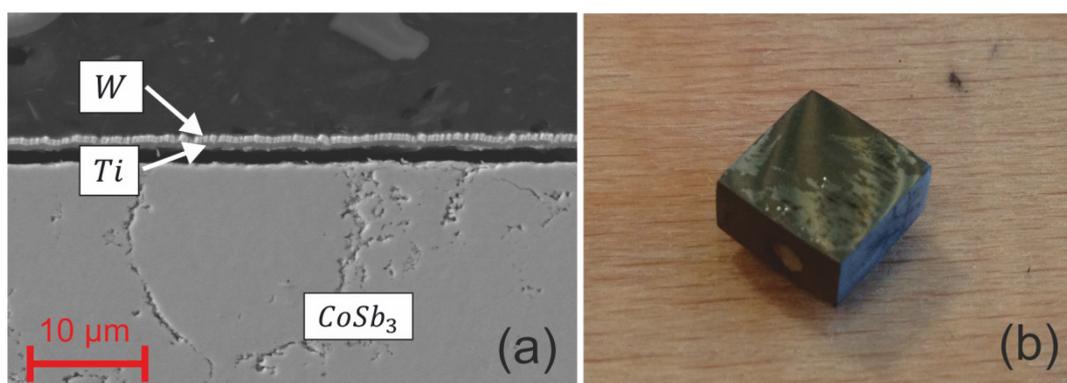
**Abbildung 42:** Gemessene  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe mit Wolfram Beschichtung. Eine Beschädigung der Beschichtung, mit  $\alpha$  bezeichnet, hat das Eindringen des Lotes zur Probe ermöglicht, siehe Bereich  $\beta$ .

Wolfram zeigt im angestrebten Temperaturbereich der Messanlage keinerlei Neigung mit dem Lot zu reagieren und ist deshalb ein bevorzugter Kandidat für eine Schutzschicht, siehe Abschnitt 4.3.1. Aufgrund des deutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist die Entwicklung einer Schutzschicht auf  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  nur durch sehr dünne und somit elastische Schichten möglich, wobei allerdings fraglich ist, ob die Barrierewirkung bei sehr dünnen Schichten noch ausreichend ist.

Bei einer großen Abweichung von thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist eine häufige Methode die Herstellung eines mehrlagigen Schichtsystems. Dabei wird eine Zwischenschicht zwischen Probe und Schutzschicht aufgebracht. Der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt zwischen denen der Probe und der Schutzschicht. In [88] wurden Experimente zum Aufbringen einer Molybdän-Schicht als Elektrode auf  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  durchgeführt.

Ein direktes Aufbringen von Molybdän auf  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  war aufgrund der Zersetzungstemperatur von  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  bei 1147 K nicht möglich. Ein zweistufiger SPS-Prozess zur Schichtaufbringung wurde durchgeführt. Zunächst wurde Titan in Pulverform auf eine Molybdänplatte bei 1253 K gesintert. Dieser Verbund wurde anschließend bei 853 K mit  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Pulver im Drucksinterverfahren verbunden.

Mit diesem Verfahren konnte eine gut leitende Verbindung mit guter Schichthaftung zwischen  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  und Molybdän über eine Titan-Zwischenschicht mit einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$  hergestellt werden. Dies zeigt, dass Titan ein geeigneter Kandidat als Zwischenschichtmaterial bei  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  ist und dieses Vorgehen für andere Beschichtungsmaterialien experimentell untersucht werden sollte. In [81] wurde  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  erfolgreich mit Titan beschichtet und in [92] wird der zusätzliche positive Effekt von Diffusionsschichten auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Modulkontakten an  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Schenkeln diskutiert. Es wurde in dieser Arbeit versucht, diesen Ansatz umzusetzen. Dazu wurde eine  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe mit dem PVD-Verfahren zunächst mit Titan und anschließend mit Wolfram beschichtet, siehe Abbildung 43. Titan und Wolfram haben jeweils eine Dicke von circa 0,5  $\mu\text{m}$ . Es konnte eine feste Verbindung zwischen Titan und Wolfram mit guter Schichthaftung hergestellt werden. Allerdings hat sich die kombinierte Schicht von der Probe abgelöst. Dies kann aufgrund von thermischen Spannungen in den Schichten durch die erhöhten Temperaturen im Beschichtungsprozess und einer schlechten Schichthaftung auftreten. Die Prozessparameter (z.B. Substrattemperatur, Beschichtungsdauer, Abscheidungsrate) müssen noch weiter optimiert werden.



**Abbildung 43: REM Aufnahme einer  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe mit einer kombinierten Schicht aus Titan als Zwischenschicht und Wolfram als Diffusionsbarriere (a). Die Schicht hat sich von der Probe abgelöst (Delamination). In (b) wird die schlechte Schichthaftung deutlich.**

Da keine erfolgreiche Beschichtung für  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  gefunden werden konnte wurde ein anderes Lot (Ga 92%, Sn 8% in wt. %) mit einem Schmelzpunkt von 298 K getestet, siehe Abbildung 44. Abgebildet sind zwei Messungen mit dem GaSn-Lot mit unterschiedlichen Maximaltemperaturen jeweils beim Aufheizen (volle Symbole) und bei Abkühlen (offene Symbole) im Vergleich zu Referenzdaten und einer Messung mit dem GalnSn Lot. Die erste Messung mit GaSn und einer maximalen Temperatur von 675 K zeigt nur eine kleine Veränderung des Kontaktwiderstandes.

Bei der zweiten Messung bis 725 K ist die Änderung deutlich stärker und es kommt zu einer großen Verfälschung der Messergebnisse. Wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben tritt bei der Messung mit GalnSn eine starke Änderung des Kontaktwiderstandes bereits unterhalb von 600 K auf. Mit dem GaSn-Lot liegt die maximale Messtemperatur circa 75 K höher. Allerdings hat  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  seine maximale Effektivität bei Temperaturen oberhalb von 600 K und somit ist zur Charakterisierung des gesamten für  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  relevanten Temperaturbereichs auch mit GaSn die Entwicklung einer Diffusionsschicht notwendig.

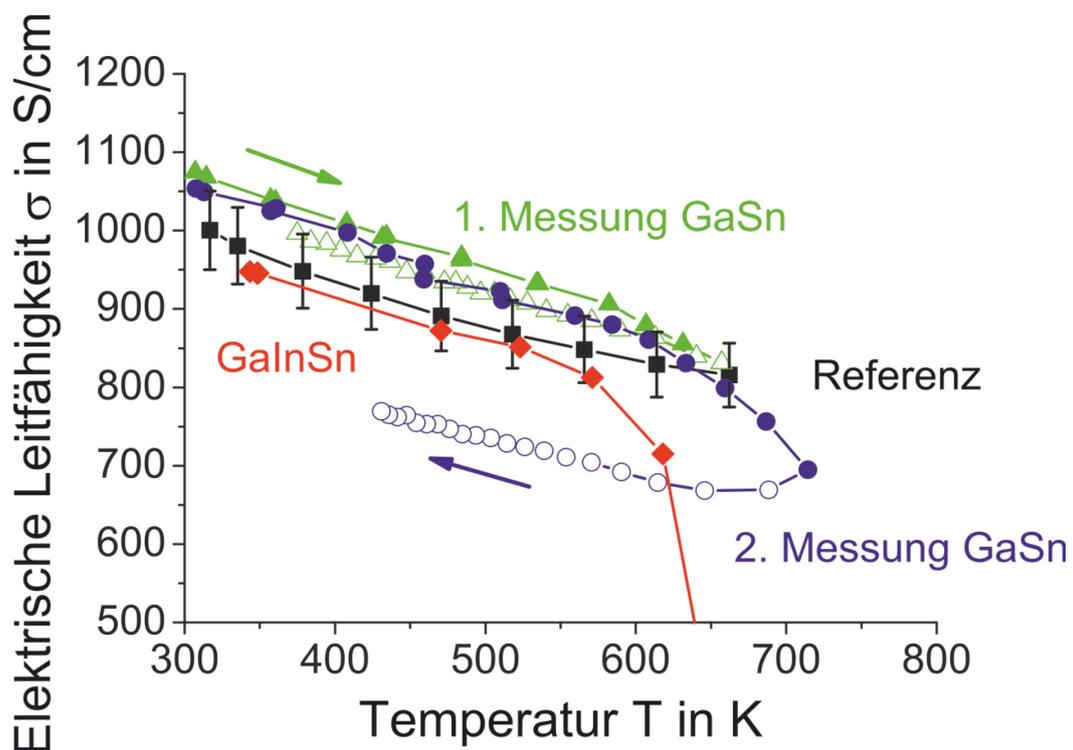
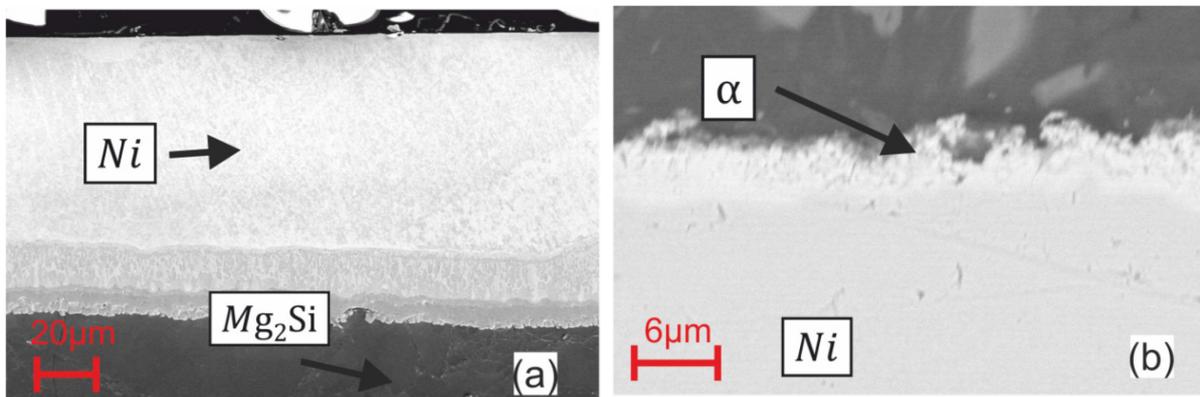


Abbildung 44: Vergleich der Messungen an  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  mit unterschiedlichen Loten (GalnSn in Rot und GaSn in Grün und Blau). Für GalnSn kommt es bereits bei einer Temperatur unterhalb von 600K zu einem starken Abfall der elektrischen Leitfähigkeit. Bei GaSn ist die Änderung bis 675 K sehr gering und erst oberhalb dieser Temperatur kommt es zu einer starken Verschlechterung des Kontakts.

Teilbild (c) der Abbildung 39 zeigt die Messung einer  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Probe mit einer Schutzschicht aus Nickel. Die Messwerte stimmen über den gesamten Temperaturbereich mit der Referenz überein. Außerdem kommt es zu keiner Veränderung des Kontaktwiderstandes während der Messung, was durch die Übereinstimmung von Aufheizmessung und Abkühlmessung gezeigt wird. Mit dem Direktsinterverfahren wurde eine Nicke-Folie direkt im Probenherstellungsprozess aufgebracht. In Abbildung 45 (a) ist eine reine Nickel-Schicht im oberen Bereich und Zwischenschichten nahe der Probe zu erkennen. Die Herstellung dieser Probe und die Schichten werden genauer in [72] beschrieben.

In (b) ist der Rand der Nickel Schicht einer in der CTEM gemessenen  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Probe abgebildet. Die homogene Struktur im unteren Bildbereich zeigt die reine Nickel Schicht. Am oberen Rand der Schicht ist eine poröse Struktur sichtbar, die eine Zusammensetzung von 68,95% Gallium, 30,19% Nickel und 0,85% Indium (in at. %) besitzt. Die Struktur und Zusammensetzung entspricht den Beobachtungen an der gemessenen  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ -Probe in Abbildung 40 und den Auslagerungsexperimenten in Abschnitt 4.3.1.3.



**Abbildung 45:** (a)  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Probe mit einer Nickel Beschichtung im Direktsinterverfahren hergestellt. (b) zeigt eine in der CTEM bis 580K gemessene mit Nickel beschichtete Probe. Eine poröse Struktur am Probenrand ist erkennbar und wird als  $\alpha$  bezeichnet.

Es ist festzuhalten, dass Nickel eine geeignete Schutzschicht für  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$  ist. Der Kontaktwiderstand zwischen Probe und Schutzschicht ist gering und während der Messung konstant. Allerdings ist Nickel kein dauerhafter Schutz aufgrund seiner Bildung einer Reaktionsschicht aus Gallium und Nickel.

Zusammenfassend haben die Versuche gezeigt, dass im Wesentlichen das im Lot enthaltene Gallium mit Proben und Beschichtungsmaterialien reagiert. Trotz der Reaktion von Gallium und Nickel konnten mit Nickel beschichtete  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$ - und  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Proben erfolgreich in der CTEM-Messanlage bei höheren Temperaturen charakterisiert werden. Die sich bildende Reaktionsschicht hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit und beeinflusst deshalb die Messung nicht. Wichtig ist eine ausreichende Dicke der Schutzschicht, damit das Lot während der Messung die Schicht nicht vollständig durchdringen kann, siehe Abschnitt 4.3.1.

Wolfram ist als Schutzschichtmaterial gegenüber Galinstan® gut geeignet, da es keinerlei Reaktionen mit dem Lot zeigt. Die Schichthaftung ist aufgrund des deutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  und Wolfram schlecht und eine direkte Aufbringung der Schutzschicht nicht möglich, eine geeignete Zwischenschicht muss gefunden werden.

## 5 Kontaktwiderstandsmessungen

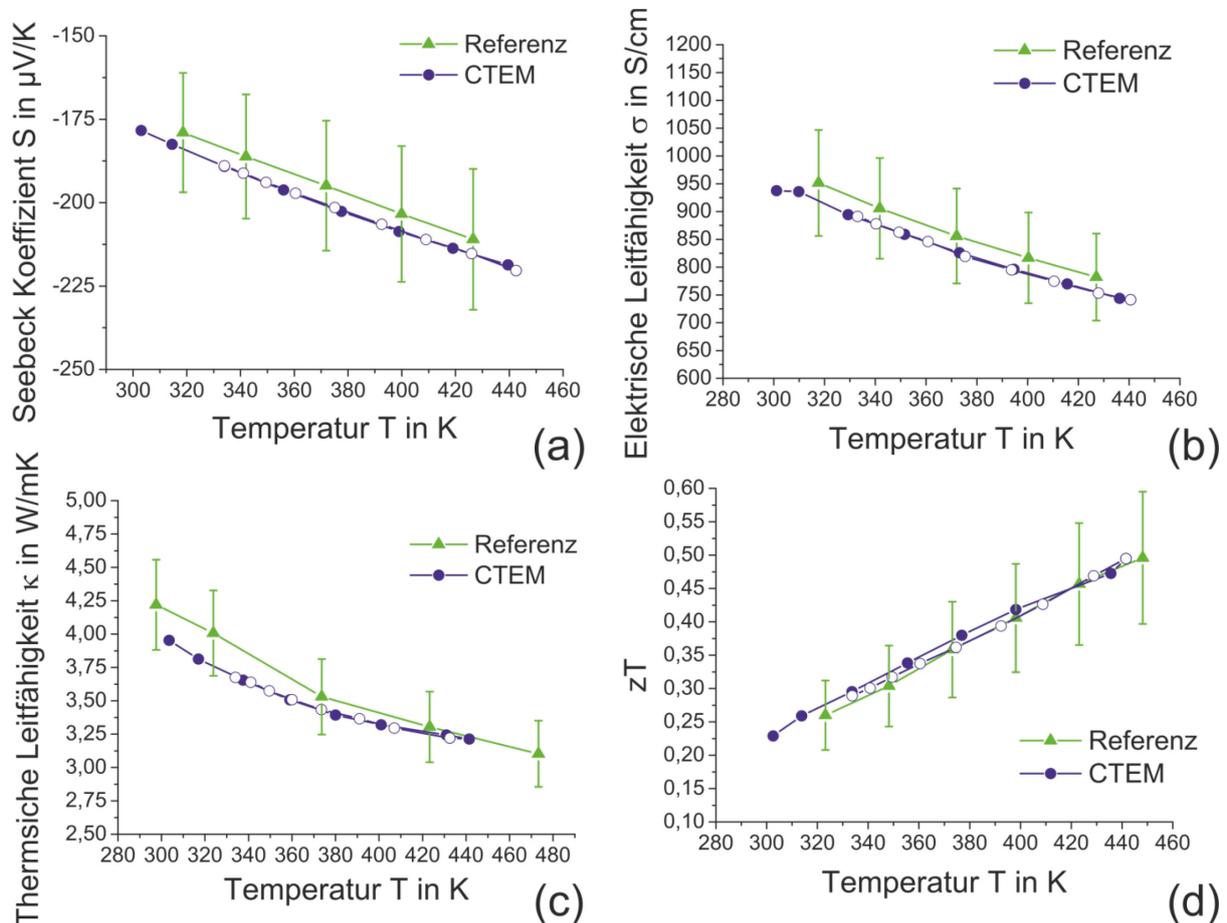
Erhöhte Kontaktwiderstände, sowohl elektrische als auch thermische, beeinflussen die gemessenen Größen und verfälschen die Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen in der CTEM. In der Regel sind bei neu entwickelten Materialkompositionen keine Referenzwerte bekannt und somit lässt sich nicht erkennen, ob ein Kontaktwiderstand die Messwerte verfälscht. Um einen Kontaktwiderstand zu erkennen und diesen zu korrigieren, ist im Allgemeinen eine Messung des Kontaktwiderstandes erforderlich. Es wurden deshalb Experimente mit zusätzlichen Spannungsmesssonden auf der Probe durchgeführt, um den Einfluss eines Kontaktwiderstandes sichtbar zu machen, den Kontaktwiderstand zu berechnen und die Messdaten zu korrigieren.

In Abschnitt 5.1 wird eine Methode zur Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstandes zwischen zwei Fügepartnern aus dem zeitlichen Verhalten der Thermospannung bei der Harman-Messung vorgestellt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen simplen Messaufbau und die potenzielle Fähigkeit zur temperaturabhängigen Messung des thermischen Widerstandes aus.

Mit einer Sondenmethode, die in Abschnitt 5.2 vorgestellt wird, ist eine direkte Messung des thermischen Kontaktwiderstandes durch zusätzliche auf der Probe angebrachte Thermo-elemente möglich. Eine weitere Besonderheit der Messmethode ist die thermo-elektrische Bestimmung des Abstandes der auf der Probe angebrachten Thermo-elemente und somit die Messung des elektrischen Kontaktwiderstandes.

Zur experimentellen Überprüfung der theoretischen Betrachtungen wurde eine  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe mit zusätzlich angeschweißten Thermo-elementen präpariert, siehe Abbildung 47. Die angegebenen Referenzwerte stammen von einer Messung in einer Messanlage zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten im Hochtemperaturbereich [13]. In Abbildung 46 ist die vollständige Charakterisierung dieser Probe über die übliche Messroutine, also mit über den Blöcken gemessenen Eigenschaften dargestellt. Eine Strahlungskorrekturrechnung wurde bei der thermischen Leitfähigkeitsmessung aufgrund der niedrigen Temperaturen nicht durchgeführt. Der Einfluss von Wärmestrahlungsverlusten ist hier gering, allerdings zeigt der im Vergleich zur Referenz starke Anstieg ab 350 K den zunehmenden Einfluss.

Man erkennt bei allen Messungen eine Abweichung zur Referenz. Die sehr gute Übereinstimmung der Aufheizmessung (volle Symbole) mit der Abkühlmessung (offene Symbole) zeigt, dass sich weder die Probe noch die Kontaktwiderstände während der Messung geändert haben. Der Seebeck-Koeffizient wird mit der CTEM über den gesamten Temperaturbereich größer gemessen, die elektrische Leitfähigkeit und die thermische Leitfähigkeit kleiner als mit der Referenzmethode. Alle Abweichungen liegen innerhalb der Messgenauigkeit, der Kontaktwiderstand ist offensichtlich gering. Das Verhalten für die elektrische und thermische Leitfähigkeit ist bei nicht vernachlässigbaren Kontaktwiderständen zu erwarten, siehe Abschnitt 2.2. Der Seebeck-Koeffizient sollte bei einem Einfluss eines Kontaktwiderstandes zu klein gemessen werden.



**Abbildung 46: Vollständige Charakterisierung einer  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  Probe im Vergleich zu Referenzdaten. Die thermoelektrische Gütezahl in (d) ergibt sich aus der Kombination der Messdaten aus (a) bis (c).**

In Abbildung 47 ist der Probenhalter mit zusätzlichen Sonden skizziert. Die Skizze enthält die Definitionen für die Größen zur Berechnung der Kontaktwiderstände.

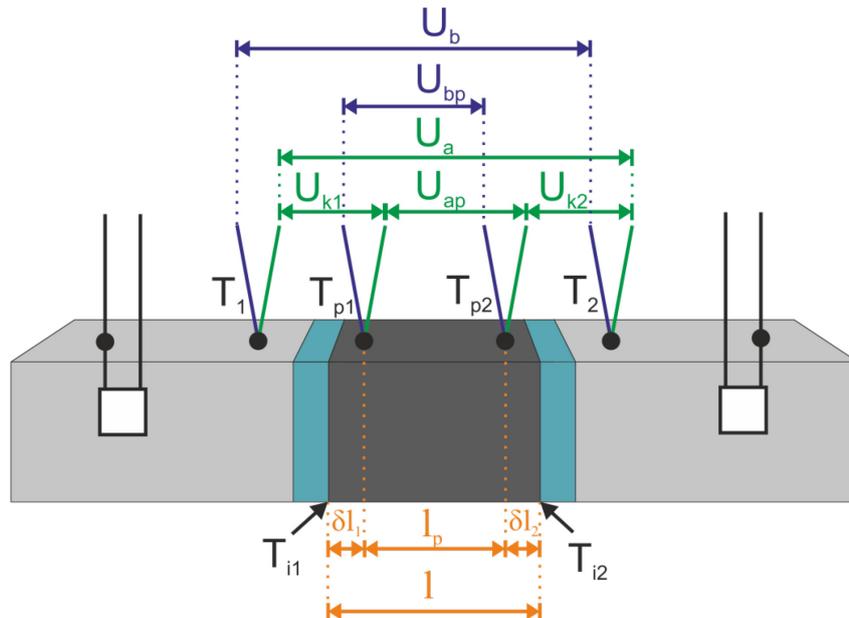


Abbildung 47: Skizze des Probenhalters für die Sondenmethode mit Definitionen der Bezeichnungen für Längen und Spannungen.

Mittig befindet sich eine Probe mit einem Seebeck-Koeffizienten  $S$ , einem elektrischen Widerstand  $R$  und einem thermischen Leitwert  $K$ . Da beide Kontakte aus demselben Lotmaterial sind, gilt für beide Seiten der Seebeck-Koeffizient  $S_k$ . Je nach Güte der Aufbringung des Lotes kann es zu Unterschieden im Kontaktwiderstand beider Seiten kommen. Somit ergeben sich unterschiedliche elektrische Widerstände und thermische Leitwerte der Kontakte:  $R_{k1}$  und  $K_{k1}$  sowie  $R_{k2}$  und  $K_{k2}$ .

In der weiteren Rechnung wird mit den zum Probenwiderstand normierten Widerständen gerechnet. Der relative thermische Kontaktwiderstand  $w$  ergibt sich aus der Summe der normierten thermischen Widerstände beider Seiten  $w_1 = K/K_{k1}$  und  $w_2 = K/K_{k2}$ .

Analog ergibt sich der relative elektrische Kontaktwiderstand  $r$  aus der Summe der normierten elektrischen Widerstände beider Seiten  $r_1 = R_{k1}/R$  und  $r_2 = R_{k2}/R$ .

Für die weitere Betrachtung werden die auf die Probenlänge bezogenen Abstände der Proben-thermoelemente zum Probenrand  $x_1 = \delta l_1/l$  und  $x_2 = \delta l_2/l$  benötigt. Aus deren Summe  $x = x_1 + x_2$  ergibt sich die Distanz zwischen den Proben-Thermoelementen  $l_p = l(1 - x)$ .

## 5.1 Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstandes durch die transiente Auswertung der Harman-Messung

Im folgenden Abschnitt wird eine Methode zur Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstandes zwischen zwei Fügepartnern vorgestellt. Der Probenhalter ist entsprechend Abbildung 6 aufgebaut. Ein thermoelektrisches Material ist flächig zwischen zwei metallischen Blöcken kontaktiert, wobei die Kontaktierung entweder symmetrisch mit beidseitig identischen Eigenschaften ist oder eine der beiden Kontaktierungen bekannte Eigenschaften besitzt. Aus dem in Abbildung 48 dargestellten thermischen Ersatzschaltbild erkennt man, dass der Messaufbau grob vereinfacht durch eine Reihenschaltung von thermischen Widerständen unter Berücksichtigung der jeweiligen Wärmekapazität beschrieben werden kann. Ein solches thermisches Ersatzschaltbild kann mit Hilfe der Zustandsraumdarstellung in Differentialgleichungen beschrieben und das zeitliche Verhalten analysiert werden, siehe Abschnitt 8.1. Die thermischen Kontaktwiderstände  $\frac{1}{K_{k1}}$  und  $\frac{1}{K_{k2}}$  zwischen der Probe und den Blöcken wirken sich als systematische Messunsicherheit auf die stromlose Messung der thermische Leitfähigkeit in der CTEM aus, da der Temperaturabfall über dem gesamten Widerstand zwischen den Blöcken (also  $\frac{1}{K} + \frac{1}{K_k}$ ) betrachtet wird, siehe Abschnitt 2.1.

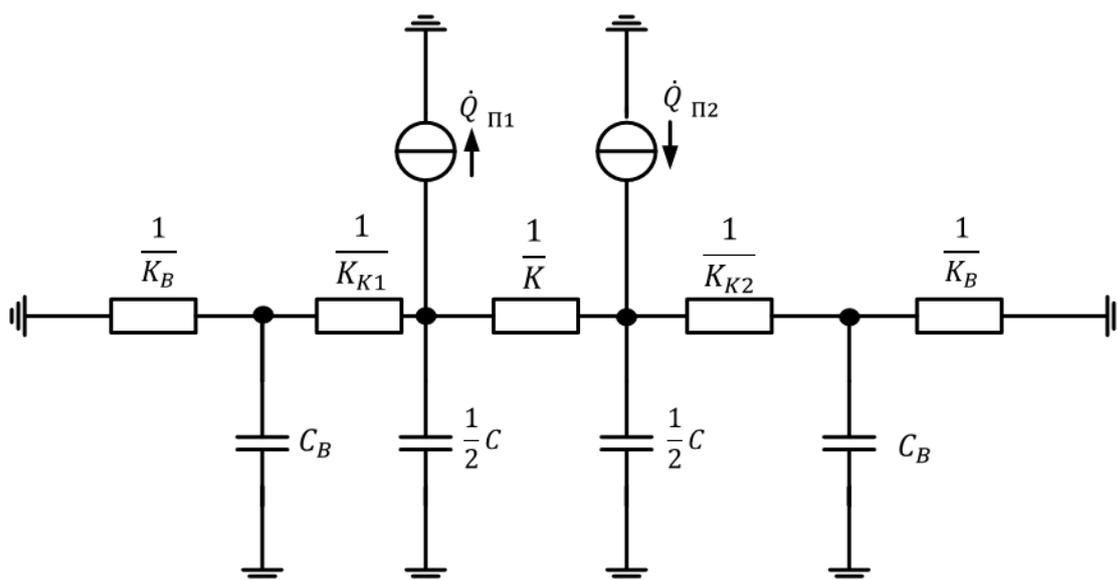


Abbildung 48: Vereinfachtes thermisches Ersatzschaltbild des Messaufbaus.

Aufgrund der Verwendung eines metallischen Lotes sind der Wärmewiderstand und die Wärmekapazität der Kontaktschicht üblicherweise klein im Vergleich zum thermoelektrischen Probenmaterial, siehe Abschnitt 2.1. Diese Bedingungen ermöglichen eine separate Bestimmung der thermischen Kontaktwiderstände aufgrund des unterschiedlichen Zeitverhaltens der Probe und der Kontaktwiderstände bei der Harman-Messung. Für die Harman-Messung wird ein Gleichstrom von einem Block zum anderen durch die Probe und die Kontaktwiderstände geleitet. Der Gleichstrom verursacht an den Grenzflächen von Materialübergängen, an denen sich der Seebeck-Koeffizient ändert, die Freisetzung bzw. Aufnahme von Peltier-Wärme  $\dot{Q}_\Pi = IST$ . Bei vorliegendem Messaufbau erfolgt dies am Materialübergang zwischen den Blöcken des Probenhalters und dem Kontaktmaterial sowie am Übergang zwischen dem Kontaktmaterial und der Probe. Ist die Wärmekapazität der Blöcke größer als die der Probe und deutlich größer als die der Kontaktschicht und ist der Wärmewiderstand der Probe wesentlich größer als der der Blöcke und der Kontaktschicht, so stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand in der Kontaktschicht ein, wobei die entstehende Peltier-Wärme in diesem Zustand praktisch vollständig über den Kontakt in den Block abgeführt wird. Die Peltier-Wärme bewirkt im Gleichgewichtszustand und bei adiabatischen Randbedingungen der Blöcke gegenüber der Umgebung eine Temperaturdifferenz über dem Kontakt  $\Delta T = \frac{\dot{Q}_\Pi}{K_K}$ . Diese Temperaturdifferenz wiederum resultiert in einer Thermospannung  $U = S\Delta T$ , welche über ein gleichartiges Schenkelpaar der in den Blöcken platzierten Thermoelemente gemessen wird.

Zusätzlich zur Thermospannung ist der Messspannung der ohmsche Spannungsanteil überlagert. Eine Änderung des Stroms bewirkt eine unmittelbare Änderung des ohmschen Spannungsanteils und eine langsame Änderung der Temperaturdifferenz im Kontaktbereich im Bereich von einigen Zehntelsekunden. Aus diesem Prozess kann der thermische Kontaktwiderstand bestimmt werden, siehe Abschnitt 5.1.2.

### 5.1.1 Größenabschätzung am Probenhalter

Mit Hilfe der in Tabelle 1 bestimmten Daten von typischen Verhältnissen im Probenhalter für Probe, Zuleitungen und Blöcke des Probenhalters wird der Einfluss von Peltier-Wärme und Joule-Wärme auf die Messung abgeschätzt.

Die Joule-Wärme  $Q_J$  ergibt sich für die unterschiedlichen Komponenten aus deren elektrischem Widerstand  $R$ , der Stromstärke  $I$  und der Zeit  $t$

$$\dot{Q}_J = RI^2t. \quad (5.1)$$

Der Quotient aus freigesetzter Wärmemenge und Wärmekapazität des Bereiches, über den sich die Wärme verteilt, führt zu einem Temperaturanstieg von  $\Delta T_J = Q_J/C$  nach der Zeit  $t$ . Eine durch den Peltier-Effekt entstehende Temperaturdifferenz in einem Festkörper ergibt sich aus dem Verhältnis von Peltier-Wärme und dem thermischen Leitwert, über den diese Wärme abströmt  $\Delta T_P = \frac{\dot{Q}_\Pi}{K} = \frac{STII}{Ak}$ .

Für die Abschätzungen der Größenordnungen wird ein Strom von 100 mA und eine Zeit von 215 s (Dauer der Messungen in Abschnitt 5.1.2) angenommen, es ergeben sich die in Tabelle 9 aufgeführten Werte. Die Temperaturdifferenz aufgrund der Peltier-Wärme in der Probe ergibt sich aus der Differenz der Seebeck-Koeffizienten zwischen der Probe und dem Lot. Für die Peltier-Wärme zwischen den Blöcken und der Kontaktschicht ist der Unterschied der Seebeck-Koeffizienten zwischen dem Block und dem Lot verantwortlich.

**Tabelle 9: Abschätzung zu Größenordnungen der Temperaturverhältnisse im Probenhalter bei Raumtemperatur mit einem anliegenden Strom von 100 mA und nach einer typischen Messdauer von 215 s. Die Joule-Wärme bewirkt eine Erwärmung der Komponenten um  $\Delta T_J$ , die Peltier-Wärme führt zu einer Temperaturdifferenz in den Komponenten von  $\Delta T_P$ .**

Größe	Einheit	In <sub>0,25</sub> Co <sub>3</sub> FeSb <sub>12</sub> Probe	Kupfer Block	Kupfer Zuleitung	Galinstan®
$\Delta T_J$	K	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,82 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$\Delta T_P$	K	$2,42 \cdot 10^{-1}$	$4,61 \cdot 10^{-5}$		

Die Abschätzung zeigt, dass die in der Probe, der Kontaktschicht und den Blöcken freiwerdende Joule-Wärme vernachlässigbar klein ist. Es wurde kein Wärmeaustausch mit der Umgebung berücksichtigt (ideale adiabatische Bedingungen), also sind die Temperaturerhöhungen aufgrund der Joule-Wärme in der tatsächlichen Messung noch etwas geringer. In den Zuleitungen freiwerdende Joule-Wärme fließt in einfacher Näherung zu gleichmäßigen Teilen in den Probenhalter und zur Klemmleiste, also an die Umgebung. Der symmetrische Aufbau führt nur zu einer konstanten Aufheizung des Probenhalters, aber nicht zu einer möglicherweise störenden zusätzlichen Temperaturdifferenz. Es ist aufgrund der hohen Wärmekapazität der Blöcke und der symmetrischen Anordnung davon auszugehen, dass die Joule-Wärme der Zuleitungen keinen Einfluss auf die Messung hat.

Der bei der Harman-Messung auftretende Temperaturgradient ergibt sich also nur durch die an den Grenzflächen der Probe auftretende Peltier-Wärme.

### 5.1.2 Experimentelle Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstandes mit der Harman-Methode

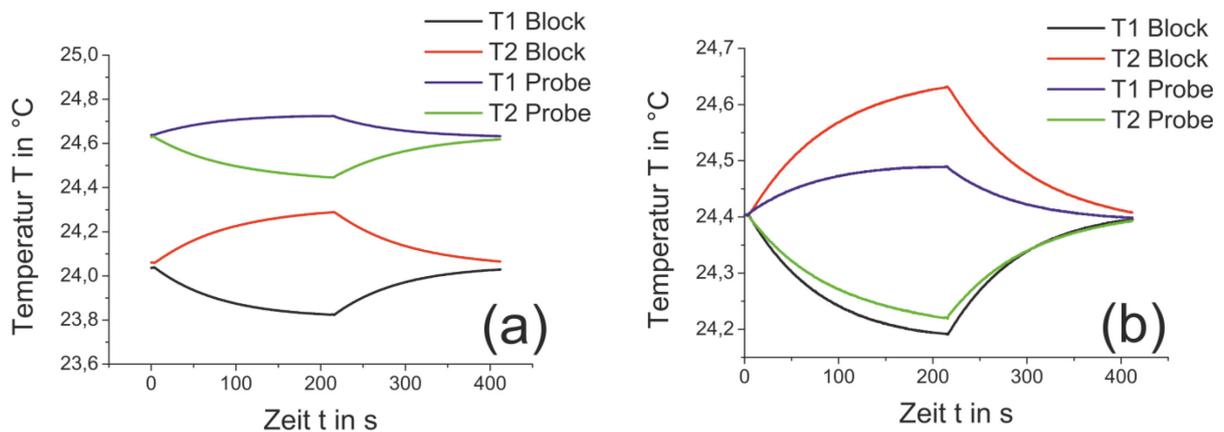
Zur genauen Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Harman-Messung wurde eine  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe aus der bereits im vorherigen Kapitel betrachteten Serie mit zusätzlichen angeschweißten Thermoelementen präpariert. Temperaturen und Spannungen werden entsprechend der Anordnung in Abbildung 47 ausgewertet. Eine simultane Messung aller Messgrößen ist aufgrund der verwendeten Messtechnik nicht möglich. Die vorhandene Kombination aus einem Digitalmultimeter und einem Switch-System erlaubt nicht die gleichzeitige Messung mehrerer Kanäle, möglich ist allerdings die schnelle Umschaltung zwischen unterschiedlichen Kanälen.

Dies ist aufgrund der Vielzahl der aufzunehmenden Temperaturen und Spannungen nicht sinnvoll, da die Größen aufgrund des zeitlichen Versatzes der Messungen und der zeitlichen Änderung vieler relevanter Größen nicht mehr miteinander vergleichbar sind und die Auflösung deutlich reduziert ist. Um die schnellen Prozesse sichtbar machen zu können, wird jeweils nur eine Messgröße mit hoher Auflösung aufgenommen und der transiente Vorgang anschließend identisch zur Messung einer anderen Größe wiederholt. Der eingeschaltete Strom führt zu einer Verschiebung des thermischen Gleichgewichts im Probenhalter, allerdings stellt sich nach wenigen Messzyklen ein Gleichgewicht aus Wärmeverlusten und zugeführter Wärme ein. Die Messung wird zyklisch wiederholt und bei jeder Wiederholung eine andere Spannung aufgezeichnet. Zur Auswertung werden die ersten, nicht im Gleichgewicht befindlichen Messungen aussortiert. Somit ist es mit vielen Messzyklen möglich trotz nicht gleichzeitiger Messung die einzelnen Spannungen miteinander zu vergleichen. Es wurden Messungen in den Stromstärken 100 mA, 200 mA und 300 mA, sowie -100 mA und -200 mA durchgeführt.

Bei der Temperaturerfassung werden die Temperaturen nicht direkt gemessen, sondern es handelt sich um eine Spannungsmessung mit anschließender Umrechnung. Dies führt zu einer höheren Messauflösung, da das Digitalmultimeter bei einer reinen Spannungsmessung nicht den Messmodus umschalten muss. Des Weiteren ist die Präzision einer Temperaturmessung im Vergleich zu einer Spannungsmessung aufgrund von Kalibrierunsicherheiten der Thermoelemente (Exemplarschwankungen) geringer [13].

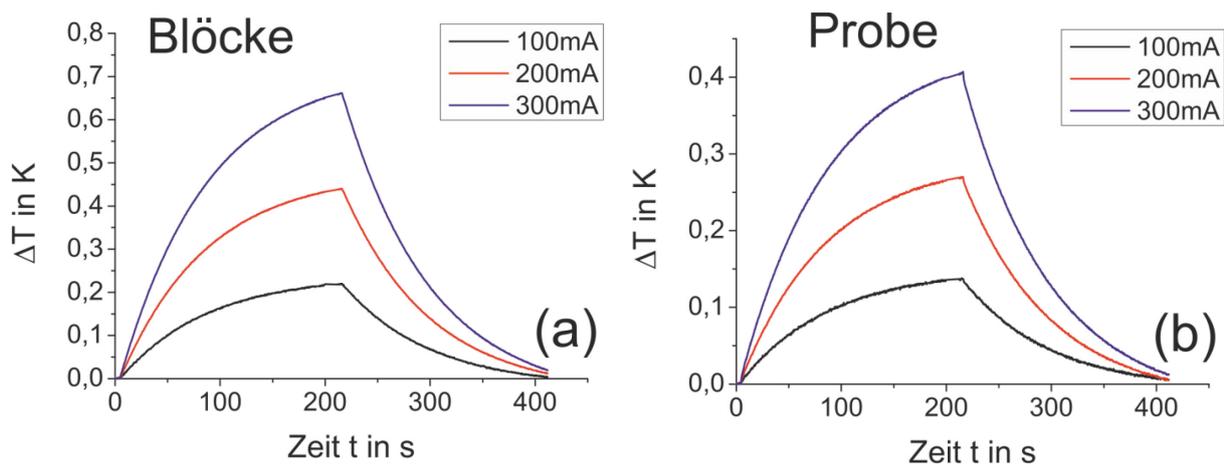
In Abbildung 49 ist der Temperaturverlauf an den unterschiedlichen Thermoelementen bei einem Strom von 200 mA dargestellt. Die Temperaturen wurden zu Beginn der Messung auf einen gemeinsamen Wert normiert, um Offsetspannungen der unterschiedlichen Thermoelemente zu eliminieren.

Der Verlauf zeigt deutlich den Einfluss des Peltier-Effektes und das Einstellen eines Gleichgewichts aufgrund der entgegengesetzt fließender Fourier-Wärme. Der Peltier-Effekt führt zu einer Erwärmung an der Messstelle von T2 und zu einer Abkühlung an der Messstelle von T1. Der Anstieg bzw. der Abfall der Temperaturen zeigt exponentiell sättigendes Verhalten durch die entgegenwirkende Fourier-Wärme. Die Rechnungen in Tabelle 9 haben gezeigt, dass entstehende Joule-Wärme minimal ist und im Wesentlichen keinen Einfluss auf den Verlauf hat. Nach circa 215 s wird der Strom abgeschaltet und es kommt zu einem Ausgleich der Wärme, wobei der Verlauf prinzipiell dem vorherigen Anstieg entspricht, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Thermoelemente auf der Probe sind nicht exakt symmetrisch platziert. Sie haben einen unterschiedlichen Abstand zum Probenrand, was zu dem asymmetrischen Verhalten des Temperaturverlaufes führt.



**Abbildung 49: Temperaturverlauf an den unterschiedlichen Thermoelementen während einer Harman Messung mit einem Strom von +200mA und vorangegangener Temperaturstabilisierung bei Raumtemperatur. In (b) wurden die Temperaturen zu Beginn der Messung auf einen gemeinsamen Startwert normiert, um Offsetspannungen zu eliminieren.**

In Abbildung 50 ist der zeitliche Verlauf des Temperaturgradienten über der Probe und an den Blöcken in Abhängigkeit von der Stromstärke dargestellt, alle Verläufe zeigen annähernd exponentielles Verhalten.



**Abbildung 50:** Zeitlicher Verlauf der Temperaturdifferenz an den Blöcken (a) und der Probe (b) mit unterschiedlichen Stromstärken.

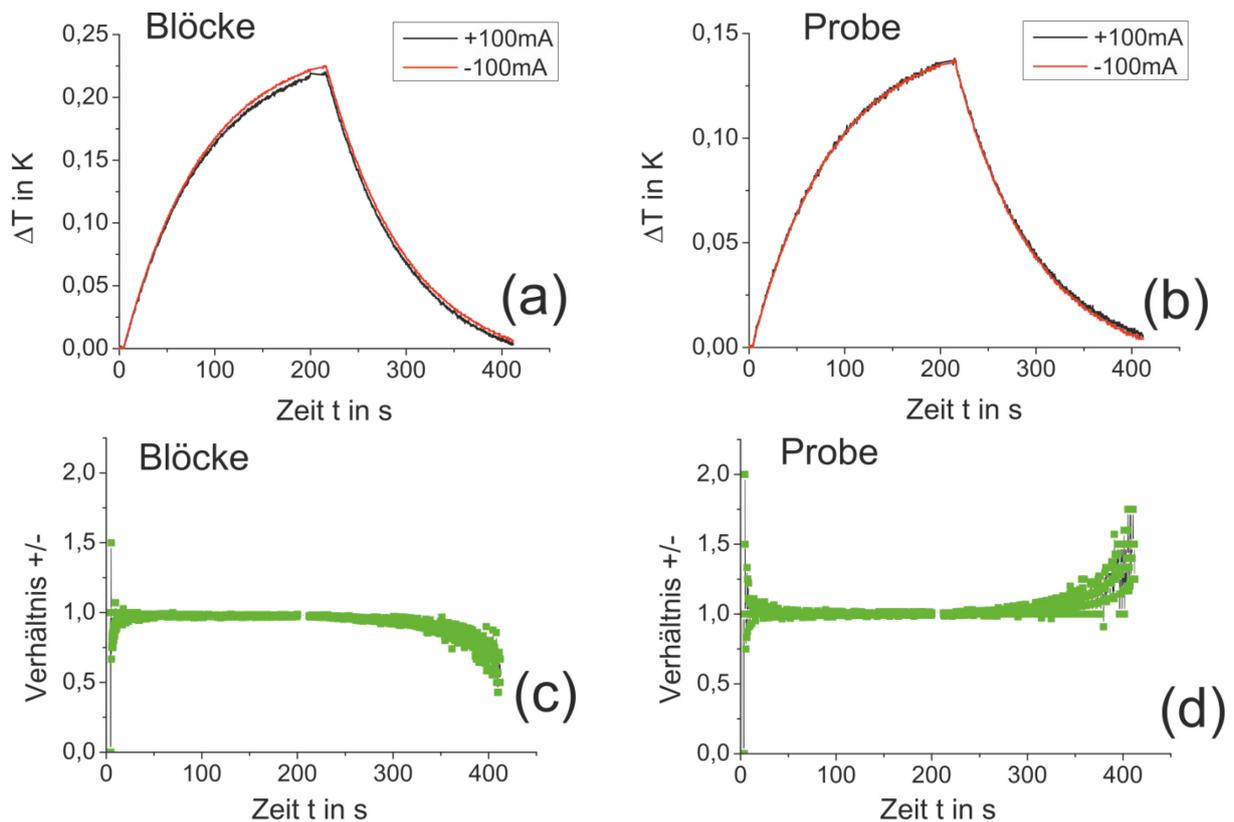
Aus den Messdaten wurden die Temperaturdifferenzen im Gleichgewichtszustand extrapoliert und in Tabelle 10 dargestellt. Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit des Temperaturgradienten von der Stromstärke. Der Temperaturgradient auf der Probe beträgt nur circa 61% des Temperaturgradienten zwischen den Blöcken. Die Messwerte stimmen sehr gut mit den in Tabelle 9 aufgestellten Abschätzungen überein.

**Tabelle 10:** Temperaturdifferenzen an den Blöcken und der Probe in Abhängigkeit von der Stromstärke aus den Messdaten des Einschaltvorganges auf den stationären Zustand bei 1000 s extrapoliert.

	$\Delta T$ Probe in K	$\Delta T$ Blöcke in K	$\frac{\Delta T \text{ Probe}}{\Delta T \text{ Blöcke}}$
<b>100 mA</b>	0,149	0,245	0,61
<b>200 mA</b>	0,295	0,484	0,61
<b>300 mA</b>	0,441	0,719	0,61

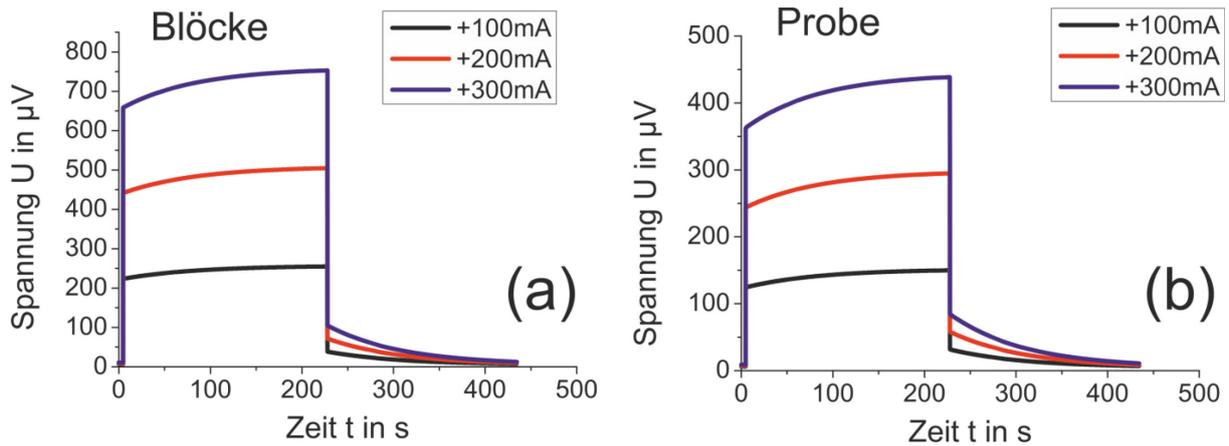
Der Peltier-Effekt ist von der Stromrichtung abhängig und somit reversibel. Durch die Messung bei einer festen Stromstärke und Umkehr der Stromrichtung können Einflüsse durch Offsetspannungen sichtbar gemacht werden, die unabhängig von der Stromrichtung sind, wie zum Beispiel Joule-Erwärmung im Messkreislauf aufgrund ihrer quadratischen Abhängigkeit von der Stromstärke. Die Ergebnisse in Abbildung 51 zeigen, dass der Temperaturgradient unabhängig von der Stromrichtung ist. In (c) und (d) ist das Verhältnis der Temperaturgradienten bei positiver und negativer Stromrichtung dargestellt.

Zu Beginn und am Ende der Messung sind Anstiege des Verhältnisses sichtbar, bei denen es sich allerdings um einen numerischen Effekt aufgrund von Werten nahe Null handelt. Im Zwischenbereich, in dem  $\Delta T > 0$  gilt, ist das Verhältnis konstant nahe eins. Die Messung ist somit nicht von stromrichtungsunabhängigen Effekten überlagert. Bei einer Stromstärke von 200 mA zeigt sich ein ähnlicher Verlauf.



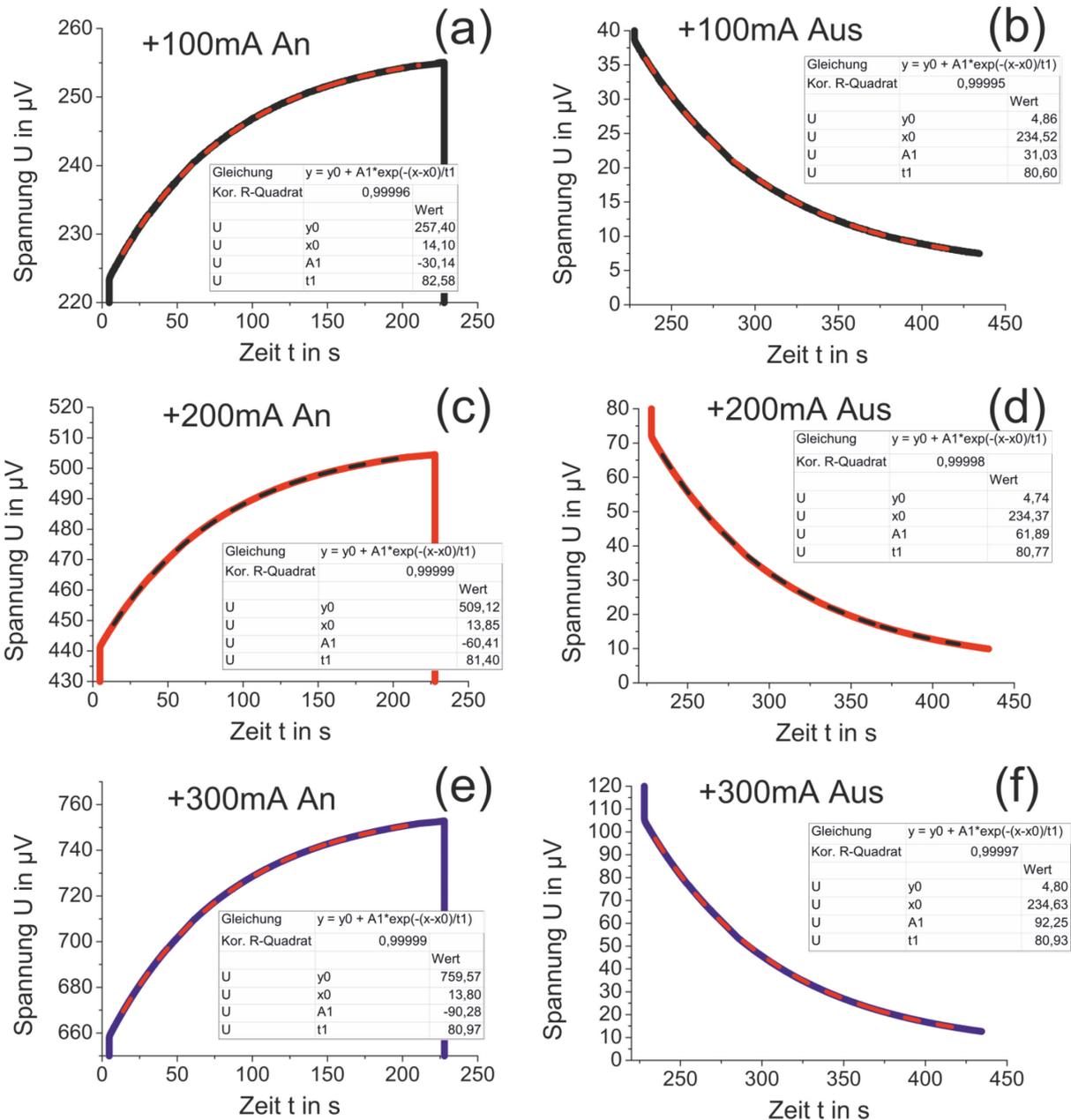
**Abbildung 51: Vergleich der absoluten Temperaturdifferenzen an der Probe und zwischen den Blöcken bei gleicher Stromstärke und umgekehrter Stromrichtung. Das Verhältnis der beiden Temperaturdifferenzen ist in (c) und (d) dargestellt.**

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl  $zT$  wird die bei einem anliegenden Gleichstrom abfallende Spannung über der Probe benötigt, siehe Abschnitt 2.2.1.4. Wie in Abbildung 47 beschrieben, können die Spannungen über beide Thermoelementadern der Blöcke  $U_a$  und  $U_b$ , oder über die auf der Probe angeschweißten Thermoelemente  $U_{ap}$  und  $U_{bp}$  gemessen werden. In Abbildung 52 sind die Spannungsverläufe gemessen an den Blöcken in (a) und gemessen an der Probe in (b) in Abhängigkeit von der Stromstärke dargestellt.



**Abbildung 52: Vergleich der Thermospannung bei der Harman Messung an der Chromel Ader der Blöcke (a) und auf der Probe (b) in Abhängigkeit unterschiedlicher Stromstärken.**

Aus den Messdaten ergeben sich die Spannungsanteile der ohmschen Spannung und der Thermospannung, wie in Abbildung 13 beschrieben. Durch die endliche Auflösung der Datenaufzeichnung wird der exponentielle Verlauf ohne den Anfangsbereich gefittet und auf den Einschaltzeitpunkt des Stroms sowie den Endwert extrapoliert, siehe Abbildung 53. Das Bestimmtheitsmaß des exponentiellen Fits zeigt, dass sowohl beim Einschalten als auch beim Ausschalten des Stroms ohne Berücksichtigung des Anfangsbereichs unmittelbar nach dem Schaltvorgang ein rein exponentieller Prozess abläuft.



**Abbildung 53: Vergleich des Einschalt- und Ausschaltverhaltens der Harman-Spannung an den Blöcken in Abhängigkeit von der Stromstärke.**

Insgesamt kann der exponentielle Verlauf somit jeweils beim Ein- und Ausschaltvorgang an vier unterschiedlichen Messkreisen analysiert werden. Die Auswertung der Zeitkonstanten für die unterschiedlichen Stromstärken ist in Tabelle 11 dargestellt. Es zeigt sich weder eine Abhängigkeit der Zeitkonstante von der eingestellten Stromstärke, noch vom Messkreislauf. Die Streuung der Messwerte liegt bei lediglich 2,4%.

**Tabelle 11: Auswertung der Zeitkonstanten beim Ein- und Ausschaltvorgang an den möglichen Messkreisen. Der Fitbereich ist bei allen Auswertungen identisch. Die Werte der positiven Stromstärken liegen leicht über denen der negativen Stromstärken. Ursache kann eine konstante Offsetspannung sein, die unabhängig von der Stromrichtung ist. Durch Mittelung der positiven und negativen Messdaten kann diese eliminiert werden. Des Weiteren sind leicht höhere Messwerte beim Einschaltvorgang im Vergleich zum Ausschaltvorgang erkennbar.**

$\tau$	<b>100 mA</b>	<b>-100 mA</b>	<b>200 mA</b>	<b>-200 mA</b>	<b>300 mA</b>	<b>Mittelwert</b>
<b>Chromel Probe An</b>	80,74	82,40	81,14	81,00	81,97	<b>81,45</b>
<b>Chromel Probe Aus</b>	80,78	81,14	81,14	80,83	81,13	<b>81,00</b>
<b>Chromel Blöcke an</b>	82,58	81,09	81,40	81,02	80,97	<b>81,41</b>
<b>Chromel Blöcke Aus</b>	80,60	80,41	80,77	81,30	80,93	<b>80,80</b>
<b>Konstantan Probe An</b>	81,49	81,39	81,51	81,36	81,96	<b>81,54</b>
<b>Konstantan Probe Aus</b>	81,08	80,84	81,95	81,90	81,13	<b>81,38</b>
<b>Konstantan Blöcke An</b>	82,04	81,94	81,78	81,81	81,45	<b>81,80</b>
<b>Konstantan Blöcke Aus</b>	82,22	80,94	81,53	81,27	81,44	<b>81,48</b>
<b>Mittelwert</b>	<b>81,44</b>	<b>81,27</b>	<b>81,40</b>	<b>81,31</b>	<b>81,37</b>	

Zur Berechnung der thermoelektrischen Gütezahl wird zusätzlich die sich aufbauende Thermospannung benötigt. Diese ergibt sich aus der Differenz des Wertes unmittelbar nach Einschalten bzw. Ausschalten des Stroms und dem Endwert des exponentiellen Anstieges. In Tabelle 12 sind die berechneten Gütezahlen für die unterschiedlichen Spannungsabgriffe und in Abhängigkeit von der Stromstärke und Stromrichtung dargestellt.

**Tabelle 12: Berechnete thermoelektrische Gütezahlen aus den unterschiedlichen Spannungsabgriffen der Harman Messung.  $\sigma_x$  ist die Standardabweichung der Messwerte. Wie bei den Zeitkonstanten ist auch für die Gütezahlen eine Stromrichtungsabhängigkeit und Abhängigkeit vom Schaltzustand festzustellen.**

	<b>100 mA</b>	<b>-100 mA</b>	<b>200 mA</b>	<b>-200 mA</b>	<b>300 mA</b>	<b>Mittelwert TE</b>	<b><math>\sigma_x</math></b>
<b>Chromel Probe Aus</b>	0,2034	0,2005	0,2029	0,1983	0,2019	0,2014	<b>1,85 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>
<b>Chromel Blöcke Aus</b>	0,2035	0,2013	0,2032	0,1991	0,2044	0,2023	<b>1,88 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>
<b>Konstantan Probe Aus</b>	0,2065	0,2046	0,2067	0,2013	0,2051	0,2049	<b>1,93 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>
<b>Konstantan Blöcke Aus</b>	0,1982	0,1969	0,1988	0,1938	0,1986	0,1972	<b>1,86 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>
<b>Chromel Probe An</b>	0,2049	0,2044	0,2061	0,2044	0,2050	0,2050	<b>6,06 <math>\cdot 10^{-4}</math></b>
<b>Chromel Blöcke An</b>	0,2045	0,2036	0,2041	0,2036	0,2034	0,2039	<b>4,02 <math>\cdot 10^{-4}</math></b>
<b>Konstantan Probe An</b>	0,2102	0,2085	0,2092	0,2086	0,2088	0,2091	<b>6,25 <math>\cdot 10^{-4}</math></b>
<b>Konstantan Blöcke An</b>	0,2019	0,2011	0,2018	0,2030	0,2015	0,2019	<b>6,34 <math>\cdot 10^{-4}</math></b>
<b>Mittelwert Stromstärke</b>	0,2041	0,2026	0,2041	0,2015	0,2036		
<b><math>\sigma_x</math></b>	<b>3,07 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>	<b>3,07 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>	<b>2,83 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>	<b>3,96 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>	<b>2,68 <math>\cdot 10^{-3}</math></b>		

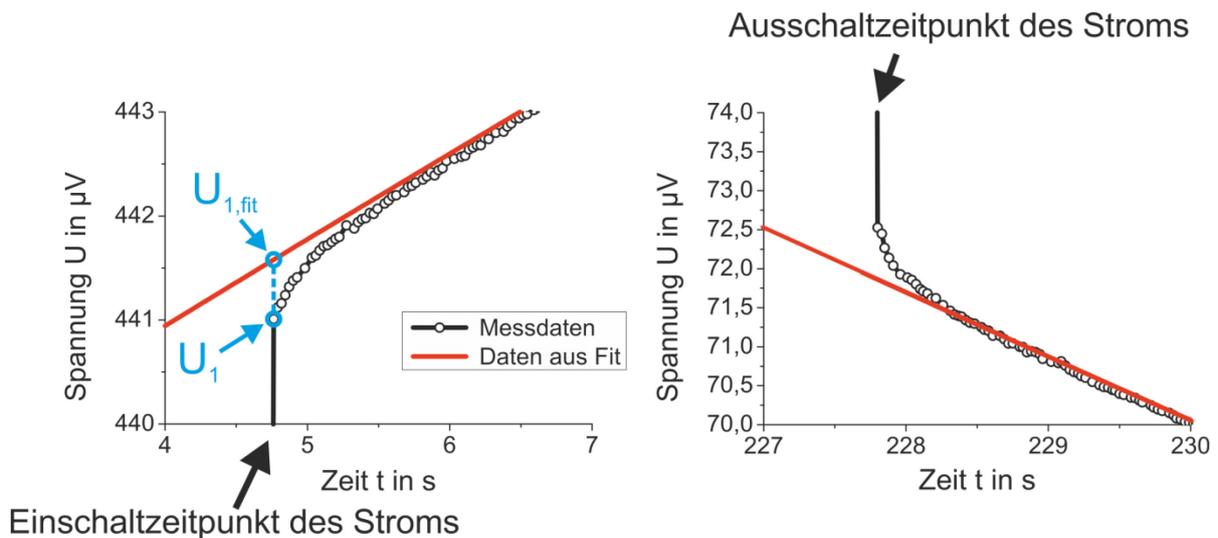
Es ergibt sich ein Mittelwert für alle Kombinationen von 0,2032 mit einer relativen Standardabweichung von  $3,49 \cdot 10^{-3}$ . Aus der Tabelle lässt sich keine signifikante Abhängigkeit von der Stromstärke feststellen ist. Dies bestätigt, dass Effekte durch zusätzliche Joule-Wärme im Messkreis vernachlässigbar sind. Die Werte für eine positive Stromrichtung liegen etwas höher als bei negativen Strömen. Dies deutet auf von der Stromrichtung unabhängige Offsets, zum Beispiel durch asymmetrische Joule-Wärme an den Kontakten, hin [93]. Diese können jedoch durch Mittelwertbildung von positiver und negativer Stromrichtung eliminiert werden.

Keine Abhängigkeit lässt sich für die verwendete Thermoelementader feststellen. Die geringe Streuung kann von der Homogenität der Thermoelementadern, dem individuellen Kontakt der Thermoelemente zum Probenhalter/ zur Probe, von Kontaktstellen im Messkreis oder dem Kanal der Messkarte abhängen.

Eine weitere Auffälligkeit ist, dass die Werte beim Einschalten leicht höher sind. Die geringere Messunsicherheit liefert die stromlose Messung beim Ausschaltvorgang, da Joule Erwärmung im Messkreis nicht auftritt.

Der Einfluss eines Kontaktwiderstandes wird durch den Vergleich zwischen den Messwerten an den Blöcken und an der Probe deutlich. Die Messung über der Probe ist von dem Kontaktwiderstand zwischen der Probe und dem Block nicht beeinflusst und es werden leicht höhere Gütezahlen ermittelt. Die Abweichung im Mittel beträgt 1,8%.

Bei genauer Betrachtung des Spannungsverlaufes zeigt sich eine Abweichung vom exponentiellen Verlauf, siehe Abbildung 54. Aufgrund der Reihenschaltung mehrerer diskreter thermoelektrischer Elemente handelt es sich nicht um einen einfachen exponentiellen Verlauf. Nach einer kurzen Zeit unmittelbar nach dem Schaltvorgang verläuft der Verlauf exponentiell mit der Zeitkonstante der Wärmekapazität der Probe  $\tau = C/K$  [29]. Der theoretische Fit des exponentiellen Verlaufes resultiert aus einem Fit des mittleren Bereiches des Spannungsanstiegs ohne Berücksichtigung des Anfangsbereichs unmittelbar nach Einschalten des Stroms, siehe Abbildung 53. Auch der spätere Verlauf des Anstiegs nahe der Sättigung wird nicht berücksichtigt, um einen Einfluss durch eine Drift der Umgebungstemperatur zu minimieren.

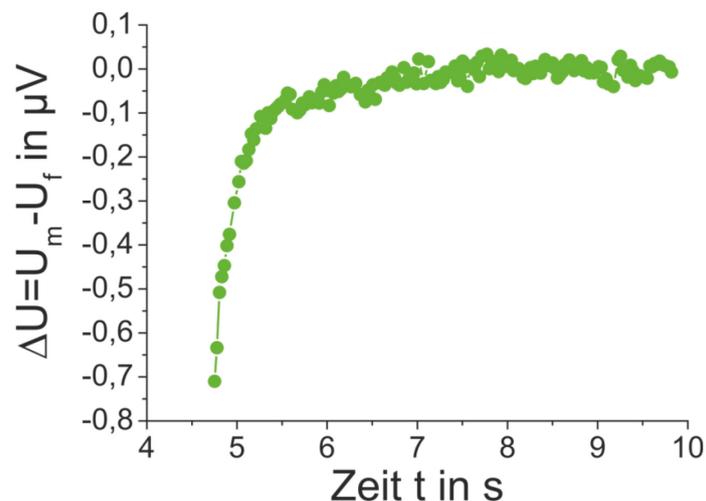


**Abbildung 54:** Vergleich der Messdaten mit den gefitteten Daten zum Zeitpunkt des Einschaltens bzw. Ausschaltens über der Chromel-Ader der Blöcke mit +200 mA gemessen. Aus dem Fit und den Messdaten lassen sich die Spannungen  $U_1$  und  $U_{1,fit}$  bestimmen, aus denen der thermische Kontaktwiderstand berechnet werden kann.

Aus dem Fit lässt sich der ideale Spannungsverlauf unmittelbar nach Einschalten des Stroms ohne einen Einfluss von Kontaktwiderständen bestimmen.

Mit Hilfe der beiden Spannungen  $U_1$  und  $U_{1,\text{fit}}$  zum Zeitpunkt der Stromänderung  $t_0$  lässt sich der Temperaturunterschied in der Kontaktschicht  $\Delta T = (U_1(t_0) - U_{1,\text{fit}}(t_0))/S$ , der sich unmittelbar nach dem Schaltvorgang einstellt, mit  $S$  als der Differenz der Seebeck-Koeffizienten von der Probe und dem Kontaktmaterial, berechnen.

Aus der Differenz der Messdaten und den Daten des Fits lässt sich der schnellere Prozess unmittelbar nach dem Einschalten bzw. Ausschalten des Stroms extrahieren, siehe Abbildung 55.



**Abbildung 55:** Differenz aus dem Fit und der gemessenen Spannung zur Extraktion des schnellen Prozesses. Als Beispiel ist das Ergebnis der Einschaltmessung bei 300mA an der Chromel Ader der Blöcke dargestellt.

In Abbildung 56 ist der Vergleich der schnellen Prozesse in Abhängigkeit von der Stromstärke gemessen an der Chromel-Ader an den Blöcken und auf der Probe dargestellt. Die Auswirkungen des schnellen Prozesses aufgrund des Kontaktwiderstandes können auch über den auf der Probe angebrachten Thermoelementen gemessen werden, da sich die Wärmewelle der Peltier-Wärme von der Grenzfläche sowohl in Richtung der Blöcke als auch in Richtung der Probe ausbreitet. Befinden sich die Thermoelemente auf der Probe weit weg vom Probenrand, ist der schnelle Prozess nicht mehr sichtbar und eine nicht vom thermischen Kontaktwiderstand überlagerte Messung der thermischen Leitfähigkeit und des Harman- $zT$  möglich. Dazu müssten die Proben allerdings deutlich länger als im aktuellen Aufbau sein, wodurch Probleme durch Strahlungsverluste allerdings zunehmen würden.

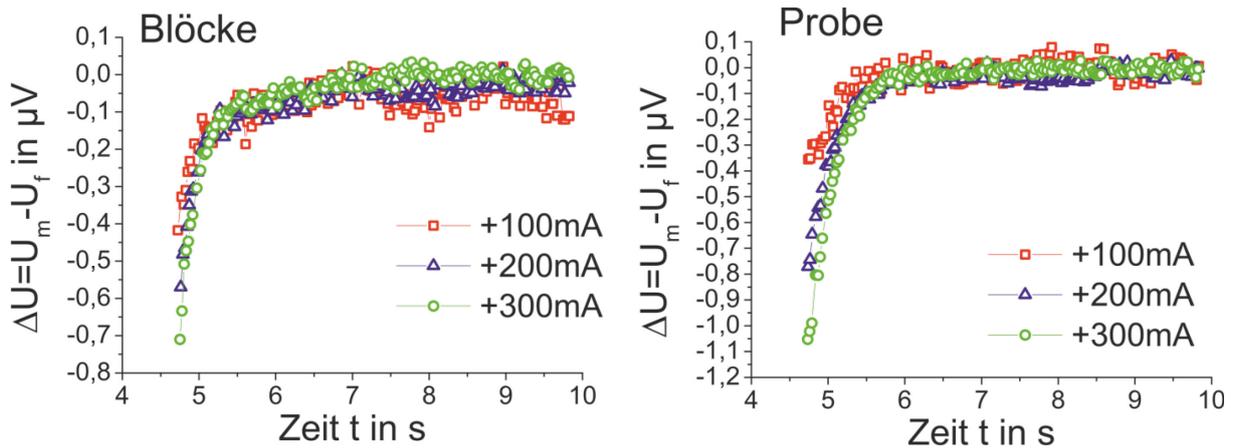


Abbildung 56: Vergleich der schnellen Prozesse gemessen zwischen den Thermoelementen der Blöcke bzw. denen auf der Probe in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Aus dem Temperaturunterschied  $\Delta T$  (Amplitude des schnellen Prozesses) und dem auftretenden Peltier-Wärmestrom  $\dot{Q}_{\Pi} = IST$  lässt sich der thermische Kontaktwiderstand  $R_{th} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}_{\Pi}}$  berechnen, siehe Abbildung 57.

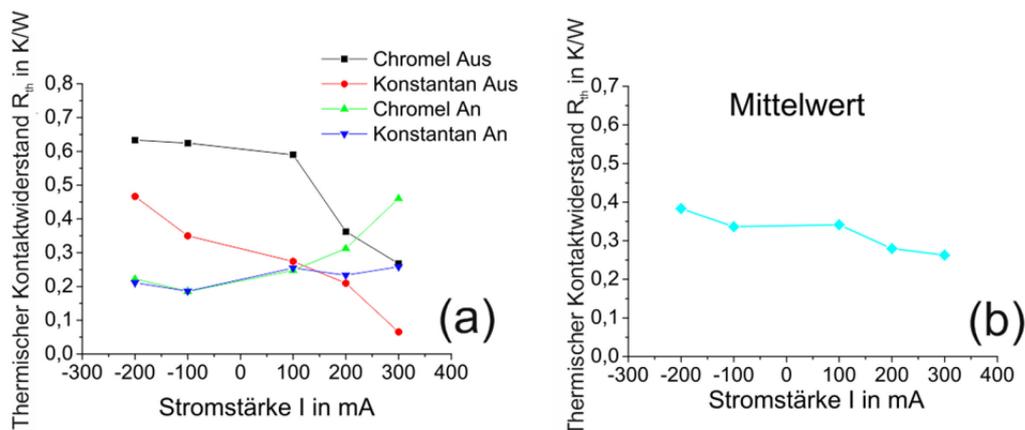
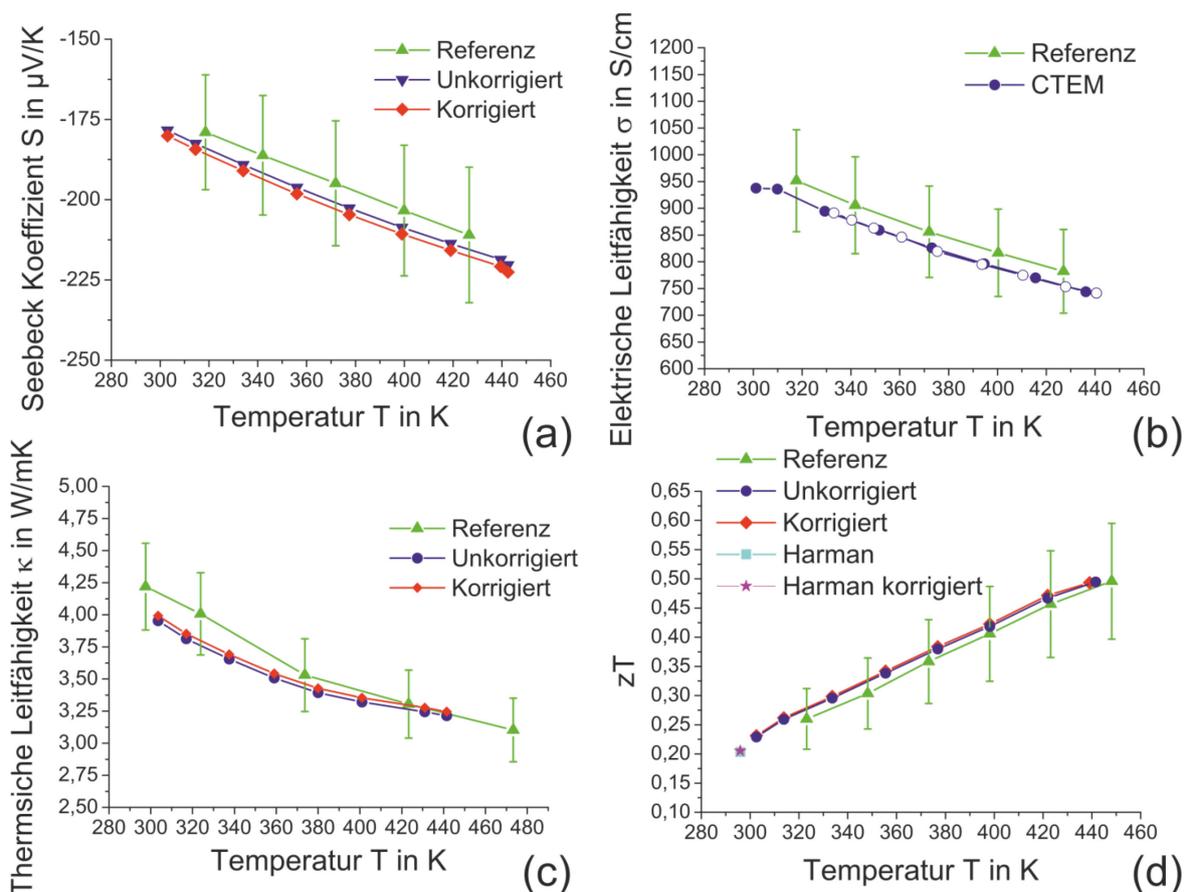


Abbildung 57: Thermischer Kontaktwiderstand über die Thermoelemente in den Blöcken bestimmt in Abhängigkeit von der Stromstärke und der Thermoelementader in (a). Mittelwert aus allen Kombinationen (b), wobei aus der zeitlich begrenzten Auflösung eine Unterschätzung der Messwerte folgt.

Eine Auswertung des thermischen Kontaktwiderstandes ist nur für die über den Blöcken gemessene Spannung sinnvoll, da die innere Spannungsmessung nur über die unbestimmte Ausbreitung der Wärmewelle in der Probe von dem Kontaktwiderstand beeinflusst wird.

Die Schwankungen in Teilbild (a) lassen sich durch die Schwierigkeit des genauen Startpunktes des Spannungsanstiegs durch die geringe Zeitkonstante und die endliche Auflösung des Messgerätes erklären. Im Mittel ergibt sich ein Wert von circa 0,34 K/W, siehe Teilbild (b). Der relative thermische Widerstand  $w$  beträgt 0,72% und ergibt sich aus dem Mittelwert und dem Wärmewiderstand der Probe  $\frac{1}{K}$  aus Tabelle 1. Der Kontaktwiderstand ist niedrig, dennoch lässt er sich messtechnisch auflösen und die Messung aus Abbildung 46 kann korrigiert werden, siehe Abbildung 58.

Es wird deutlich, dass nun die Messwerte für die thermische Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{Korr}} = \kappa(1 + w)$  besser mit der Referenz übereinstimmen. Durch die Korrektur des Seebeck-Koeffizienten mit  $S_{\text{Korr}} = S(1 + w)$  nimmt die Abweichung zur Referenz leicht zu, liegt jedoch noch innerhalb des Fehlerbalkens der Referenz. Dies gleicht sich bei der Berechnung der thermoelektrischen Gütezahl aus und die Änderung ist minimal. Der Mittelwert der Harman Messung aus Tabelle 12 bei Raumtemperatur stimmt sehr gut mit den Messdaten überein, der korrigierte Wert  $zT_{\text{H,Korr}} = zT_{\text{H}}(1 + w)$  liegt etwas höher und passt besser zur Referenz.



**Abbildung 58:** Mit dem aus den schnellen Prozessen bestimmten thermischen Kontaktwiderstand korrigierte Messdaten.

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss von unterschiedlichen Messkreisen auf die Harman-Messung sowie eine Methode zur Bestimmung des relativen thermischen Kontaktwiderstandes vorgestellt, die mit einem einfachen Messaufbau und ohne zusätzliche Sonden auf der Probe umgesetzt werden kann. Es hat sich herausgestellt, dass die Messkreise (Chromel oder Konstantan) keinen Einfluss auf die Messergebnisse haben und auch in der Abhängigkeit von der Stromstärke ist kein Trend erkennbar. Allerdings konnte eine geringe Abhängigkeit von der Stromrichtung und vom Ausgangszustand des Systems (Einschaltvorgang oder Ausschaltvorgang) festgestellt werden. Es konnte der schnelle Prozess des Temperatenausgleichs über die Kontaktschicht aus der Messung der Thermospannung über die Blöcke separiert werden und somit der thermische Kontaktwiderstand berechnet werden.

Mit Hilfe des thermischen Kontaktwiderstandes konnten die Messergebnisse der vollständigen Charakterisierung in Abbildung 46 korrigiert werden und die Übereinstimmung zur Referenz verbessert werden.

## 5.2 Sondenmethode

Eine Herausforderung bei der Charakterisierung in der CTEM Messanlage ist die Herstellung von Kontakten mit einem niedrigen elektrischen und thermischen Widerstand, nur so ist die Messunsicherheit vernachlässigbar klein. Bei neuen Materialsystemen sind der elektrische und thermische Widerstand der Kontaktschicht in der Regel unbekannt und gehen als Messunsicherheit in die Messdaten ein. Werden die Materialeigenschaften jedoch mit Sonden auf der Probe gemessen, die einen sehr guten thermischen Kontakt mit der Probe besitzen (z.B. durch Verschweißen oder Druckkontakte), sind die Messdaten nicht von den Kontaktwiderständen zwischen der Probe und den Blöcken beeinflusst. Durch einen Vergleich der Messwerte direkt auf der Probe gemessen mit den Messdaten aus der Messung über die Blockthermoelemente, siehe Kapitel 2.2.1.3, lassen sich die relativen Kontaktwiderstände bestimmen. Schwierigkeiten bei der direkten Messung der Materialeigenschaften auf der Probe bestehen in der exakten Bestimmung des Abstandes der Thermoelemente und auch in der Anbringung der Thermoelemente auf der Probe. Im aktuellen Aufbau wurden die zusätzlichen Thermoelemente auf der Probe mit einem Laserschweißgerät angeschweißt. Ein Thermoelement wird durch das Verschweißen von zwei unterschiedlichen Thermoelementdrähten hergestellt. An der Verbindungsstelle entsteht eine Schweißperle, die anschließend auf die Probe aufgeschweißt wird.

Durch die nicht vernachlässigbare Größe der Schweißperle ist der exakte Ort des Spannungsabgriffes mit optischen Methoden nicht genau bestimmbar, siehe Kapitel 6. Aufgrund des sehr geringen Durchmessers der Thermoelemente ist eine Beschädigung der Schweißverbindung leicht möglich, wodurch eine zusätzliche Fixierung der Thermoelemente mit Kleber oder Keramikkleber notwendig ist, siehe Abbildung 59. Der zusätzliche Kleber macht die optische Bestimmung des Abstandes zusätzlich schwieriger. Mit der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Methode kann der Abstand exakt aus der Messung von Thermospannungen bestimmt werden.

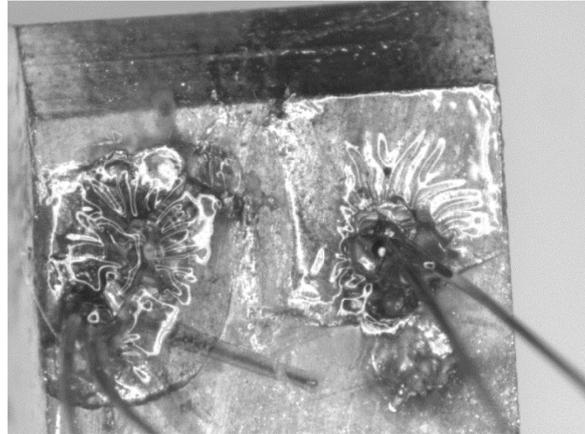


Abbildung 59: Auf einer Probe aufgeschweißte Thermoelemente, die mit Sekundenkleber fixiert wurden. Eine optische Bestimmung des exakten Abstandes der Schweißstelle ist kaum möglich.

### 5.2.1 Thermischer Kontaktwiderstand

Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und der thermischen Leitfähigkeit wird ein Temperaturgradient durch die Aufheizung eines Blockes des Probenhalters in der Probe erzeugt. Bei idealen Kontakten (vernachlässigbarer thermischer Widerstand) bildet sich ein linearer Temperaturgradient zwischen den Blöcken aus. Ein nicht vernachlässigbarer thermischer Widerstand der Kontaktschicht verursacht einen Temperatursprung am Ort des Kontaktes, siehe Abbildung 60.

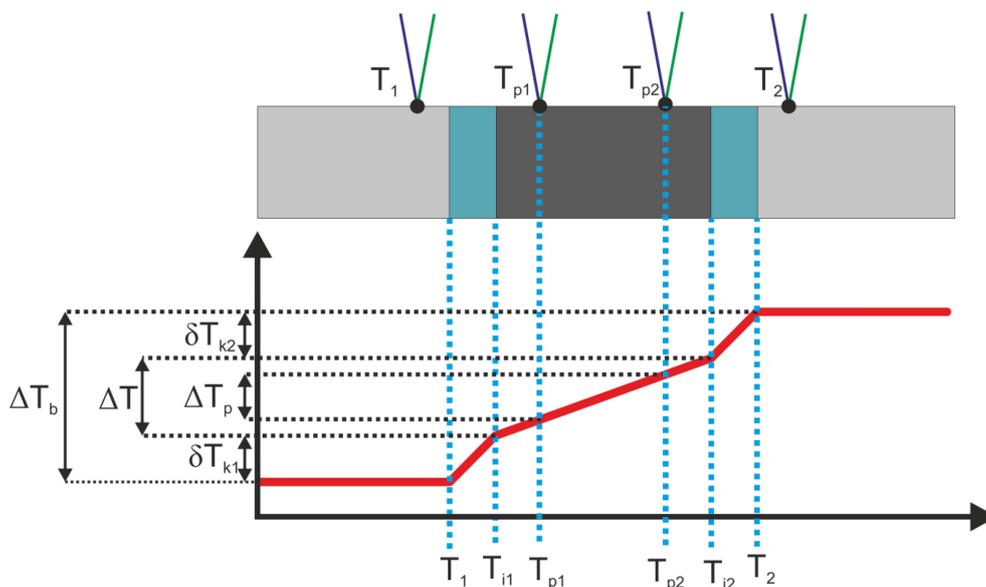


Abbildung 60: Temperaturverlauf im Probenhalter bei hohem thermischem Kontaktwiderstand in der Lotschicht. Die Skizze zeigt den Aufbau des Probenhalters mit zusätzlichen Thermoelementen auf der Probe.

Der Einfluss des thermischen Kontaktwiderstandes auf die Messung des Seebeck-Koeffizienten ergibt sich aus den folgenden Definitionen für die zu messenden Temperaturen und der nachfolgenden Betrachtung.

Die über die gesamte Probenlänge anliegende Temperaturdifferenz ergibt sich aus den Temperaturen am Probenrand bei Übergang zur Lotschicht  $T_{i1}$  und  $T_{i2}$

$$\Delta T = T_{i2} - T_{i1}. \quad (5.2)$$

Die Temperaturdifferenz der Probenthermoelemente  $\Delta T_p$  ergibt sich aus der Differenz von  $T_{p1}$  und  $T_{p2}$

$$\Delta T_p = T_{p2} - T_{p1} = \Delta T(1 - x). \quad (5.3)$$

Der an den Blöcken gemessene Temperaturgradient  $\Delta T_b$  ergibt sich aus der Differenz der an den Blöcken gemessenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$

$$\Delta T_b = T_2 - T_1 = \Delta T + \delta T. \quad (5.4)$$

Die Summe der Temperatursprünge  $\delta T$  an den Kontakten ist

$$\delta T = \delta T_{k1} + \delta T_{k2}. \quad (5.5)$$

Der gemessene Seebeck-Koeffizient  $S_m$  über die Thermoelemente in den Blöcken ergibt sich aus

$$S_m = \frac{U_a}{U_b - U_a} S_{TE} + S_a, \quad (5.6)$$

mit  $S_a$  als dem Seebeck-Koeffizienten der einzelnen Thermoelementader und  $S_{TE}$ , als Seebeck-Koeffizient des Thermoelementes.

Die über die Thermoelementader gemessene Spannung  $U_a$  ergibt sich aus der Summe der Seebeck-Spannung über der gesamten Probe  $S\Delta T$  und der über der Kontaktschicht abfallenden Spannung  $S_k\delta T$ , abzüglich der Seebeck-Spannung über die Messleitung  $S_a\Delta T_b$

$$U_a = S\Delta T + S_k\delta T - S_a\Delta T_b. \quad (5.7)$$

Analog gilt dieses für die Spannung über der zweiten Thermoelementader  $U_b$ .

Durch Einsetzen von  $U_a$  und  $U_b$  in Gleichung (5.6) ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Seebeck-Koeffizienten und dem tatsächlichen Seebeck-Koeffizienten der Probe

$$S_m = \frac{S\Delta T + S_k\delta T - S_a\Delta T_b}{\Delta T_b} + S_a = \frac{S\Delta T + S_k\delta T}{\Delta T_b}. \quad (5.8)$$

Wird der Bruch mit  $1/\Delta T$  erweitert, ergibt sich aufgrund der Beziehungen  $w = \delta T/\Delta T$  und  $\Delta T_b = \Delta T + \delta T$  folgende Gleichung

$$S_m = \frac{S + S_k w}{1 + w}. \quad (5.9)$$

Für metallische Kontaktschichten gilt  $S_k \ll S$ , was zum vereinfachten Zusammenhang zwischen gemessenem Seebeck-Koeffizienten und tatsächlichem Seebeck-Koeffizienten der Probe führt, da  $S_k w$  ein Fehler 2. Ordnung ist

$$S_m = \frac{S}{1 + w}. \quad (5.10)$$

Die Anordnung der Sondenmethode ermöglicht die Messung von  $S_m$  über die Thermoelemente in den Blöcken und auch die Messung von  $S$  über die Thermoelemente auf der Probe [26]. Aus diesen beiden Größen lässt sich der thermische Kontaktwiderstand berechnen.

### 5.2.2 Elektrischer Kontaktwiderstand

Zur Berechnung des elektrischen Kontaktwiderstandes wird die tatsächliche elektrische Leitfähigkeit benötigt. Diese lässt sich mit den Spannungen an den Probethermoelementen berechnen, da der Spannungsabfall an den Kontakten dort nicht mit eingeht. Allerdings wird neben den Spannungen noch der exakte Abstand der Thermoelemente benötigt.

Zur Messung des Sondenabstandes wird der stromlose und stationäre Zustand bei einer durch die Heizer im Block aufbrachten Temperaturdifferenz betrachtet.

Die durch die Temperaturdifferenz entstehende Thermospannung über einem Kontakt  $U_{kn}$  ergibt sich aus dem anteiligen Seebeck-Koeffizienten der Kontaktschicht  $S_k$  und dem Anteil, der über der Länge der Probe vom Rand bis zum Thermoelement abfällt, jeweils abzüglich des Anteiles, der über der Messleitung  $S_a$  abfällt. Eine über den Kupferblöcken abfallende Thermospannung kann aufgrund des sehr geringen Seebeck-Koeffizienten von Kupfer und des sehr geringen Temperaturgradienten in den Blöcken vernachlässigt werden

$$U_{k1} + U_{k2} = [(S_k - S_a)w + (S - S_a)x]\Delta T. \quad (5.11)$$

Der Spannungsanteil zwischen den inneren Thermoelementen  $U_{ap}$  ergibt sich aus

$$U_{ap} = (1 - x)(S - S_a)\Delta T. \quad (5.12)$$

Das Verhältnis der Summe der Spannungsabfälle über den Kontakten  $U_{k1} + U_{k2}$  zu dem Spannungsabfall zwischen den inneren Thermoelementen  $U_{ap}$  führt zum relativen Abstand der inneren Thermoelemente  $x$

$$\frac{U_{k1} + U_{k2}}{U_{ap}} = \frac{\frac{S_k - S_a}{S - S_a} w + x}{1 - x}. \quad (5.13)$$

Aufgrund der Auslegung des Messaufbaus sind die Seebeck-Koeffizienten der Kontaktschicht und der Messleitung niedrig im Vergleich zum Probenmaterial und es gilt:

$\frac{S_k - S_a}{S - S_a} \ll 1$ . Somit ergibt sich eine vereinfachte Bedingung für das Spannungsverhältnis, welches nur noch den Abstand der Sonden enthält

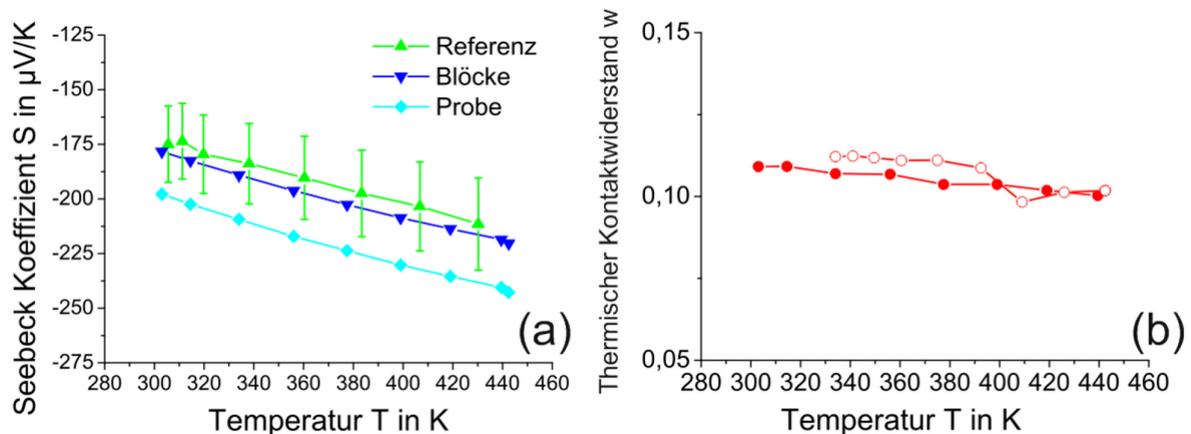
$$\frac{U_{k1} + U_{k2}}{U_{ap}} = \frac{x}{1 - x}. \quad (5.14)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich durch die Messung der drei Spannungen die Größe  $x$  und somit auch der Abstand der inneren Thermoelemente berechnen. Die Besonderheit dieser Messung ist die Nutzung einer thermoelektrischen Messung zur Bestimmung des wahren elektrisch wirksamen Sondenabstandes. Wenn der Anteil aus dem Produkt des thermischen Kontaktwiderstands  $w$  und dem Quotienten der Seebeck-Koeffizienten von Kontakt, Thermoelement und Probe  $\frac{S_k - S_a}{S - S_a}$  vernachlässigbar ist, sind die gemessenen Spannungen nur vom elektrischen Kontaktwiderstand abhängig.

Ein vernachlässigbarer parasitärer Wärmefluss über die Thermoelemente muss durch eine geeignete Auslegung der Thermoelemente (hoher thermischer Widerstand, Thermostatisierung) für dieses Verfahren gewährleistet sein.

### 5.2.3 Experimentelle Ergebnisse

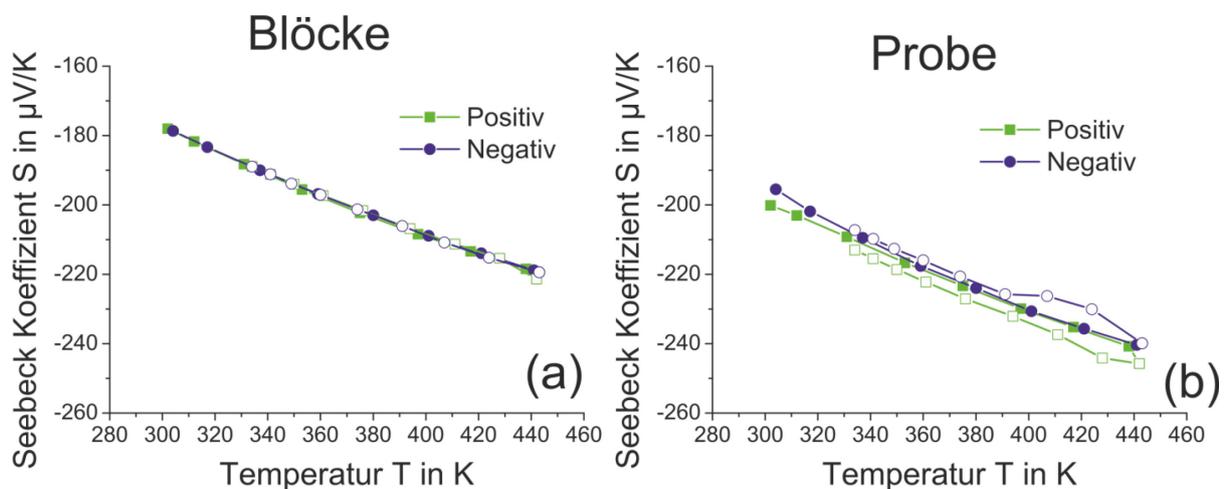
Mit Hilfe der zusätzlichen Thermoelemente auf der Probe soll eine Bestimmung des elektrischen und thermischen Kontaktwiderstandes möglich sein, sodass die Messdaten korrigiert werden können. Zur Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstandes ist ein Vergleich der über der Probe und den Blöcken gemessenen Seebeck-Koeffizienten erforderlich, siehe Gleichung (5.10). Die Messdaten in Abbildung 61 zeigen widersprüchliche Ergebnisse. In Teilbild (a) wird aufgrund eines Temperatursprungs im Kontakt ein absolut größerer Seebeck-Koeffizient auf der Probe als zwischen den Blöcken gemessen. Da die Messwerte über die Proben-thermoelemente nicht vom thermischen Kontaktwiderstand zwischen den Blöcken und der Probe beeinflusst sind, sollten die Messwerte eine bessere Übereinstimmung mit der Referenz zeigen, die Referenzdaten zeigen allerdings eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten über den Blockthermoelementen.



**Abbildung 61:** Vergleich der über den Blöcken und auf der Probe gemessenen Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zur Referenz (a). Relativer thermischer Kontaktwiderstand (b) aus den Messdaten (a) berechnet.

Um eine mögliche Erklärung für die größere Abweichung zu finden, ist ein Vergleich der Messungen mit einem positiven und negativen Temperaturgradienten auf der Probe und an den Blöcken in Abbildung 62 dargestellt.

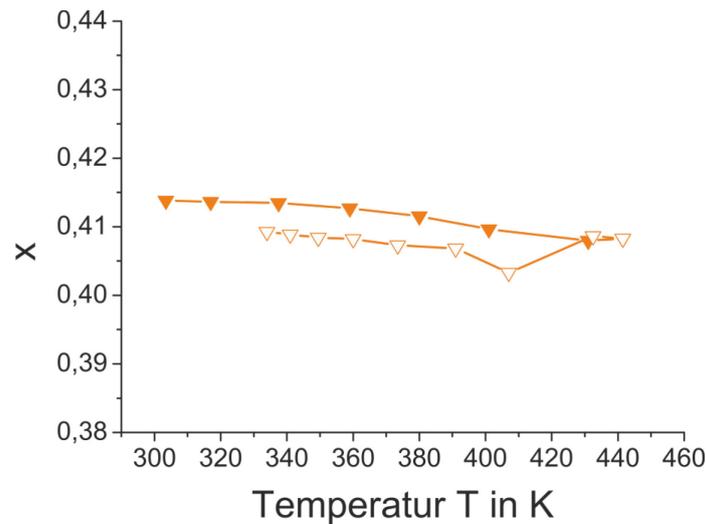
Es wird deutlich, dass die Schwankung der Messdaten auf den Blöcken viel geringer ist als bei den auf der Probe bestimmten Messdaten. Dies kann ein Hinweis auf stärker fluktuierende thermische Verhältnisse an den Sonden sein. Ein schlechter Kontakt kann zu Temperaturdifferenz zwischen dem Ort der Temperatur- und der Spannungsmessung führen, was wiederum zu einem zu groß gemessenen Seebeck-Koeffizienten führt. Der Unterschied zwischen den auf der Probe und zwischen den Blöcken gemessenen Seebeck-Koeffizienten resultiert also aus dem thermischen Kontaktwiderstand zwischen der Probe und den Blöcken sowie dem Übergangswiderstand der Sonden zur Probe.



**Abbildung 62:** Seebeck-Koeffizienten an den Blöcken gemessen (a) und auf der Probe (b) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Richtung des Temperaturgradienten. Volle Symbole zeigen die Messdaten beim Aufheizvorgang, die leeren Symbole vom anschließenden Abkühlvorgang.

Die Methode aus Abschnitt 5.1 ermöglicht es, den thermischen Kontaktwiderstand auch ohne die zusätzlichen Sonden zu bestimmen. Aus den Messdaten ergibt sich ein Wert von 0,7%, was deutlich unter dem Wert in Abbildung 61 liegt. Dies bestärkt die Vermutung, dass die Messung über die Sonden von einem hohen Übergangswiderstand zwischen den Sonden und der Probe überlagert ist. Es lässt sich festhalten, dass eine sorgfältige Thermostatisierung der Sonden erforderlich ist. Dies kann durch Kontrolle der Umgebungstemperatur, thermische Isolation, oder aktive Thermostatisierung der Sonden erfolgen.

Mit Hilfe der Methode aus Abschnitt 5.2.2, Gleichung (5.14) kann der Abstand der Sonden auf der Probe aus einer thermoelektrischen Messung bestimmt werden. Die Ergebnisse des Sondenabstandes sind in Abbildung 63 dargestellt. Der Verlauf ist annähernd konstant, bei der Abkühlmessung (offene Symbole) ist, analog zur Seebeck-Koeffizienten-Messung, ein leichter Sprung zu sehen.

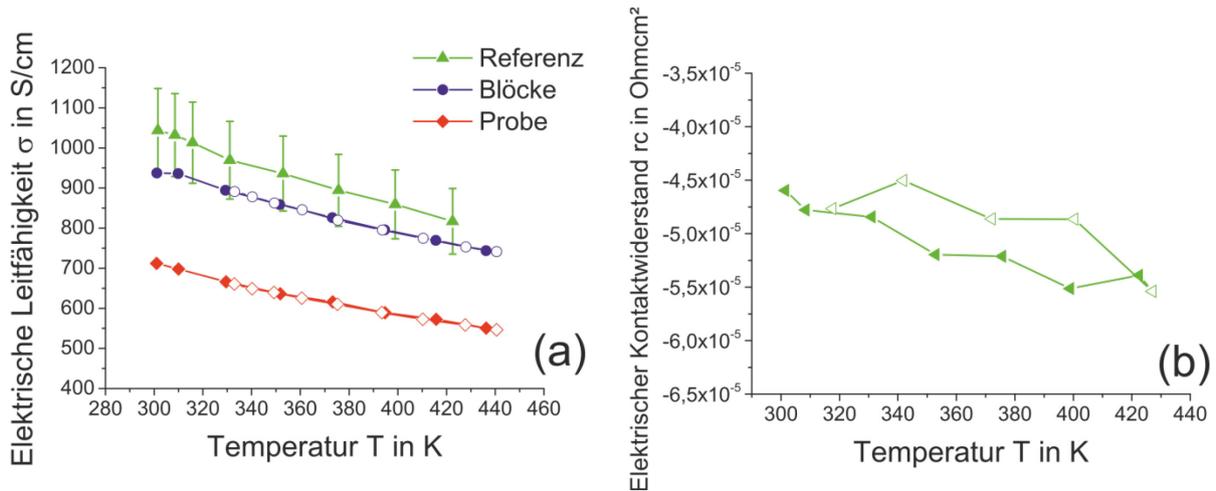


**Abbildung 63: Berechneter Sondenabstand aus der Messung der über den Kontakten und auf der Probe abfallenden Thermospannungen im stationären Zustand, siehe Abschnitt 5.2.2.**

Die Messung des Sondenabstandes ist von einer Temperaturdifferenz zwischen dem Ort der Temperatur- und der Spannungsmessung beeinflusst. Entsprechend Abbildung 47 und Gleichung (5.14) ergibt sich der Sondenabstand aus  $x = A/(1 + A)$  mit  $A = (U_a - U_{ap})/U_{ap}$ , wobei  $U_a$  die über den Blöcken gemessene Spannung und  $U_{ap}$  die auf der Probe gemessene Spannung ist. Ein Übergangswiderstand zwischen den aufgeschweißten Thermoelementen und der Probe führt zu einem Temperatursprung, wodurch die an den Sonden anliegende Temperaturdifferenz  $\Delta T_p$  und somit auch die Spannung  $U_{ap}$  nicht der tatsächlichen Oberflächentemperatur der Probe entsprechen, siehe Kapitel 6. Dies führt zu einem falschen Sondenabstand. Dies zeigt sich auch an den Ergebnissen der korrigierten elektrischen Leitfähigkeitsmessung  $\sigma_{\text{Korr}}$  in Abbildung 64

$$\sigma_{\text{Korr}} = \frac{Il}{AU_{ap}}(1 - x). \quad (5.15)$$

Da der Sondenabstand zu klein angenommen wird, ist die Korrektur zu stark und die Abweichung zur Referenz größer. Der nach Gleichung (3.2) berechnete Kontaktwiderstand in (b) wird negativ und somit falsch berechnet.



**Abbildung 64: Vergleich der über den Blöcken gemessenen und der mit dem berechneten Sondenabstand auf der Probe gemessenen elektrischen Leitfähigkeit (a). Aus den Messdaten bestimmter elektrischer Kontaktwiderstand (b).**

Die Messungen haben gezeigt, dass bei der untersuchten Probe hohe Übergangswiderstände zwischen den Thermoelementen und der Probe die Messung stark beeinflussen können. Dies führte zu einer Überschätzung des thermischen Kontaktwiderstandes zwischen den Blöcken des Probenhalters und der Probe. In Folge dessen wurden der Sondenabstand und der elektrische Kontaktwiderstand falsch bestimmt. Die Vergleichsmessung mit der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Methode, welche unbeeinflusst von Übergangswiderständen der zusätzlichen Sonden ist, und der Vergleich mit Referenzmessungen haben gezeigt, dass die tatsächlichen Kontaktwiderstände deutlich geringer sind. Um korrekte Messwerte zu erhalten, muss der Kontakt der Thermoelemente auf der Probe verbessert werden. Eine neue Gestaltung der Thermoelemente als Druckkontakte ist ein möglicher Ansatz zur Lösung des schlechten Übergangswiderstandes. Dies erfordert allerdings eine geschickte Konstruktion der Halterung, um einen zusätzlichen Einfluss der Halterung auf parasitäre Wärmeflüsse zu verhindern.

## 6 Fehlerdiskussion

In [2, 11, 13, 16, 61] werden Fehlerquellen bei der Charakterisierung von thermoelektrischen Materialien und im Speziellen die Messung des Seebeck-Koeffizienten diskutiert, auf denen die Überlegungen im folgenden Kapitel aufbauen. Es wird festgestellt, dass die korrekte Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten nicht, wie auf den ersten Blick zu vermuten ist, kompliziert ist. Dies zeigt auch die Streuung bei einem Vergleich von Messdaten an unterschiedlichen Messsystemen [27, 28]. Zur Bestimmung des relativen Seebeck-Koeffizienten sind mindestens zwei Temperaturen oder eine Temperaturdifferenz erforderlich.

Ein Problem ist die korrekte Bestimmung der Oberflächentemperatur der Probe. Die Messung erfolgt in der Regel über direkten Kontakt eines Thermoelements auf der Oberfläche, siehe Abbildung 65. Der direkte Kontakt führt zu einem parasitären Wärmefluss durch die Thermoelemente, bei höheren Temperaturen nimmt zusätzlich der Einfluss des Wärmeaustauschs durch Strahlung über die Thermoelementoberfläche zu. Dies führt zu einer Veränderung des Temperaturprofils der Probenoberfläche und somit zu einer falschen Bestimmung der Probentemperatur, dem sogenannten Cold-Finger-Effekt.

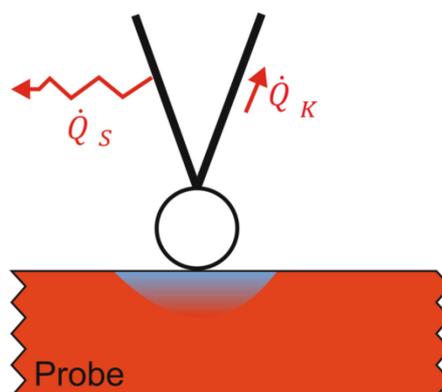
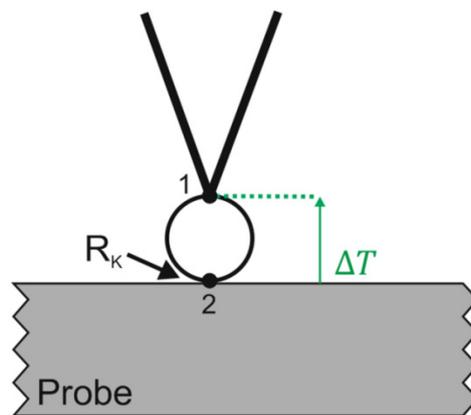


Abbildung 65: Fehlerquelle durch den Cold-Finger-Effekt. Wärmeableitung und Strahlungsverluste in den Thermoelementen führen zu einer Änderung des Temperaturprofils der Probenoberfläche und somit zu einer Abweichung zwischen der gemessenen und der tatsächlichen Oberflächentemperatur.

Zur Vermeidung von Oxidation geschieht die Charakterisierung thermoelektrischer Materialien meist unter inerten Bedingungen. Vakuum verringert die Wärmeverluste, da kein Wärmetransport durch Konvektion stattfindet. Nachteilig ist dies allerdings für den thermischen Übergangswiderstand zwischen der Probe und dem Thermoelement zur Temperaturmessung.

Ein thermischer Übergangswiderstand zwischen der Temperaturmessstelle und der Probenoberfläche verstärkt das Problem einer falschen Temperaturmessung, besonders bei Druckkontakten, siehe Abbildung 66. Der thermische Übergangswiderstand führt zu einer Temperaturdifferenz zwischen dem Ort der Temperaturmessung (1) und der Probenoberfläche (2).



**Abbildung 66: Skizze zur Darstellung eines Fehlers durch einen Übergangswiderstand  $R_K$  zwischen dem Thermoelement und der Probe.**

Zur Verbesserung der thermischen Ankopplung kann Gas, wie zum Beispiel Helium oder Argon, in die Messkammer eingefüllt werden [10]. Durch die zusätzliche Konvektion kann der Temperatursprung minimiert werden, was jedoch auch zu zusätzlichen Wärmeverlusten der Probe führt. Der Übergangswiderstand zwischen den Thermoelementen und dem Probenhalter ist in der CTEM sehr gering, da die Thermoelemente angeschweißt werden. Auch der Übergangswiderstand an der Kontaktschicht zwischen Probe und Probenhalter ist nicht von dem Gasdruck abhängig, da es sich nicht um einen Druckkontakt handelt. Das Flüssigmetalllot sorgt für einen geringen Übergangswiderstand zwischen den beiden Kontaktflächen.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Übergangswiderstände ist ein hoher Anpressdruck der Sonden. Bei Thermoelementen ist dies in der Regel schwierig, da sie aus zwei dünnen, verschweißten Drähten bestehen. Sie müssen einen geringen Durchmesser haben, um zum einen durch eine geringe Wärmekapazität eine schnelle Ansprechzeit zu haben und des Weiteren Wärmeleitungsverluste zu minimieren.

Mit geeigneten Loten ist auch eine Anbringung von Thermoelemente durch Löten möglich. Bei einem Lötkontakt sollte die Lot Menge gering sein, um einen Einfluss von zusätzlichen Wärmekapazitäten auf die Messung gering zu halten. Außerdem verstärkt eine ausgedehnte Lotstelle, wie auch eine nicht infinitesimal kleine Schweißperle der Thermoelemente das Problem der exakten Bestimmung des Spannungsabgriffes, siehe Abbildung 67. Die Kenntnis des exakten Abstandes ist zum einen für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit wichtig. Dieser Fehler tritt sowohl bei Druckkontakten aufgrund der nicht punktförmigen Kontaktflächen als auch bei angeschweißten Thermoelementen auf. Im CTEM-Aufbau haben die Thermoelemente einen Durchmesser von 125  $\mu\text{m}$ , die Schweißperle hat im optimalen Fall etwa die Dicke von zwei Thermoelementen. In der Praxis sollte die Schweißperle allerdings etwas dicker angesetzt werden, da dadurch die Stabilität der Verbindung vergrößert und das Anschweißen der Thermoelemente erleichtert wird. Wird nun eine Probe der Länge 4 mm und ein Abstand der Sonden von 60% der Probenlänge angenommen, so beträgt die maximal mögliche Abweichung circa 10%.

Mit Hilfe der Sonden-Methode aus Abschnitt 5.2 kann dieses Problem umgangen werden, was allerdings praktisch noch zu beweisen ist. Bei der Seebeck-Messung muss die Temperatur am Ort des Spannungsabgriffes der Thermospannung mit der Temperatur der Temperaturmessstelle übereinstimmen, um das korrekte Verhältnis von  $\frac{U}{\Delta T}$  bilden zu können.

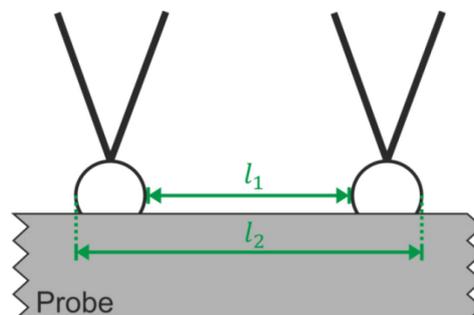
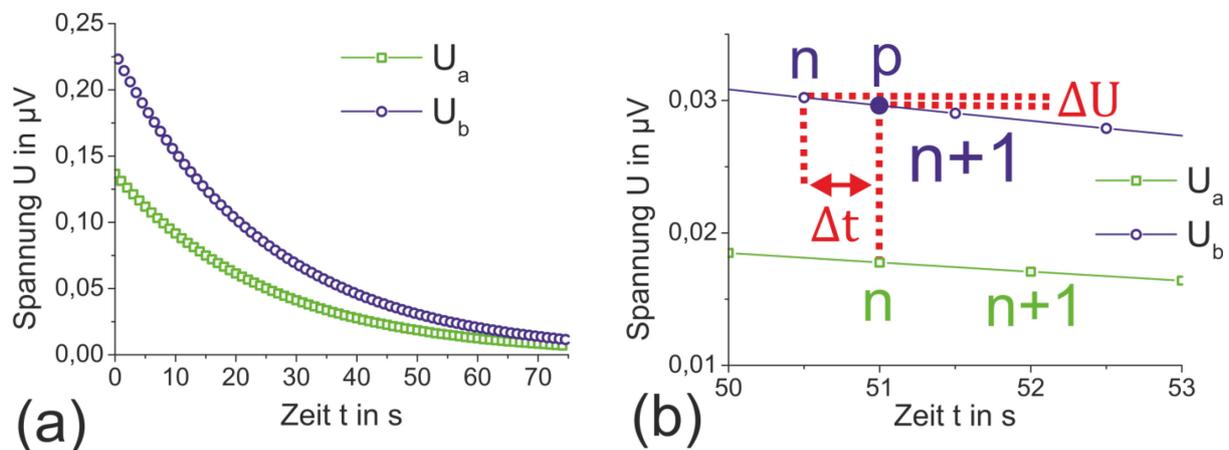


Abbildung 67: Fehlerquelle durch nicht exakte visuelle Bestimmung des Abstandes der Sonden.

In der CTEM-Messanlage wird ein Multimeter zur Messung von mehreren Spannungen verwendet. Die unterschiedlichen Spannungen werden durch die Verschaltung der Messleitungen in einem Switch-System umgeschaltet. Diese Messmethode ermöglicht nicht die zeitgleiche Messung von mehreren Spannungen, da jeder Schaltvorgang eine gewisse Zeit benötigt. Dieser Zeitversatz muss bei der Auswertung der Seebeck-Spannungen berücksichtigt werden, da ansonsten eine falsche Beziehung zwischen Temperatur- und Spannungsabfall angenommen wird. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 68 ein theoretischer Verlauf der an den gleichartigen Schenkelpaaren gemessenen Seebeck-Spannung dargestellt. Betrachtet man den Abfall im Detail in Teilbild (b), wird der zeitliche Versatz zwischen zwei Messpunkten deutlich.



**Abbildung 68: Theoretischer Messverlauf der an den unterschiedlichen Schenkeln des Thermoelements gemessenen Spannungen.**

Zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten wird in der differentiellen Methode das Verhältnis  $\frac{U_{a,n}}{U_{b,n}}$  zum Zeitpunkt  $\Delta T_n$  betrachtet. Durch den zeitlichen Versatz muss allerdings das Verhältnis entspricht  $\frac{U_{a,n}}{U_{b,p}}$  mit  $U_{b,p} = U_{b,n} - \Delta U$  gebildet werden. Für einen kleinen Zeitversatz gilt  $U_{b,p} = \frac{U_{b,n} + U_{b,n+1}}{2}$ .

Ein zeitlicher Versatz von 0,5 s zwischen  $U_{b,n}$  und  $U_{b,p}$  führt in der CTEM Messanlage mit Typ E-Thermoelementen zu einem Fehler in der Seebeck Berechnung von 3,5%.

Auch die Thermoelemente selbst können eine Fehlerquelle bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten sein. Zum einen gibt es eine kalibrierungsbedingte Restunsicherheit in dem Seebeck-Koeffizienten der Thermoelementadern, zum anderen können sich die Materialeigenschaften der Thermoelemente durch Alterung und Kontamination verändern.

In vielen Messanlagen sind die Thermoelemente hohen Temperaturen ausgesetzt und in direktem Kontakt mit den thermoelektrischen Materialien, was zu Diffusionsprozessen führen kann. Platin wird aufgrund seiner Stabilität gegenüber Sauerstoff und anderen Oxiden häufig als Thermoelementleitung eingesetzt, es neigt jedoch dazu, mit vielen in thermoelektrischen Materialien enthaltenen Komponenten zu reagieren [2].

Für die Bestimmung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit wird in der Regel eine über den gesamten Temperaturbereich konstante Probenlänge angenommen und die thermische Ausdehnung vernachlässigt. Der dadurch auftretende Fehler beträgt <0,5% bei einem Ausdehnungskoeffizienten von  $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für  $\text{CoSb}_3$  [90, 94] und einem Messbereich von  $\Delta T = 600 \text{ K}$ . Für  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$  ist der Fehler bei einem Ausdehnungskoeffizienten von  $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [95] circa doppelt so groß, allerdings noch knapp unter 1%.

Der Ausdehnungskoeffizient und somit der Fehler ist bei  $\text{FeSi}_2$  vergleichbar mit  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [96]. Da elektrische und thermische Leitfähigkeit gleichermaßen von dem Fehler der Probenausdehnung beeinflusst sind, kürzt sich dieser Fehler in der Berechnung der thermoelektrischen Gütezahl raus. Der Einfluss thermischer Ausdehnung auf die Charakterisierung von  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  wird in [97] detailliert beschrieben und im Rahmen der Messgenauigkeit kein Einfluss festgestellt.

Neben der Kontaktqualität ist die exakte Bestimmung der Probengeometrie eine nicht zu vernachlässigbare Fehlerquelle. Der Fehler geht proportional mit  $\Delta \left(\frac{1}{A}\right)$  in die Berechnung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit ein. Dies bedeutet, dass die Proben mit einer geringen Toleranz hergestellt und vermessen werden müssen.

Üblicherweise wird die Geometrie mit Hilfe eines digitalen Messschiebers bestimmt, der eine Auflösung von  $10 \mu\text{m}$  besitzt. Die Unsicherheit durch die Auflösung des Messschiebers ist vernachlässigbar klein  $\ll 1\%$ .

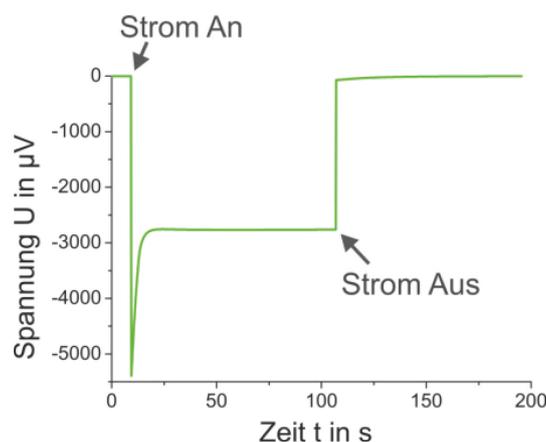
In der CTEM-Messanlage wird für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eine Wechselstrommessung mit anschließender FFT-Analyse durchgeführt. Im Zuge einer Fehlersuche aufgrund einer Abweichung zu Referenzmessungen wurde eine nicht konstante Frequenz der Stromquelle festgestellt. Im ursprünglichen Messprogramm wurde zur Auswertung eine konstante Frequenz angenommen, bei der die Strom- bzw. Spannungsamplitude bestimmt wurde. Durch die Abfrage des Momentanwertes mit einer festen Frequenz wurde unter Umständen nicht die Amplitude als der gesuchte Maximalwert bestimmt, was zu einem Fehler in der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit geführt hat.

Da die Verwendung nur eines Digitalmultimeters in Kombination mit einem Switch-System nicht die gleichzeitige Messung von Probenstrom und auftretender Spannung ermöglicht, muss die Stromquelle gut reproduzierbare und zeitlich stabile Ausgangsströme bereitstellen. Aufgrund dessen wurde die ursprüngliche Stromquelle ausgetauscht. Um einem Fehler durch eine nicht exakte Frequenz bei der FFT-Analyse vorzubeugen, wurde die Auswertung geändert. Das Messsignal wird nun durch einen Bandpass mit einer Bandbreite von 4 Hz gefiltert, um Störsignale zu minimieren. Anschließend wird die Amplitude in dem Fenster gesucht, anstelle der Abfrage des Momentanwertes bei einer fest vorgegebenen Frequenz.

Für die Harman-Messung ist eine konstante Gleichstromquelle erforderlich. Es stellte sich während dieser Arbeit heraus, dass die ursprünglich in der CTEM eingesetzte Stromquelle die Anforderung nicht erfüllt. Besonders bei höheren Stromstärken zeigte sich ein nicht zu erwartendes Verhalten der Messspannungen bei der Harman-Messung. Im Idealfall ist das Verhalten des Anstiegs der Thermospannung nach dem Einschalten und dem Ausschalten des Stroms symmetrisch, siehe Abschnitt 2.2.1.4.

In Abbildung 69 ist eine Beispielmessung mit der ursprünglichen Stromquelle abgebildet. Deutlich erkennbar ist der Unterschied zwischen dem Spannungsverlauf nach dem Einschalten und dem Ausschalten des Stroms. Das Ausschaltverhalten entspricht dem zu erwartenden exponentiellen Abfall der Thermospannung aufgrund der Entladung der Wärmekapazität der Blöcke über den thermischen Widerstand der Probe.

Das Verhalten nach dem Einschalten des Stroms resultiert nicht aus dem in der Probe durch Peltier-Wärme entstehenden Temperaturgradienten, sondern aus einem nicht konstanten Strom. Bei früheren Messungen ist dieses Verhalten nicht aufgefallen, da bislang nur das Ausschaltverhalten betrachtet worden ist.



**Abbildung 69:** Messdaten zum Spannungsverlauf in der Harman-Messung bei nicht konstanter Stromquelle.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Charakterisierung thermoelektrischer Materialien ist ein wesentlicher Bestandteil der thermoelektrischen Materialentwicklung. Eine vollständige Charakterisierung ist durch die Bestimmung der drei thermoelektrischen Kenngrößen (Seebeck-Koeffizient sowie elektrische und thermische Leitfähigkeit) möglich, aus denen die thermoelektrische Effektivität bestimmt werden kann. Die große Anzahl an Methoden, Labormesssystemen und inzwischen einigen kommerziellen Messsystemen zeigt die hohe Komplexität und Herausforderung einer korrekten Messung. Häufig erfolgt die Charakterisierung thermoelektrischer Materialien in mehreren Anlagen, da nur wenige Messsysteme alle drei thermoelektrischen Eigenschaften simultan messen können. Ein Grund dafür ist die erhöhte Komplexität einer kombinierten Messanlage durch die Notwendigkeit der Verbindung von elektrischen, thermischen und thermoelektrischen Messungen in einer Anlage und einer daraus resultierenden Vielzahl an zu erfüllenden Randbedingungen. Allerdings bietet die kombinierte Messung der drei thermoelektrischen Kenngrößen auch viele Vorteile wie eine Zeitersparnis aufgrund der schnelleren Messdauer und einen geringeren Präparationsaufwand für Proben und Anlagen, da nur eine Probe und nur eine Anlage für eine Messung vorbereitet werden müssen. Die Verwendung von nur einer Probe verringert zudem die Messunsicherheit, da alle Größen an ein und derselben Probe, unter denselben Bedingungen und in derselben Gradientenrichtung gemessen werden. Die Gleichzeitigkeit der einzelnen Messungen ist besonders bei instabilen Materialien wichtig, um die einzelnen Messgrößen miteinander vergleichen zu können und eine Veränderung der Materialien sichtbar zu machen. Messanlagen und Methoden können sich außerdem in den Anforderungen an die Probengeometrie unterscheiden, weshalb bei der Charakterisierung in mehreren Messanlagen möglicherweise mehrere Proben hergestellt werden müssen.

Das auf der Ioffe-Methode basierende Messsystem CTEM wurde in dieser Arbeit detailliert beschrieben. Mit diesem System ist eine simultane Bestimmung aller drei thermoelektrischen Kenngrößen möglich. Zusätzlich ist es möglich, mit der Harman-Methode die thermoelektrische Gütezahl direkt zu bestimmen. Ursprünglich wurde die Methode für Messungen von Flüssigstickstofftemperatur bis knapp oberhalb von Raumtemperatur (circa 400 K) entwickelt, da bei höheren Temperaturen Wärmeverluste die Messung verfälschen.

In dieser Arbeit konnte die Fähigkeit und die Genauigkeit dieser Anlage zur vollständigen Charakterisierung auch bei höheren Temperaturen demonstriert werden. Dazu wurde der Einfluss der Wärmeverluste anhand eines Referenzvergleichs gezeigt und zwei Methoden zur Lösung dieses Problems vorgestellt. Zum einen eine Erweiterung der ursprünglichen Harman-Methode [30, 31] zur Korrektur der Messdaten durch eine experimentelle Bestimmung der Wärmeverluste [52]. Mit dieser Methode und einem fest verlöteten Probenhalter konnte die Messfähigkeit der Anlage bis 873 K demonstriert werden. Die zweite Variante ist eine konstruktive Veränderung des Probenhalters. Die Strahlungsverluste werden durch die Anbringung von Superisolationsmaterial minimiert und eine korrekte Messung ist auch ohne Korrekturrechnung möglich.

Die Experimente haben gezeigt, dass ein wesentliches Problem bei Hochtemperaturmessungen in der Kontaktierung der Probe im Probenhalter besteht. Es wird ein Flüssigmetallot verwendet, um einen geringen elektrischen und thermischen Kontaktwiderstand zwischen der Probe und dem Probenhalter zu gewährleisten. Das in dem Flüssigmetall-Lot hauptsächlich enthaltene Gallium ist sehr reaktiv und neigt bei höheren Temperaturen zu einer Reaktion mit den untersuchten Probenmaterialien.

Um dieses Problem zu lösen, wurden Experimente zur Kontakt- und Schutzschichtentwicklung bei unterschiedlichen und im aktuellen Fokus der Forschung stehenden thermoelektrischen Materialien durchgeführt. Kontakt- und Schutzschichtentwicklungen sind sehr wichtige Schwerpunkte in der thermoelektrischen Forschung, einerseits in der Materialcharakterisierung und andererseits auch bei der Entwicklung von thermoelektrischen Modulen. An einer Auswahl von drei aktuellen thermoelektrischen Materialien ( $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ ,  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  und  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ ) sind Experimente zur maximalen Charakterisierungstemperatur in der CTEM und zur Entwicklung von Schutzschichten durchgeführt worden.  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  wurde aufgrund seiner potentiellen Nutzung als Referenzmaterial für die Messung des Seebeck-Koeffizienten im Temperaturbereich von 300 K bis 900 K ausgewählt, es zeigte sich eine Reaktion mit dem Galinstan®-Lot bei einer Temperatur von 350 K. Diese Temperatur ist noch weit von dem für  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  interessanten Temperaturbereich entfernt, weshalb eine Schutzschicht unbedingt erforderlich ist. Im aktuellen Fokus der thermoelektrischen Forschung stehen insbesondere ungiftige und kostengünstige Materialien sowie Materialien mit einer hohen Leistungsdichte, was besonders für mobile Anwendungen wichtig ist. Diese Anforderungen erfüllt  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ , weshalb dieses Material für diese Arbeit ausgewählt wurde. Es neigt allerdings schon bei Raumtemperatur zur Bildung einer schlecht leitenden Oxidschicht bei Verwendung des Galinstan®-Lotes, wodurch eine Charakterisierung in der CTEM ohne Schutzschicht nicht möglich ist.

$\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  hat gute thermoelektrische Eigenschaften in einem für viele Anwendungen interessanten Temperaturbereich. Eine Charakterisierung in der CTEM mit Galinstan® als Lot ist ohne Schutzschicht bis zu einer Temperatur von fast 600 K möglich, was jedoch noch weit unterhalb des für die Anwendung relevanten Bereiches von circa 900 K liegt. Für die drei untersuchten Materialien konnten somit die Reaktionstemperaturen mit Galinstan® und der Temperaturbereich zur Charakterisierung in der CTEM ohne Schutzschichtentwicklung festgestellt werden.

Zur Schichtentwicklung wurden unterschiedliche Ansätze der Beschichtungstechnologie verfolgt, die galvanische Beschichtung, die physikalische Gasphasenabscheidung und ein erweitertes Direktsintervverfahren. Mögliche Beschichtungsmaterialien (Chrom, Nickel, Titan und Wolfram) wurden bei 773 K für 24 h in einem Vakuumofen in direktem Kontakt mit Galinstan® ausgelagert. Mit Hilfe von REM-Untersuchungen wurden die Reaktionsschichten charakterisiert. Nur Wolfram stellte sich auch bei hohen Temperaturen als stabil heraus und zeigte keine Reaktion mit dem Lot. Chrom ist laut Literatur [56] bis 673 K stabil gegenüber dem Lot. Die Versuche haben gezeigt, dass sich bei höheren Temperaturen eine bröselige und schlecht leitende Schicht bildet, weshalb bei einem angestrebten Messbereich von bis zu 873 K in der CTEM eine andere Beschichtung der Blöcke des Probenhalters erforderlich ist. Titan bildet in Kontakt mit Galinstan®  $\text{Ga}_3\text{Ti}$ , eine intermetallische Verbindung. Bei Nickel diffundiert das Gallium ins Material und die restlichen Lotbestandteile (Indium und Zinn) lagern sich am Rand ab. Es bildet sich ein  $\text{Ga}_7\text{Ni}_3\text{-Ga}_3\text{Ni}_2$  Phasengemisch, das gut leitend ist und die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften nicht negativ beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Verhältnis zur Dauer einer Messung in der CTEM gering, weshalb mit Nickel beschichtete  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  und  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Proben bis 675 K und 575 K charakterisiert werden konnten. Dies bedeutet für beide Materialien eine deutliche Steigerung des möglichen Messbereiches.  $\text{FeCo}_{0.05}\text{Si}_{1.95}$  wurde galvanisch und  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$  mit dem Direktsintervverfahren beschichtet. Für  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  wurden Wolfram-Schichtsysteme untersucht, die mit dem PVD-Verfahren aufgebracht wurden. Das Problem beim direkten Aufbringen von Wolfram auf  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  war ein hoher Kontaktwiderstand aufgrund einer schlechten Schichthftung und stark unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten beider Materialien. Dies führte zur Schichtablösung. Eine Vorgehensweise bei stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist die Entwicklung von Mehrschichtsystemen. Dabei wird in einem Zwischenschritt eine Ausgleichsschicht zwischen der Probe und der Schutzschicht aufgebracht. Titan konnte in der Literatur [81] bereits erfolgreich auf  $\text{CoSb}_3$  aufgebracht werden und auch ein Mehrschichtsystem von Titan und Molybdän konnte hergestellt werden [88].

In dieser Arbeit wurde deshalb ein Mehrschichtsystem mit Titan als Zwischenschicht und Wolfram als Diffusionsschicht hergestellt. Das entwickelte Mehrschichtsystem zeigte eine gute Homogenität der Wolfram- und der Titanschicht sowie eine gute Schichthaftung zwischen beiden Schichten. Allerdings lag auch hier das Problem bei der Schichthaftung des Mehrschichtsystems auf der  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$ -Probe. Die Schicht ließ sich leicht von der Probe ablösen, was durch eine REM-Untersuchung bestätigt wurde. Für  $\text{In}_{0,25}\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$  konnte die Schichtentwicklung nicht vollständig abgeschlossen werden, allerdings wurde ein vielversprechender Ansatz mit einem Mehrschichtsystem mit Wolfram als Schutzschicht und Titan als Zwischenschicht aufgezeigt und untersucht, der weiter verfolgt werden sollte.

Der elektrische und thermische Kontaktwiderstand zwischen dem Probenhalter und der Probe oder der Kontaktschicht führen unvermeidlich zu einer Messunsicherheit, die bei nicht vorhandenen Referenzdaten unbekannt ist. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden vorgestellt, mit denen der thermische und auch der elektrische Kontaktwiderstand messtechnisch bestimmt und somit die Messdaten korrigiert werden können. Zum einen wurde eine Analyse der schnellen Prozesse bei der Harman-Messung zur Bestimmung des relativen thermischen Kontaktwiderstandes vorgestellt. Der Kontaktwiderstand konnte durch Messungen bestimmt und Ergebnisse konnten damit korrigiert werden, was zu einer verbesserten Übereinstimmung mit Referenzwerten führte. Eine weitere Methode, die auf einem erweiterten Messaufbau mit zusätzlichen Sonden auf der Probe basiert, wurde vorgestellt. Diese Methode ermöglicht sowohl die Bestimmung des thermischen und des elektrischen Kontaktwiderstands, als auch eine Bestimmung des Abstands der Sonden auf der Probe durch eine thermoelektrische Messung. Die CTEM-Messanlage und das Messprogramm wurden in dieser Arbeit für diese neue Methode angepasst und erprobt. Es zeigte sich, dass ein hoher Übergangswiderstand zwischen den Thermoelementen und der Probe die Messungen beeinflusst hat. Dies führte zu einer Überschätzung des thermischen Kontaktwiderstandes zwischen den Blöcken des Probenhalters und der Probe und zu einer falschen Bestimmung des Sondenabstandes führte. Der falsch bestimmte Sondenabstand führte wiederum zu einer erheblichen Unterschätzung des elektrischen Kontaktwiderstandes. Ein Vergleich mit Referenzdaten und der experimentellen Bestimmung des thermischen Kontaktwiderstandes aus den schnellen Prozessen bei einer Stromänderung der Harman-Messung konnte dies bestätigen. Das Problem der Überschätzung des thermischen Kontaktwiderstandes und einer daraus resultierenden fehlerhaften weiteren Auswertung konnte in dieser Arbeit nicht gelöst werden. Ursache ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein schlechter Übergangswiderstand der angeschweißten Thermoelemente auf der Probe.

Als mögliche Lösung ist die Gestaltung der Sonden als Druckkontakte angedacht, dies jedoch erfordert eine neue Konstruktion des Probenhalters. Eine besondere Herausforderung bei der Konstruktion der neuen Sonden ist die Gewährleistung eines minimalen parasitären Wärmeflusses entlang dieser Sonden. Abschließend wurden mögliche Fehlerquellen bei der Charakterisierung thermoelektrischer Materialgrößen in der CTEM diskutiert.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass der Temperaturbereich der vorgestellten simultanen Messanlage zur vollständigen Charakterisierung thermoelektrischer Materialien deutlich erweitert werden konnte. Dies wurde durch Untersuchungen zum Einfluss der Wärmeverluste bei höheren Temperaturen auf die Messergebnisse und einer ausführlichen Untersuchung zur Kontaktentwicklung erreicht. Die Ergebnisse der Kontaktierungsstudien können auch bei der Entwicklung von Modulkontakten verwendet werden. Des Weiteren wurden zwei neue Methoden zur Bestimmung von Kontaktwiderständen (elektrisch und thermisch) und zur Bestimmung des Abstandes von Potentialsonden aus einer thermoelektrischen Messung vorgestellt und experimentell angewendet.

## 8 Anhang

### 8.1 Herleitung eines Zustandsraummodells für das thermische Ersatzschaltbild der CTEM zur Aufstellung der Differentialgleichungen

In diesem Kapitel wird eine Methode zur Beschreibung eines thermischen Systems mit Hilfe der Zustandsraumdarstellung dargestellt, welche sich aus dem thermischen Ersatzschaltbild ergibt, beschrieben. Das Ziel dieses Ansatzes ist die Beschreibung der thermischen Vorgänge im Probenhalter der CTEM mit Differentialgleichungen, um das zeitliche Verhalten abzuschätzen. Das Übertragungssystem dient zur Beschreibung der Abhängigkeiten von Ausgangsgrößen  $y_r(t)$  eines Systems von den Eingangsgrößen  $u_m(t)$  des Systems. Die Übertragungsfunktion ist die mathematische Beschreibung der physikalischen Vorgänge im System [98, 99].

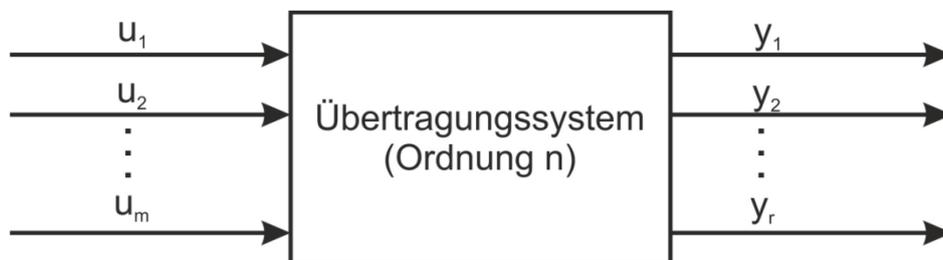


Abbildung 70: Modell für ein Übertragungssystem im Zustandsraum.  $u_m$  sind die Eingangsgrößen und  $y_r$  die Ausgangsgrößen des vorliegenden Systems.

Zur Beschreibung eines Übertragungssystems kann ein Zustandsraummodell aufgestellt werden. Zustandsgrößen  $x_n(t)$  sind zeitlich abhängige Systemgrößen. Alle zusammen ergeben den Zustandsvektor  $\underline{x}(t)$ , mit dem der aktuelle Zustand des Systems vollständig beschreiben werden kann.

Die Zustandsgleichung beschreibt die zeitliche Ableitung der Zustandsgrößen. Sie setzt sich aus der Systemmatrix  $\underline{A}$ , dem Zustandsvektor  $\underline{x}(t)$ , der Eingangsmatrix  $\underline{B}$  und dem Eingangsvektor  $\underline{u}(t)$  zusammen

$$\dot{\underline{x}}(t) = \underline{A} \cdot \underline{x}(t) + \underline{B} \cdot \underline{u}(t). \quad (8.1)$$

Die Systemmatrix beschreibt die Wirkung der Zustandsgrößen auf das Eigenverhalten und die Eingangsmatrix die Wirkung der Eingangsgrößen. Der Eingangsvektor enthält alle auf das System wirkende Eingangsgrößen.

$$\dot{\underline{x}}(t) = \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x_1(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{n1} & \cdots & b_{nm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_1(t) \\ \vdots \\ u_m(t) \end{bmatrix}. \quad (8.2)$$

Somit ergeben sich die Zustandsdifferentialgleichungen wie folgt

$$\frac{dx_1}{dt} = a_{11}x_1 + \cdots + a_{1n}x_n + b_{11}u_1 + \cdots + b_{1m}u_m, \quad (8.3)$$

⋮

$$\frac{dx_n}{dt} = a_{n1}x_1 + \cdots + a_{nm}x_n + b_{n1}u_1 + \cdots + b_{nm}u_m. \quad (8.4)$$

Die Ausgangsgrößen des Systems ergeben sich aus der Ausgangsgleichung, die sich aus der Ausgangsmatrix  $\underline{C}$  und der Durchgangsmatrix  $\underline{D}$  ergibt

$$\underline{y}(t) = \underline{C} \cdot \underline{x}(t) + \underline{D} \cdot \underline{u}(t) \text{ und} \quad (8.5)$$

$$\underline{y}(t) = \begin{bmatrix} y_1(t) \\ \vdots \\ y_r(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{r1} & \cdots & c_{rn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d_{11} & \cdots & d_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{r1} & \cdots & d_{rm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_1(t) \\ \vdots \\ u_m(t) \end{bmatrix}. \quad (8.6)$$

Für die Ausgangsgleichungen gilt folglich

$$y_1 = c_{11}x_1 + \dots + c_{1n}x_n + d_{11}u_1 + \dots + d_{1m}u_m \text{ und} \quad (8.7)$$

$$y_r = c_{r1}x_1 + \dots + c_{rn}x_n + d_{r1}u_1 + \dots + d_{rm}u_m. \quad (8.8)$$

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 71 der Zusammenhang der Systemgrößen in einem Blockschaltbild dargestellt.

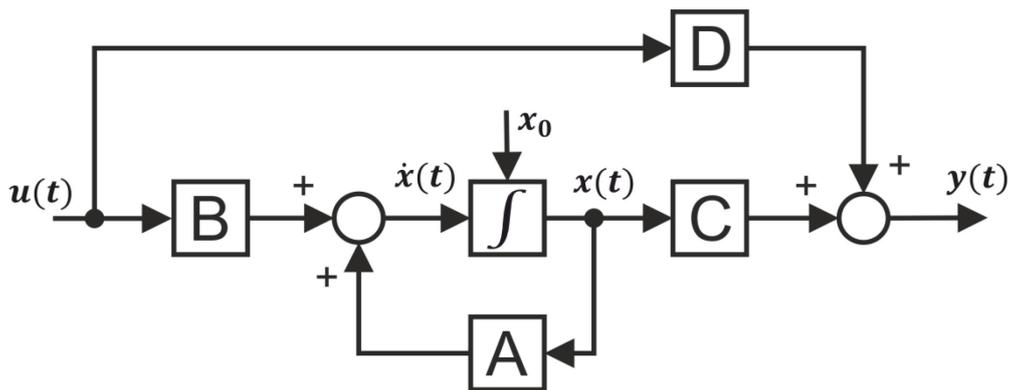


Abbildung 71: Schematischer Zusammenhang der Größen im Zustandsraummodell.

### 8.1.1 Anwendung auf die CTEM

Um aus dem Zustandsraummodell die Differentialgleichungen für die Messungen in der CTEM aufzustellen, wird das thermische Ersatzschaltbild benötigt. Eingangsgröße des Systems ist im einfachsten angenommenen Fall der Seebeck-Messung der Wärmestrom eines Blockheizers.

An einem einfachen Beispiel soll zunächst die prinzipielle Vorgehensweise zur Aufstellung eines Zustandsraummodells eines thermischen Ersatzschaltbildes erklärt werden, Abbildung 72. Eine Wärmequelle liefert eine Wärmeleistung  $\dot{Q}_H$ , die über eine Parallelschaltung eines thermischen Widerstandes mit dem Leitwert  $K$  und einem Kondensator  $C$  fließt.  $q_n$  sind die Wärmeströme,  $x_n$  die Temperaturdifferenzen und  $M_n$  die möglichen Maschen entsprechend den Kirchhoffschen Regeln.

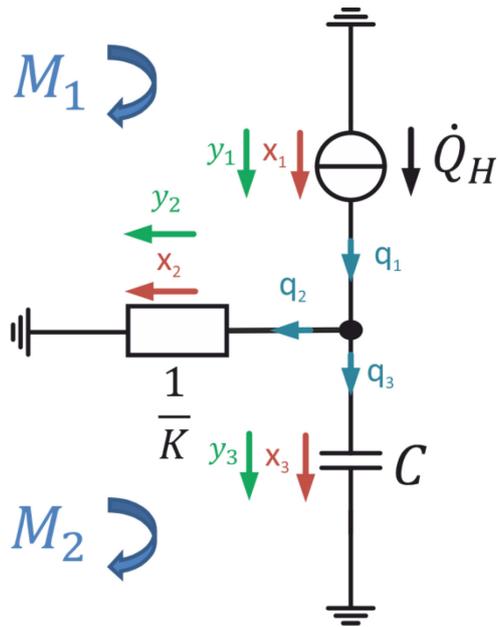


Abbildung 72: Einfaches Beispiel zur Erklärung der Vorgehensweise zum Aufstellen der Zustandsraumdarstellung eines thermischen Ersatzschaltbildes.

Aus dem thermischen Ersatzschaltbild lassen sich die Maschenregeln  $M_1$  und  $M_2$  aufstellen, dabei gilt  $\sum_{k=1}^n x_k = 0$ :

$$M_1: \quad x_1 + x_2 = 0, \quad (8.9)$$

$$M_2: \quad -x_2 + x_3 = 0 \text{ und} \quad (8.10)$$

Aus der Knotenregel  $\sum_{k=1}^n q_k = 0$  ergibt sich folgende Beziehung

$$q_1 - q_2 - q_3 = 0. \quad (8.11)$$

Für die Wärmeströme  $q_1$  bis  $q_3$  gilt:

$$q_1 = \dot{Q}_H, \quad (8.12)$$

$$q_2 = x_2 K \text{ und} \quad (8.13)$$

$$q_3 = C \frac{dx_3}{dt}. \quad (8.14)$$

Durch Einsetzen der Beziehungen in die Knotengleichungen ergibt sich

$$\dot{Q}_H - x_2 K - C \frac{dx_3}{dt} = 0. \quad (8.15)$$

Nach  $\frac{dx_3}{dt}$  umgestellt:

$$\frac{dx_3}{dt} = -x_2 \frac{K}{C} + \frac{\dot{Q}_H}{C}. \quad (8.16)$$

Es gilt  $x_2 = x_3$ :

$$\frac{dx_3}{dt} = -x_3 \frac{K}{C} + \frac{\dot{Q}_H}{C}. \quad (8.17)$$

Ziel dieses Ansatzes ist es, das thermische Verhalten zeitabhängig darzustellen. Die Ausgangsgrößen werden als Temperaturdifferenzen definiert, die sich an den Komponenten einstellen. Die Maschengleichungen ergeben die Beziehungen für die Ausgangsgrößen  $y_1$  bis  $y_3$ :

$$y_1 = -y_2, \quad (8.18)$$

$$y_2 = y_3 \text{ und} \quad (8.19)$$

$$y_3 = x_3. \quad (8.20)$$

Es gilt somit:

$$y_1 = -x_3 = \dot{Q}_H, \quad (8.21)$$

$$y_2 = x_3 \text{ und} \quad (8.22)$$

$$y_3 = x_3. \quad (8.23)$$

Mit Hilfe der aufgestellten Beziehungen ist das thermische Verhalten des angenommenen Systems vollständig beschrieben und Methoden zur Abschätzungen des zeitlichen Verhaltens können angewendet werden. Für den konkreten Fall der Seebeck-Kappa-Messung in der CTEM wurde ein vereinfachtes thermisches Ersatzschaltbild angenommen, siehe Abbildung 73.

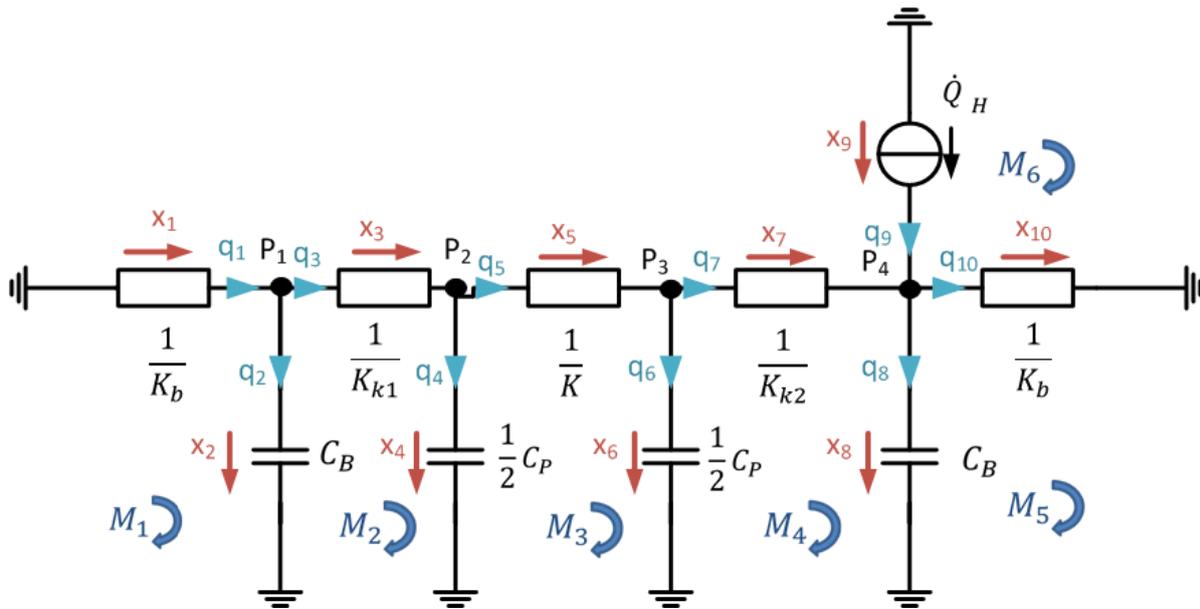


Abbildung 73: Vereinfachtes thermisches Ersatzschaltbild mit Zustandsgrößen für die Seebeck-Kappa-Messung in der CTEM für den einfachsten Fall mit nur einer externen Wärmequelle zur Erklärung der prinzipiellen Vorgehensweise. Dieses Modell kann um weitere Komponenten (z.B. Peltier-Wärmequellen) erweitert werden, um das tatsächliche Verhalten des Probenhalters besser abzubilden.

Vereinfacht werden eine symmetrische Temperaturverteilung in der Probe sowie ein konstanter Wärmestrom angenommen. Die Blöcke besitzen einen thermischen Leitwert  $K_b$  sowie eine Kapazität  $C_b$ . Zwischen der Probe und den Blöcken kann ein thermischer Kontaktwiderstand mit dem Leitwert  $K_{ki}$  vorhanden sein. Bei der Seebeck-Kappa-Messung wird dem System mit einem Heizer in den Blöcken Wärme  $\dot{Q}_H$  zugeführt. Dies ist die Eingangsgröße des Systems. Ausgangsgrößen sind die Temperaturunterschiede  $y_n$  an Widerständen und Kapazitäten, die sich durch die Wärmeströme  $q_n$  ergeben. Diese Vorgehensweise kann auch für den Fall der Harman-Messung erweitert werden, dazu muss das Modell um die Peltier-Wärmequelle/-senke an den Kontaktflächen der Probe als zusätzliche Eingangsgrößen erweitert werden. Auch die thermische Kopplung zur Umgebung durch Strahlungsaustausch und den parasitären Wärmefluss durch die Zuleitungen spiegelt dieses Modell nicht wider, was besonders bei höheren Temperaturen einen starken Einfluss hat.

Besonders die dadurch bedingten Abweichungen von den adiabatischen Bedingungen sind für eine realistische Vorhersage des Systemverhaltens wichtig.

Die Kirchhoffschen Knoten- und Maschenregel ergeben die Abhängigkeiten von  $q_n$  und  $x_n$ . Aus der Knotenregel  $\sum_{k=1}^n q_k = 0$  ergibt sich für  $P_1$  bis  $P_4$ :

$$q_1 - q_2 - q_3 = 0, \quad (8.24)$$

$$q_3 - q_4 - q_5 = 0, \quad (8.25)$$

$$q_5 - q_6 - q_7 = 0 \text{ und} \quad (8.26)$$

$$q_7 + q_9 - q_8 - q_{10} = 0. \quad (8.27)$$

Mit Hilfe der Maschenregel  $\sum_{k=1}^n x_k = 0$  ergibt sich für  $M_1$  bis  $M_6$ :

$$x_1 + x_2 = 0, \quad (8.28)$$

$$-x_2 + x_3 + x_4 = 0, \quad (8.29)$$

$$-x_4 + x_5 + x_6 = 0, \quad (8.30)$$

$$-x_6 + x_7 + x_8 = 0, \quad (8.31)$$

$$-x_8 + x_{10} = 0 \text{ und} \quad (8.32)$$

$$-x_9 - x_{10} = 0. \quad (8.33)$$

Aufgrund der verhältnismäßig geringen Temperaturänderungen werden die Wärmewiderstände als konstant angesehen. Die zeitlich veränderlichen Zustandsgrößen finden sich somit an den Kapazitäten. Für die Differentialgleichung einer thermischen Kapazität gilt:

$$q = C \frac{dx(t)}{dt}. \quad (8.34)$$

Für alle Wärmeströme an Widerständen gilt:

$$q = xK. \quad (8.35)$$

Der Zustandsvektor enthält alle zeitlich abhängigen Größen  $x_2$ ,  $x_4$ ,  $x_6$  und  $x_8$ :

$$\underline{x}(t) = \begin{bmatrix} x_2(t) \\ x_4(t) \\ x_6(t) \\ x_8(t) \end{bmatrix}. \quad (8.36)$$

Im nächsten Schritt müssen  $q = C \frac{dx(t)}{dt}$  und  $q = xk$  in die Knotengleichungen eingesetzt werden, um diese auf ihre Temperaturen  $x_i$  und zeitlichen Ableitungen zurückzuführen

$$q_2 = q_1 - q_3, \quad (8.37)$$

$$C_b \frac{dx_2(t)}{dt} = x_1 K_b - x_3 K_{k1} \text{ und} \quad (8.38)$$

$$\frac{dx_2(t)}{dt} = x_1 \frac{K}{C_b} - x_3 \frac{K_{k1}}{C_b}. \quad (8.39)$$

Mit den Beziehungen aus den Maschengleichungen muss diese Formel weiter umgeformt werden, sodass die Gleichung nur noch von den im Zustandsvektor enthaltenen Größen und den Eingangsgrößen abhängig ist. Somit folgt mit  $x_1 = -x_2$  und  $x_3 = x_2 - x_4$  eine Gleichung für  $\frac{dx_2(t)}{dt}$  in Abhängigkeit von den Zustandsgrößen

$$\frac{dx_2(t)}{dt} = x_2 \cdot \left( -\frac{K_b}{C_b} - \frac{K_{k1}}{C_b} \right) + x_4 \left( -\frac{K_{k1}}{C_b} \right). \quad (8.40)$$

Ein analoges Vorgehen für die Knotengleichungen  $q_4 = q_3 - q_5$ ,  $q_6 = q_5 - q_7$  und  $q_8 = q_7 + q_9 - q_{10}$  führt zu den Gleichungen für  $\frac{dx_4(t)}{dt}$ ,  $\frac{dx_6(t)}{dt}$  und  $\frac{dx_8(t)}{dt}$ :

$$\frac{dx_4(t)}{dt} = x_2 \frac{2K_{k1}}{C} + x_4 \left( -\frac{2K_{k1}}{C} - \frac{2K}{C} \right) + x_6 \frac{2K}{C}, \quad (8.41)$$

$$\frac{dx_6(t)}{dt} = x_4 \frac{2K}{C} + x_6 \left( -\frac{2K}{C} - \frac{2K_{k2}}{C} \right) + x_8 \frac{2K_{k2}}{C} \text{ und} \quad (8.42)$$

$$\frac{dx_8(t)}{dt} = x_6 \frac{K_{k2}}{C_b} + x_8 \left( -\frac{K_{k2}}{C} - \frac{K_b}{C_b} \right) + \dot{Q}_H \frac{1}{C_b}. \quad (8.43)$$

Daraus ergibt sich die Zustandsgleichung für das System.

$$\dot{\underline{x}}(t) = \begin{bmatrix} \left(-\frac{K_b}{c_b} - \frac{K_{k1}}{c_b}\right) & \left(-\frac{K_{k1}}{c_b}\right) & 0 & 0 \\ \frac{2K_{k1}}{c} & \left(-\frac{2K_{k1}}{c} - \frac{2K}{c}\right) & \frac{2K}{c} & 0 \\ 0 & \frac{2K}{c} & \left(-\frac{2K}{c} - \frac{2K_{k2}}{c}\right) & \frac{2K_{k2}}{c} \\ 0 & 0 & \frac{K_{k2}}{c_b} & \left(-\frac{K_{k2}}{c} - \frac{K_b}{c_b}\right) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_2(t) \\ x_4(t) \\ x_6(t) \\ x_8(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{1}{c_b} \end{bmatrix} \cdot \dot{Q}_H. \quad (8.44)$$

Aus dem thermischen Ersatzschaltbild mit Ausgangsgrößen lassen sich mit der Maschenregel gleiche Beziehungen aufstellen wie für die Zustandsgrößen

$$y_1 = -y_2, \quad (8.45)$$

$$-y_2 + y_3 + y_4 = 0, \quad (8.46)$$

$$-y_4 + y_5 + y_6 = 0, \quad (8.47)$$

$$-y_6 + y_7 + y_8 = 0, \quad (8.48)$$

$$-y_8 + y_{10} = 0 \text{ und} \quad (8.49)$$

$$-y_9 - y_{10} = 0. \quad (8.50)$$

Für die zeitlich abhängigen Zustandsgrößen gilt  $x_n = y_n$ . Durch weitere Umformungen nach reinen Abhängigkeiten von den Zustandsgrößen und den Eingangsgrößen wie zuvor bei der Aufstellung der Zustandsgleichung gelangt man zu den Bedingungen zur Aufstellung der Ausgangsgleichung.

Für den Temperaturabfall gilt:

$$y_1 = \frac{q_1}{K_b}. \quad (8.51)$$

Mit der Knotengleichung  $q_1 = q_2 + q_3$ , dem Zusammenhang an  $q_3 = \frac{y_3}{K_{k1}}$  und der Maschengleichung  $y_3 = y_2 - y_4$  ergibt sich für die Ausgangsgröße  $y_1$  eine nur von den Zustandsgrößen abhängige Gleichung. Außerdem gilt der Zusammenhang  $y_2 = x_2$  sowie  $y_4 = x_4$

$$y_1 = x_2 \left( \frac{1}{K_b} + \frac{K_{k1}}{K_b} \right) + x_4 \left( -\frac{K_{k1}}{K_b} \right). \quad (8.52)$$

Dieselbe Vorgehensweise führt zu den restlichen Gleichungen.

$$y_2 = x_2, \quad (8.53)$$

$$y_3 = x_4 \left( \frac{1}{K_{k1}} + \frac{K}{K_{k1}} \right) + x_6 \frac{K}{K_{k1}}, \quad (8.54)$$

$$y_4 = x_4, \quad (8.55)$$

$$y_5 = x_6 \left( \frac{1}{K} - \frac{K_{k2}}{K} \right) + x_8 \frac{K_{k2}}{K}, \quad (8.56)$$

$$y_6 = x_6, \quad (8.57)$$

$$y_7 = x_8 \left( \frac{1}{K_{k2}} + \frac{K_b}{K_{k2}} \right) - \frac{x_9}{K_{k2}}, \quad (8.58)$$

$$y_8 = x_8, \quad (8.59)$$

$$y_9 = \dot{Q}_H \text{ und} \quad (8.60)$$

$$y_{10} = x_6 \left( -\frac{K_{k2}}{K_b} \right) + x_8 \left( -\frac{1}{K_b} + \frac{K_{k2}}{K_b} \right) + \frac{x_9}{K_b}, \quad (8.61)$$

Es lässt sich nun die Ausgangsgleichung des Systems aufstellen.

$$\underline{y}(t) = \begin{bmatrix} \left(\frac{1}{K_b} + \frac{K_{k1}}{K_b}\right) & \left(-\frac{K_{k1}}{K_b}\right) & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1}{K_{k1}} + \frac{K}{K_{k1}}\right) & \frac{K}{K_{k1}} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{1}{K} - \frac{K_{k2}}{K}\right) & \frac{K_{k2}}{K} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{1}{K_{k2}} + \frac{K_b}{K_{k2}}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \left(-\frac{K_{k2}}{K_b}\right) & \left(-\frac{1}{K_b} + \frac{K_{k2}}{K_b}\right) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_2(t) \\ x_4(t) \\ x_6(t) \\ x_8(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -\frac{1}{K_{k2}} \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ \frac{1}{K_b} \end{bmatrix} \cdot \dot{Q}_H \quad (8.62)$$

Der Ansatz der Zustandsraumdarstellung wurde hier als Möglichkeit zur Beschreibung des thermischen Zeitverhaltens von Systemen vorgestellt. Aus einer simplen Systembeschreibung mittels thermischer Ersatzschaltbilder können dessen Differentialgleichungen aufgestellt werden und Abschätzungen, wie zum Beispiel der Einfluss von Kontaktwiderständen, durchgeführt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Das hier vorgestellte und stark vereinfachte Modell diente zur Vorstellung der Vorgehensweise und kann beliebig erweitert werden, um das Systemverhalten realistischer darzustellen.

1. Seebeck, T.J., *Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz*. Annalen der Physik, 1826. **82**(2): p. 133-160.
2. Borup, K.A., et al., *Measuring thermoelectric transport properties of materials*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(2): p. 423-435.
3. Wang, H., et al., *Comparison of Thermoelectric Transport Measurement Techniques Using n-type PbSe*. J. Electron. Mater., 2015. **44**(6): p. 1967-1971.
4. Min, G., *Thermoelectric Module Design Theories*, in *Thermoelectrics Handbook*. 2005, CRC Press. p. 11-1-11-15.
5. García-Cañadas, J. and G. Min, *Preparation and characterisation of contacts for high temperature thermoelectric modules*. AIP Conference Proceedings, 2012. **1449**(1): p. 454-457.
6. Skomedal, G., et al., *Methods for Enhancing the Thermal Durability of High-Temperature Thermoelectric Materials*. J. Electron. Mater., 2013. **43**(6): p. 1946-1951.
7. Peltier, J.C.A., *Nouvelles expériences sur la calorité des courans électriques*. Annales de Chimie et de Physique, 1834. **2**: p. 371-387.
8. Thomson, W., IX.— *On the Dynamical Theory of Heat. Part V. Thermo-electric Currents*. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 1857. **21**(1): p. 123-171.
9. Anatyshuk, L.I. and V.V. Lysko, *On Improvement of the Accuracy and Speed in the Process of Measuring Characteristics of Thermoelectric Materials*. J. Electron. Mater., 2014. **43**(10): p. 3863-3869.
10. Burkov, A.T., et al., *Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K*. Measurement Science and Technology, 2001. **12**(3): p. 264.
11. Iwanaga, S., et al., *A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient*. Rev. Sci. Instrum., 2011. **82**(6): p. 063905.
12. Boffoué, O., et al., *Experimental setup for the measurement of the electrical resistivity and thermopower of thin films and bulk materials*. Rev. Sci. Instrum., 2005. **76**(5): p. 053907.
13. De Boor, J., et al., *High-temperature measurement of Seebeck coefficient and electrical conductivity*. J. Electron. Mater., 2013. **42**(7): p. 1711-1718.
14. Ziolkowski, P., et al. *Thermoelectric standardisation-Reference materials and characterisation*. in *9th European Conference on Thermoelectrics, ECT 2011*. 2012. Thessaloniki.
15. Goldsmid, H.J., *Introduction to Thermoelectricity*. 1 ed. Springer Series in Materials Science. 2010: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 242.
16. Martin, J., T. Tritt, and C. Uher, *High temperature Seebeck coefficient metrology*. J. Appl. Phys., 2010. **108**(12): p. 121101.
17. van der Pauw, L.J., *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Research Reports, 1958. **13**(1): p. 1-9.
18. Böttger, P.H.M., et al., *High temperature Seebeck coefficient and resistance measurement system for thermoelectric materials in the thin disk geometry*. Rev. Sci. Instrum., 2012. **83**(2): p. 025101.
19. Wang, X., L. Zhi, and K. Müllen, *Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells*. Nano Letters, 2008. **8**(1): p. 323-327.
20. Toberer, E.S., L.L. Baranowski, and C. Dames, *Advances in Thermal Conductivity*. Annual Review of Materials Research, 2012. **42**(1): p. 179-209.
21. Parker, W.J., et al., *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*. J. Appl. Phys., 1961. **32**(9): p. 1679-1684.
22. Goupil, C., *Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements*. Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements. 2016. 1-340.
23. Kraemer, D. and G. Chen, *A simple differential steady-state method to measure the thermal conductivity of solid bulk materials with high accuracy*. Rev. Sci. Instrum., 2014. **85**(2): p. 025108.
24. Cahill, D.G., *Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: The 3 $\omega$  method*. Rev. Sci. Instrum., 1990. **61**(2): p. 802-808.
25. Wang, H. and M. Sen, *Analysis of the 3-omega method for thermal conductivity measurement*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009. **52**(7-8): p. 2102-2109.
26. Ziolkowski, P., et al., *Probing thermopower on the microscale*. physica status solidi (a), 2013. **210**(1): p. 89-105.
27. Wang, H., et al., *Transport properties of bulk thermoelectrics - An international round-robin study, Part I: Seebeck coefficient and electrical resistivity*. J. Electron. Mater., 2013. **42**(4): p. 654-664.

28. Wang, H., et al., *Transport Properties of Bulk Thermoelectrics: An International Round-Robin Study, Part II: Thermal Diffusivity, Specific Heat, and Thermal Conductivity*. J. Electron. Mater., 2013. **42**(6): p. 1073-1084.
29. Richard, J.B., *Methodology for Testing Thermoelectric Materials and Devices*, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*. 1995, CRC Press.
30. Harman, T.C., J.H. Cahn, and M.J. Logan, *Measurement of thermal conductivity by utilization of the peltier effect*. J. Appl. Phys., 1959. **30**(9): p. 1351-1359.
31. Harman, T.C., *Special techniques for measurement of thermoelectric properties*. J. Appl. Phys., 1958. **29**(9): p. 1373-1374.
32. Singh, R., et al., *Direct measurement of thin-film thermoelectric figure of merit*. Appl. Phys. Lett., 2009. **94**(21).
33. Amatyia, R., P.M. Mayer, and R.J. Ram, *High temperature Z-meter setup for characterizing thermoelectric material under large temperature gradient*. Rev. Sci. Instrum., 2012. **83**(7).
34. Muto, A., et al., *Thermoelectric properties and efficiency measurements under large temperature differences*. Rev. Sci. Instrum., 2009. **80**(9).
35. Iwasaki, H., et al., *Development of a measurement system for the figure of merit in the high-temperature region*. J. Electron. Mater., 2013. **42**(7): p. 1840-1845.
36. Kraemer, D. and G. Chen, *High-accuracy direct ZT and intrinsic properties measurement of thermoelectric couple devices*. Rev. Sci. Instrum., 2014. **85**(4): p. 045107.
37. Vasilevskiy, D., et al., *System for Simultaneous Harman-Based Measurement of All Thermoelectric Properties, from 240 to 720 K, by Use of a Novel Calibration Procedure*. J. Electron. Mater., 2014. **44**(6): p. 1733-1742.
38. Kallaher, R.L., C.A. Latham, and F. Sharifi, *An apparatus for concurrent measurement of thermoelectric material parameters*. Rev. Sci. Instrum., 2013. **84**(1).
39. Lenz, E., F. Edler, and P. Ziolkowski, *Traceable Thermoelectric Measurements of Seebeck Coefficients in the Temperature Range from 300 K to 900 K*. International Journal of Thermophysics, 2013. **34**(10): p. 1975-1981.
40. Fedorov, M.I. and V.K. Zaitsev, *Thermoelectrics of Transition Metal Silicides*, in *Thermoelectrics Handbook*. 2005, CRC Press. p. 31-1-31-20.
41. Ziolkowski, P., et al., *Iron Disilicide as High-Temperature Reference Material for Traceable Measurements of Seebeck Coefficient Between 300 K and 800 K*. J. Electron. Mater., 2016: p. 1-13.
42. Vasilevskiy, D., et al., *Bulk Mg<sub>2</sub>Si Based n-type Thermoelectric Material Produced by Gas Atomization and Hot Extrusion*. Mater. Today: Proceedings, 2015. **2**(2): p. 523-531.
43. Skomedal, G., et al., *Design, assembly and characterization of silicide-based thermoelectric modules*. Energy Conversion and Management, 2016. **110**: p. 13-21.
44. Sales, B.C., D. Mandrus, and R.K. Williams, *Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials*. Science, 1996. **272**(5266): p. 1325-1328.
45. Slack, G.A. and V.G. Tsoukala, *Some properties of semiconducting IrSb<sub>3</sub>*. J. Appl. Phys., 1994. **76**(3): p. 1665-1671.
46. Voneshen, D.J., et al., *Suppression of thermal conductivity by rattling modes in thermoelectric sodium cobaltate*. Nat Mater, 2013. **12**(11): p. 1028-1032.
47. Kolb, H., et al., *Simultaneous measurement of all thermoelectric properties of bulk materials in the temperature range 300–600 K*. Rev. Sci. Instrum., 2015. **86**(7): p. 073901.
48. Campbell, M.R., C.A. Hogarth, and C.A. Hagger, *A Correction to the Theory of Harman's Method of Determining the Thermoelectric Figure of Merit*. International Journal of Electronics, 1965. **19**(6): p. 571-575.
49. McCarty, R., et al., *Methodology for minimizing losses for the Harman technique at high temperatures*. J. Electron. Mater., 2012. **41**(6): p. 1274-1279.
50. Kwon, B., et al., *Impact of parasitic thermal effects on thermoelectric property measurements by Harman method*. Rev. Sci. Instrum., 2014. **85**(4).
51. Ioffe, A.V. and A.F. Ioffe, *Measurement of the thermal conductivity of semiconductors in the vicinity of room temperature*. Soviet Physics, 1958. **3**(11): p. 2163-2168.
52. Stecker, K. and M. Teubner, *Untersuchungen verschiedener Methoden der Wärmeleitmessungen an Halbleitern*. Wiss. Z. Univ. Halle, 1967. **XVI'67 M**(H. 1): p. S. 1.
53. Müller, E., *Bandstruktur und Ladungsträgerstreuung in p-leitenden (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Mischkristallen*, Dissertation. Fortschritt-Berichte VDI, 1998. **19**(112).
54. Stiewe, C., *Nanostrukturierte CoSb<sub>3</sub>-Skutterudite - Neue Materialien für die Thermogeneratorik*, 2009, Justus-Liebig-Universität Gießen. p. 133.
55. Przybyszewski, J.S., *Tungsten as a Slipping Material for Use with Gallium Lubrication in Ultrahigh Vacuum*, in *NASA TN 1971*.

56. Prokhorenko, V.Y., et al., *Liquid gallium: Potential uses as a heat-transfer agent*. High Temp., 2000. **38**(6): p. 954-968.
57. Morley, N.B., et al., *GaInSn usage in the research laboratory*. Rev. Sci. Instrum., 2008. **79**(5): p. 056107.
58. Goldsmid, H.J., *The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Bismuth Telluride*. Proceedings of the Physical Society, 1958. **71**(4): p. 633.
59. Snyder, G.J. and E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nat Mater, 2008. **7**(2): p. 105-114.
60. Burkov, A.T., *Measurements of Resistivity and Thermopower*, in *Thermoelectrics Handbook*. 2005, CRC Press. p. 22-1-22-12.
61. Joshua, M., *Protocols for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient in thermoelectric materials*. Measurement Science and Technology, 2013. **24**(8): p. 085601.
62. Terry, M.T., *Electrical and Thermal Transport Measurement Techniques for Evaluation of the Figure-of-Merit of Bulk Thermoelectric Materials*, in *Thermoelectrics Handbook*. 2005, CRC Press. p. 23-1-23-20.
63. Jacquot, A., et al., *Theoretical Study of the Harman- Method for Evaluating the Thermoelectric Performance of Materials and Components at High Temperature*, in *European Conference on Thermoelectrics (ECT)2007*, European Thermoelectric Society: Odessa.
64. Caillat, T., A. Borshchovsky, and J.P. Fleurial, *Properties of single crystalline semiconducting CoSb<sub>3</sub>*. J. Appl. Phys., 1996. **80**(8): p. 4442-4449.
65. TechnoPhysik\_Group, *POROTHERM 1000 Technische Spezifikation*.
66. Ebling, D., et al., *Module Geometry and Contact Resistance of Thermoelectric Generators Analyzed by Multiphysics Simulation*. J. Electron. Mater., 2010. **39**(9): p. 1376-1380.
67. Rowe, D.M. and G. Min, *Design theory of thermoelectric modules for electrical power generation*. IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology, 1996. **143**(6): p. 351-356.
68. Brito, F.P., et al., *Analysis of the Effect of Module Thickness Reduction on Thermoelectric Generator Output*. J. Electron. Mater., 2015. **45**(3): p. 1711-1729.
69. Yukihiro, I. and U. Haruhiko, *Preparation and Thermoelectric Properties of Iron Disilicide*, in *Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics*. 2012, CRC Press. p. 1-25.
70. Yukihiro, I. and U. Haruhiko, *FIGURE 18.1 The equilibrium phase diagram for the system Fe-Si by Piton and Fay.  $\alpha$ -phase:FeSi<sub>2</sub>,  $\beta$ -phase:FeSi<sub>2</sub>,  $\epsilon$ -phase:FeSi.*, 2012, CRC Press: Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics.
71. Platzek, D., et al. *Potential-Seebeck-Microprobe(PSM): Measuring the spatial resolution of the seebeck coefficient and the electric potential*. in *ICT'05: 24th International Conference on Thermoelectrics*. 2005. Clemson, SC.
72. de Boor, J., et al., *Fabrication and characterization of nickel contacts for magnesium silicide based thermoelectric generators*. J. Alloys Compd. , 2015. **632**: p. 348-353.
73. Baldwin, N.R. and D.G. Ivey, *Iron silicide formation in bulk iron-silicon diffusion couples*. J. Phase Equilib. , 1995. **16**(4): p. 300-307.
74. Plevachuk, Y., et al., *Thermophysical Properties of the Liquid Ga-In-Sn Eutectic Alloy*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(3): p. 757-763.
75. Sakamoto, T., et al., *Investigation of Barrier-Layer Materials for Mg<sub>2</sub>Si/Ni Interfaces*. J. Electron. Mater., 2015. **45**(3): p. 1321-1327.
76. Kerspe, J.H., *Aufgaben und Verfahren in der Oberflächenbehandlung: Neuere Entwicklungen in der Oberflächentechnik*. 2000: expert Verlag. 248.
77. Vossen, J.L. and W. Kern, *Thin Film Processes, Volume 2*. 1991: Academic Press. 888.
78. Mattox, D.M., *Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2010: Elsevier Ltd, Oxford. 746.
79. Milton, O., *Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure*. 2001: Academic Press. 794.
80. Zhao, D., H. Geng, and X. Teng, *Fabrication and reliability evaluation of CoSb<sub>3</sub>/W-Cu thermoelectric element*. J. Alloys Compd. , 2012. **517**: p. 198-203.
81. Zhao, D., et al., *Protective properties of magnetron-sputtered Ti coating on CoSb<sub>3</sub> thermoelectric material*. Appl. Surf. Sci. , 2014. **305**: p. 86-92.
82. Okamoto, H., *Cr-Ga (Chromium-Gallium)*. J. Phase Equilib. , 2007. **28**(3): p. 301-301.
83. Okamoto, H., *Ga-Ni (Gallium-Nickel)*. J. Phase Equilib. , 2010. **31**(6): p. 575-576.
84. Sen, P. and C.J. Kim, *Microscale Liquid-Metal Switches - A Review*. IEEE Trans. Ind. Electron., 2009. **56**(4): p. 1314-1330.
85. Okamoto, H., *Ga-Ti (Gallium-Titanium)*. J. Phase Equilib. , 2005. **26**(4): p. 398-398.
86. Barbier, F. and J. Blanc, *Corrosion of martensitic and austenitic steels in liquid gallium*. J. Mater. Res., 1999. **14**(03): p. 737-744.

87. *Ga<sub>3</sub>Ti (TiGa<sub>3</sub>) Crystal Structure: Datasheet from "LINUS PAULING FILE Multinaries Edition – 2012"* in SpringerMaterials ([http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0261127](http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0261127)), P. Villars and K. Cenzual, Editors., Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
88. Fan, J., et al., *Joining of Mo to CoSb<sub>3</sub> by spark plasma sintering by inserting a Ti interlayer*. Mater. Lett., 2004. **58**(30): p. 3876-3878.
89. Puyet, M., et al., *Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled CayCo<sub>4-x</sub>NixSb<sub>12</sub> skutterudites*. J. Appl. Phys., 2005. **97**(8): p. 083712.
90. Caillat, T., A. Borshchevsky, and J.P. Fleurial, *Thermal Expansion and Some Properties of CoSb<sub>3</sub>, RhSb<sub>3</sub> and IrSb<sub>3</sub>*. AIP Conference Proceedings, 1994. **301**(1): p. 517-520.
91. Hidnert, P.W.T.S., *THERMAL EXPANSION OF TUNGSTEN*. Scientific Papers of the Bureau of Standards, 1925. **20**: p. 483.
92. Song, B., et al., *The effects of diffusion barrier layers on the microstructural and electrical properties in CoSb<sub>3</sub> thermoelectric modules*. J. Alloys Compd. , 2014. **617**: p. 160-162.
93. De Boor, J., *Fabrication and Thermoelectric Characterization of Nanostructured Silicon*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät 2011*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. p. 166.
94. Rogl, G., et al., *Thermal expansion of skutterudites*. J. Appl. Phys., 2010. **107**(4): p. 043507.
95. Philippe, J., et al., *Lattice stability and formation energies of intrinsic defects in Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>Ge via first principles simulations*. J. Phys.: Condens. Matter, 2013. **25**(3): p. 035403.
96. Imai, M., Y. Isoda, and H. Uono, *Thermal expansion of semiconducting silicides β-FeSi<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>Si*. Intermetallics, 2015. **67**: p. 75-80.
97. Toberer, E.S., et al., *High temperature thermoelectric efficiency in lanthanum doped Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub>*. Physical Review B, 2008. **77**(7): p. 075203.
98. Czichos, H., *3.5.4 Zustandsraum in Mechatronik: Grundlagen und Anwendungen technischer Systeme 2015* Springer Fachmedien Wiesbaden p. 48 - 49.
99. Hart, S., *Thermische Modellbildung der Heiz-/Kühleinheit eines Thermomischers/Thermostaten und Abgleich mit dem Gerät in Maschinenbau 2013* Hamburg University of Applied Science.

## Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

---

Hendrik-Constantin Kolb

Koblenz, den 23.03.2016

## Publikationsliste

Kolb, H.; Sottong, R.; Dasgupta, T., Mueller, E., de Boor, J.; Evaluation of detachable Ga based solder contacts for thermoelectric materials; Submitted to Journal of Electronic Materials 2016-05-17

Kolb, H., Dasgupta, T., Zabrocki, K., Mueller, E., de Boor, J.; Simultaneous measurement of all thermoelectric properties of bulk materials in the temperature range 300-600 K; Review of Scientific Instruments 86 (7), 073901; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.149>

de Boor, J., Gupta, S., Kolb, H., Dasgupta, T., Mueller, E.; Thermoelectric transport and microstructure of optimized  $Mg_2Si_{0.8}Sn_{0.2}$ ; Journal of Materials Chemistry C3 (40), pp. 10467-10475; <http://dx.doi.org/10.1039/c5tc01535a>

de Boor, J.; Gloanec, C.; Kolb, H.; Sottong, R.; Ziolkowski, P.; Mueller, E.; Fabrication and characterization of nickel contacts for magnesium silicide based thermoelectric generators; Journal of Alloys and Compounds 632, pp. 348-353; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.149>

de Boor, J.; Dasgupta, T.; Kolb, H.; Compere, C.; Kelm, K.; Mueller, E.; Microstructural effects on thermoelectric efficiency: A case study on magnesium silicide; Acta Materialia 77, pp. 68-75; <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.041>

de Boor, J.; Compere, C.; Dasgupta, T.; Stiewe, C.; Kolb, H.; Schmitz, A.; Mueller, E.; Fabrication parameters for optimized thermoelectric  $Mg_2Si$ ; Journal of Materials Science 49 (8), pp. 3196-3204; <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-014-8023-8>

## Danksagung

Auf dem Weg zum Abschluss dieser Arbeit habe ich viel Unterstützung und Rat von einer Vielzahl an Personen erhalten. Bei allen Wegbegleitern möchte ich mich herzlichst bedanken.

Prof. Dr. Eckhard Müller gilt ein großer Dank für die Chance meinen Berufseinstieg im Zuge einer Bachelorarbeit in seiner Abteilung zu beginnen. Vielen Dank für die durchgängige Unterstützung, die inspirierenden Diskussionen und die Möglichkeit diese spannende Arbeit bis hin zu einer Dissertation fortzuführen und die Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter J. Klar für die Diskussionen über den Fortschritt und die Begutachtung der Arbeit.

Für die Unterstützung von Dr. Johannes de Boor in Form meines Betreuers am DLR möchte ich mich besonders bedanken. In unzähligen Diskussionen, mit vielen Ratschlägen und Ideen konnten einige Herausforderungen gelöst werden. Seine Unterstützung bei der Erstellung der Dissertation, von Publikationen und Präsentationen hatte einen großen Beitrag zur Steigerung von deren Qualität. Jederzeit stand er mir als Ansprechpartner zur Verfügung.

Dasselbe gilt auch für Dr. Andreas Sesselmann, der durch die Betreuung meiner Bachelorarbeit den Grundstein für alles Spätere gelegt hat. Während der gesamten Zeit konnte ich mich auch auf Dr. Knud Zabrocki bei der Hilfe zur Literaturrecherche und zur Korrekturlesung diverser Dokumente verlassen.

Ich freue mich sehr, dass die Arbeiten an der CTEM weiter gehen werden. Dazu möchte ich mich bei Dr. Andreas Schmitz und Dr. Christian Stiewe für die Vorbereitung und bei Gregor Opitz für die weiteren Arbeiten an der CTEM bedanken.

Auch jeder andere aus der Abteilung thermoelektrischen Materialien und Systeme hat mich bei meiner Arbeit unterstützt, weshalb ich mich bei allen bedanken möchte. Vielen Dank an Przemyslaw Blaschkewitz, Dr. Jayaram Dadda, Ines Druschke, Xavier le Floch, Dr. Gabriele Karpinski, Klaus Mull, Matthias Rossmeier, Werner Schönau, Reinhard Sottong, Markus Steines, Pawel Ziolkowski und selbstverständlich an alle anderen Kollegen und Kolleginnen am Institut für Werkstoff-Forschung.

Vielen Dank auch an die Projektpartner der Firma aixACCT Systems für die gemeinsamen Arbeiten an der Entwicklung einer kommerziellen Messanlage zur simultanen Charakterisierung thermoelektrischer Materialien.

Und zu guter Letzt ein ganz besonderer Dank an meine Frau Alina und meine Familie für die Unterstützung und das Beistehen während dieser Zeit.

