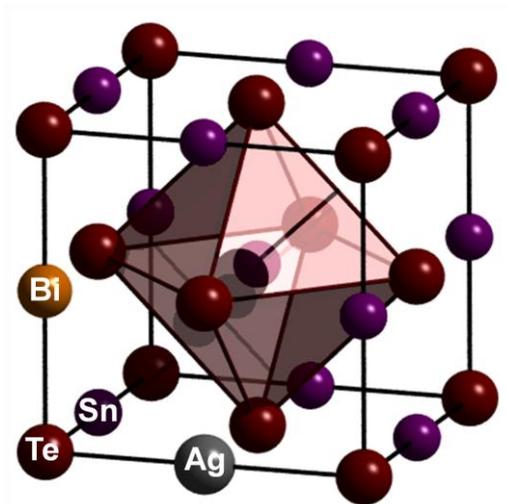


BLEITELLURID- UND ZINNTELLURID-BASIERTE NANOKOMPOSITE FÜR THERMOELEKTRISCHE ANWENDUNGEN

LEAD TELLURIDE- AND TIN TELLURIDE-BASED NANOCOMPOSITES FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS



*Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften („doctor rerum naturalium“)*

eingereicht am Fachbereich 08 (Biologie und Chemie)
an der Justus-Liebig-Universität Gießen
vorgelegt von Oliver Falkenbach
aus Weilburg / Lahn
im Juni 2016

„Gewiß: nicht nur der Zufall herrscht, aber er herrscht doch in ungewöhnlich hohem Grade. Ich kenne kaum eine Laufbahn auf Erden, wo er eine solche Rolle spielt.“

Max Weber, „Wissenschaft als Beruf“ (1919)

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2012 bis März 2016 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie angefertigt und dabei zu Beginn von Prof. Dr. Sabine Schlecht als Betreuerin begleitet sowie im weiteren Verlauf unter der Leitung von Prof. Dr. Eckhard Müller abgeschlossen.

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Eckhard Müller
Zweitgutachter: Prof. Dr. Mathias S. Wickleder
Drittprüfer: Prof. Dr. Peter J. Klar
Viertprüfer: Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

Einreichung: 4. März 2016
Disputation: 17. Mai 2016
Veröffentlichung: 9. Juni 2016

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	III
1 VORWORT	1
2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	3
3 EINLEITUNG UND MOTIVATION	7
4 THEORIE	8
4.1 Grundlagen der Thermoelektrik.....	8
4.1.1 <i>Thermoelektrische Effekte</i>	<i>8</i>
4.1.2 <i>Thermoelektrische Systeme.....</i>	<i>9</i>
4.2 Entwicklung thermoelektrischer Materialien	13
4.2.1 <i>Ladungsträgertransport im Festkörper.....</i>	<i>13</i>
4.2.2 <i>Phononentransport im Festkörper.....</i>	<i>17</i>
4.2.3 <i>Ansätze zur Effizienzoptimierung.....</i>	<i>19</i>
5 EXPERIMENTELLER TEIL	25
5.1 Synthesen.....	25
5.1.1 <i>Allgemeines</i>	<i>25</i>
5.1.2 <i>Durchführung.....</i>	<i>27</i>
5.2 Kompaktierung.....	29
5.2.1 <i>Allgemeines</i>	<i>29</i>
5.2.2 <i>Durchführung.....</i>	<i>29</i>
5.3 Charakterisierung	32
5.3.1 <i>Strukturelle Charakterisierungsmethoden.....</i>	<i>32</i>
5.3.2 <i>Thermoelektrische Charakterisierungsmethoden.....</i>	<i>34</i>
6 AUSWERTUNG UND DISKUSSION	42
6.1 Das System Pb-Bi-Te	42
6.1.1 <i>Stand der Forschung</i>	<i>42</i>
6.1.2 <i>Strukturelle Eigenschaften</i>	<i>43</i>
6.1.3 <i>Thermoelektrische Eigenschaften.....</i>	<i>49</i>
6.2 Das System Ag-Pb-(Sb/Bi)-Te	57
6.2.1 <i>Stand der Forschung</i>	<i>57</i>
6.2.2 <i>Strukturelle Eigenschaften</i>	<i>63</i>
6.2.3 <i>Thermoelektrische Eigenschaften.....</i>	<i>70</i>

6.3	Das System Ag-Sn-(Sb/Bi)-Te	81
6.3.1	<i>Stand der Forschung</i>	81
6.3.2	<i>Strukturelle Eigenschaften</i>	83
6.3.3	<i>Thermoelektrische Eigenschaften.....</i>	94
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	107
8	SUMMARY AND OUTLOOK.....	110
9	CHEMIKALIENVERZEICHNIS	113
10	LITERATURVERZEICHNIS.....	114
11	PUBLIKATIONSLISTE	132
11.1	Fachzeitschriftenartikel.....	132
11.2	Poster	133
11.3	Vortrag	133
12	ANHANG	134
12.1	Tabellen	134
12.2	Zusätzliche Ergebnisse	141
13	DANKSAGUNG	156
14	SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG	157

1 VORWORT

Diese Arbeit entstand im Rahmen der zweiten Förderperiode des Schwerpunktprogramms „Nanostrukturierte Thermoelektrika: Theorie, Modellsysteme und kontrollierte Synthese“ (SPP 1386), finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

In dieser Arbeit wurden Transportphänomene in nanopartikulärem Bleitellurid und Zinntellurid untersucht. Der Einfluss der Temperaturbehandlung während der Probenpräparation auf die thermoelektrischen Eigenschaften sollte studiert werden.

Das Projekt umfasste unter anderem die Suche nach möglichen Perkolationsseffekten in Bleitellurid, wenn es mit Bismut in unterschiedlichen Stöchiometrien dotiert wird. Ein weiterer Bestandteil war die Untersuchung quaternärer Materialsysteme auf Basis von Bleitellurid, dotiert mit Silber-Antimon-Tellurid und Silber-Bismut-Tellurid. Daneben wurde Zinntellurid mit denselben beiden ternären Minoritätsphasen untersucht, um die Auswirkungen des vollständigen Ersatzes von Blei durch Zinn bewerten zu können.

Die über Synthesen in einer Kugelmühle hergestellten nanoskaligen Pulver wurden mittels verschiedener Methoden (Kaltpressen, Heißpressen, Kurzzeitsintern) kompaktiert. Das Kurzzeitsintern wurde in der Abteilung „Thermoelektrische Materialien und Systeme“ (Institut für Werkstoffforschung, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln) durchgeführt. Die Proben wurden strukturell (Röntgenpulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, dynamische Differenzkalorimetrie) und thermoelektrisch (Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient) charakterisiert. In der Arbeitsgruppe Janek (Physikalisch-chemisches Institut) wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Klar (I. Physikalisches Institut) wurden an einigen Bleitellurid-basierten Probenserien zusätzlich Tieftemperatur-Hall-Messungen durchgeführt, um die Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgermobilität zu ermitteln. Kooperationspartner aus der Arbeitsgruppe Kienle (Institut für Materialwissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel) führten hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie durch, damit Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hergeleitet werden konnten.

Die vorliegende Arbeit basiert zum Teil auf den Vorarbeiten von Denis Petri (Dissertation, 2012, Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin) aus der ersten Förderperiode dieses DFG-Projektes. Seine Dissertation umfasste ebenfalls die Synthese und Charakterisierung nanostrukturierter Bleitellurid-basierter thermoelektrischer Materialien ähnlichen Typs. Dort wurde auch erstmals die neu entwickelte Methode des „Co-Kugelmahlens“ genutzt, jedoch in keinem Fachzeitschriftenartikel publiziert.

Die Laborarbeit zu BiTe-substituiertem Bleitellurid wurde von Marc Loeh (Bachelorarbeit, 2011; Vertiefungspraktikum, 2013) und Christoph Wiegand (Bachelorarbeit, 2012) durchgeführt. Da einige grafische Darstellungen der Messwerte bereits in den genannten Arbeiten sowie den dazugehörigen Publikationen zu finden sind, wurde auf eine erneute Wiedergabe in dieser Dissertation verzichtet.

Tieftemperatur-Messungen der Seebeck-Koeffizienten sowie die Tieftemperatur-Hall-Messungen an Bleitellurid-basierten Proben sind auszugsweise auch in der Arbeit von David Hartung (Dissertation, voraussichtlich 2016, I. Physikalisches Institut) zu finden.

Die Messungen mit hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie an den untersuchten Materialsystemen sind ebenso Teil der Arbeit von Torben Dankwort (Dissertation, voraussichtlich 2016, Institut für Materialwissenschaften, Christian-Albrechts-Universität, Kiel).

2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Variable	Physikalische Größe	Einheit / Wert
a	Gitterkonstante	Å
b (b_{κ} , b_{σ})	Korrekturfaktor	dimensionslos
c	Gitterkonstante	Å
d	Kristallitgröße	nm
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
e	Elementarladung (Elektron)	$1,6021766208\cdot 10^{-19}$ C
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626070040\cdot 10^{-34}$ J·s
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum	$1,054571800\cdot 10^{-34}$ J·s
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,38064852\cdot 10^{-23}$ J·K ⁻¹
l	Dicke eines Presslings	mm
m	Masse	g
m_0	Masse des leeren Pyknometers	g
m_e	Masse des Elektrons	$9,10938356\cdot 10^{-31}$ kg
m_F	Masse des Pyknometers mit dem Feststoff	g
m_{FW}	Masse des Pyknometers mit dem Feststoff, aufgefüllt mit Wasser	g
m_W	Masse des Pyknometers mit Wasser	g
m^*	Effektive Masse der Ladungsträger (Zustandsdichte)	Vielfaches von m_e
n	Ladungsträgerkonzentration	cm^{-3}
p	Spezifische Leistung	$\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)
r	Streuparameter (akustische Phononen)	$^{-1/2}$
s	Kompatibilitätsfaktor	dimensionslos
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	s
x	Ortskoordinate	m
x	Stoffmengenanteil	dimensionslos
C_m	Molare Wärmekapazität	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
C_V	Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
E_g	Bandlücke	eV

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

H	Magnetfeld	T
I	Strom	A
K	Scherrer-Faktor	dimensionslos
L	Lorenz-Zahl	$V^2 \cdot K^{-2}$ ($W \cdot \Omega \cdot K^{-2}$)
L_0	Lorenz-Zahl (Sommerfeld-Wert)	$2,44 \cdot 10^{-8} V^2 \cdot K^{-2}$ ($W \cdot \Omega \cdot K^{-2}$)
M	Molare Masse	$g \cdot mol^{-1}$
P	Porositätsfaktor	dimensionslos
Q	Wärme	J ($kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$)
Q_P	Peltier-Wärme	W ($kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$)
S	Seebeck-Koeffizient	$\mu V \cdot K^{-1}$
T	Absolute Temperatur	K
T_h	Temperatur an der heißen Seite	K
T_k	Temperatur an der kalten Seite	K
T_m	Mittlere Temperatur	K
T_s	Schmelzpunkt	K
ΔT	Temperaturdifferenz	K
U	Spannung	V
ΔV	Potentialdifferenz	V
Z	Thermoelektrische Effektivität	K^{-1}
ZT	Thermoelektrische Gütezahl	dimensionslos
α	Thermische Diffusivität	$mm^2 \cdot s^{-1}$
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}
$\beta_{1/2}$	Halbwertsbreite des Reflexes	°
γ	Grüneisen-Parameter	dimensionslos
η	Wirkungsgrad	dimensionslos
η_C	Carnotscher Wirkungsgrad	dimensionslos
θ	Bragg-Winkel	°
κ	Wärmeleitfähigkeit	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
κ_0	Wärmeleitfähigkeit bei maximaler Dichte des Presslings	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
κ_b	Wärmeleitfähigkeit (bipolarer Anteil)	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
κ_e	Wärmeleitfähigkeit (elektronischer Anteil)	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
κ_p	Wärmeleitfähigkeit (phononischer Anteil)	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
λ	Mittlere freie Weglänge der Phononen	nm

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung	nm
μ	Ladungsträgermobilität	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
μ_{T}	Thomson-Koeffizient	$\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$
ν	Geschwindigkeit der Phononen	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
ρ	Spezifischer elektrischer Widerstand	$\Omega \cdot \text{cm}$
ρ_{F}	Dichte des Feststoffes	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_{W}	Dichte des Wassers	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
σ	Elektrische Leitfähigkeit	$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
σ_0	Elektrische Leitfähigkeit bei maximaler Dichte des Presslings	$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
τ	Relaxationszeit der Phononen	s
Π	Peltier-Koeffizient	V

Akronym	Bedeutung
BLST	Bismuth-Lead-Silver-Tellurium (Bismut-Blei-Silber-Tellur)
BTST	Bismuth-Tin-Silver-Tellurium (Bismut-Zinn-Silber-Tellur)
CBM	Co-Ball-Milling (Co-Kugelmahlen)
COP	Coefficient of Performance (Leistungsziffer)
CPA	Cold Pressing / Annealing (Kaltpressen / Langzeittempern)
ED	Electron Diffraction (Elektronenbeugung)
EDX	Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy (Energie-dispersive Röntgenemissionsspektroskopie)
FEG	Field Emission Gun (Feldemissions-Kathode)
HP	Hot Pressing (Heißpressen)
HRSEM	High Resolution Scanning Electron Microscopy (hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie)
LAST	Lead-Antimony-Silver-Tellurium (Blei-Antimon-Silber-Tellur)
LASTT	Lead-Antimony-Silver-Tin-Tellurium (Blei-Antimon-Silber-Zinn-Tellur)
MA	Mechanical Alloying (Mechanisches Legieren)

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

PAS	Plasma-Activated Sintering (Plasma-aktiviertes Sintern)
PGEC	Phonon Glass – Electron Crystal (Phononen-Glas – Elektronen-Kristall)
PLAT	Potassium-Lead-Antimony-Tellurium (Kalium-Blei-Antimon-Tellur)
SALT	Sodium-Antimony-Lead-Tellurium (Natrium-Antimon-Blei-Tellur)
SALTT	Sodium-Antimony-Lead-Tin-Tellurium (Natrium-Antimon-Blei-Zinn-Tellur)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)
SPS	Spark Plasma Sintering (Funkenplasmasintern)
STS	Short Term Sintering (Kurzezeitsintern)
TAST	Tin-Antimony-Silver-Tellurium (Zinn-Antimon-Silber-Tellur)
TEC	Thermoelectric Cooler (Thermoelektrischer Kühler)
TEG	Thermoelectric Generator (Thermoelektrischer Generator)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)

3 EINLEITUNG UND MOTIVATION

Angesichts der wachsenden Weltbevölkerung stellt sich die Frage, wie in Zukunft die Energieversorgung der Menschheit sichergestellt werden kann. Um – in Zeiten des durch den Treibhauseffekt hervorgerufenen Klimawandels – auf nachhaltige Art und Weise Strom zu gewinnen, ist eine Abkehr von der Kernkraft sowie den fossilen Energieträgern Erdöl und Erdgas und ein Wechsel hin zu umweltfreundlichen Formen der Energiegewinnung ohne Emission klimafeindlicher Abgase notwendig. Bereits heute stellt die Nutzung von Photovoltaik, Windkraft, Wasserkraft, Erdwärme und Biomasse einen ständig zunehmenden Anteil der sogenannten „erneuerbaren Energien“ dar. Im Bereich der Elektromobilität bieten leistungsfähige Batterien bzw. Akkus und Brennstoffzellen eine Ergänzung (Hybridfahrzeuge) bzw. Alternative zum konventionellen Verbrennungsmotor. Zu dieser Form der Energiewandler gehören auch Thermoelektrika, denn thermoelektrische Systeme sind einerseits in der Lage, Abwärme in Elektrizität umzuwandeln und so ansonsten ungenutzt verloren gehende Wärmeenergie zurückzugewinnen, die dann wiederum in Kraftfahrzeuge, Haushalte oder andere Verbraucher eingespeist werden kann. Andererseits eignen sie sich, um geschlossene Systeme zu kühlen. Dabei arbeiten thermoelektrische Konverter emissionsfrei, geräuschlos, wartungsarm und verlässlich, da sie eine lange Lebensdauer aufweisen.^[1] Außerdem sind sie mechanisch wenig anfällig, da sie keine bewegten Teile enthalten. Sie sind grundsätzlich für eine breite Anwendung geeignet und können unter anderem als Stromgeneratoren in Autos und Industrieanlagen, in der Sensorik und als Kühlelemente, zum Beispiel für Mikrochips oder in Campingkühlern, einen Beitrag zur Energiewende leisten.

Gegenwärtig basieren die effizientesten thermoelektrischen Materialien auf chemischen Elementen, die entweder für den Menschen toxisch und krebserzeugend sind (Blei) oder nur selten in der Erdkruste vorkommen und dementsprechend teuer sind (Germanium, Tellur). Dies und die noch fehlende Konkurrenzfähigkeit gegenüber anderen Energie-technologien limitiert eine potentielle Massenproduktion für den alltäglichen Gebrauch und lässt stattdessen nur Nischenanwendungen zu, wie die Stromversorgung für Sonden in der Raumfahrt.^[2] Hinzu kommt eine bereits geltende Richtlinie der Europäischen Union, die ein Verbot bleihaltiger Elektrogeräte und Elektronikbauteile im Haushalt vorschreibt (Direktive 2011/65/EU, RoHS 2).

4 THEORIE

4.1 Grundlagen der Thermoelektrik

4.1.1 Thermoelektrische Effekte

Der Thermoelektrik liegen drei physikalische Effekte zu Grunde.

Im Jahre 1821 entdeckte Thomas Johann Seebeck, dass, wenn zwei verschiedene elektrische Leiter zu einem geschlossenen Kreis miteinander verbunden und unterschiedlich stark erwärmt werden, ein Strom von Ladungsträgern entsteht, der ein messbares magnetisches Feld induziert. Aus der Thermoeffusion der Ladungsträger resultiert eine Potentialdifferenz ΔV bzw. Spannung U , die proportional zur Temperaturdifferenz ΔT und Ursache eines Stromflusses in einem geschlossenen Stromkreis ist (Seebeck-Effekt, Abb. 1a).^[3] Die materialabhängige Proportionalitätskonstante wird Seebeck-Koeffizient S , veraltet auch Thermokraft, genannt.

$$S = \frac{U}{\Delta T} \quad (\text{Gl. 1})$$

1834 fand Jean Charles Athanase Peltier heraus, dass das Anlegen einer Spannung an zwei verschiedenen, miteinander verbundenen elektrischen Leitern dazu führt, dass – je nach Richtung des generierten Stroms I – eine der Berührungsstellen zwischen den beiden elektrischen Leiter Wärmeenergie Q absorbiert und sich abkühlt, während die andere Kontaktstelle Wärme abgibt und sich dadurch aufheizt (Peltier-Effekt, Abb. 1b).^[4] Die entstehende Temperaturdifferenz wird einerseits durch die Peltier-Wärme Q_p und andererseits durch den Wärmewiderstand bestimmt, über den die Wärme abfließt.

$$Q_p = \Pi \cdot I \quad (\text{Gl. 2})$$

Der Seebeck-Koeffizient und der Peltier-Koeffizient Π sind über die erste Kelvin-Relation miteinander verknüpft.

$$\Pi = S \cdot T \quad (\text{Gl. 3})$$

1851 erkannte William Thomson, der spätere Lord Kelvin, den Zusammenhang eines veränderlichen Wärmetransports in stromdurchflossenen elektrischen Leitern, wenn diese einem Temperaturgradienten ausgesetzt sind (Thomson-Effekt, Abb. 1c).^[5]

$$\frac{dQ}{dx} = \mu_T \cdot I \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{Gl. 4})$$

Der Thomson-Koeffizient μ_T ergibt sich in der zweiten Kelvin-Relation aus der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten.

$$\mu_T = T \cdot \frac{dS}{dT} \quad (\text{Gl. 5})$$

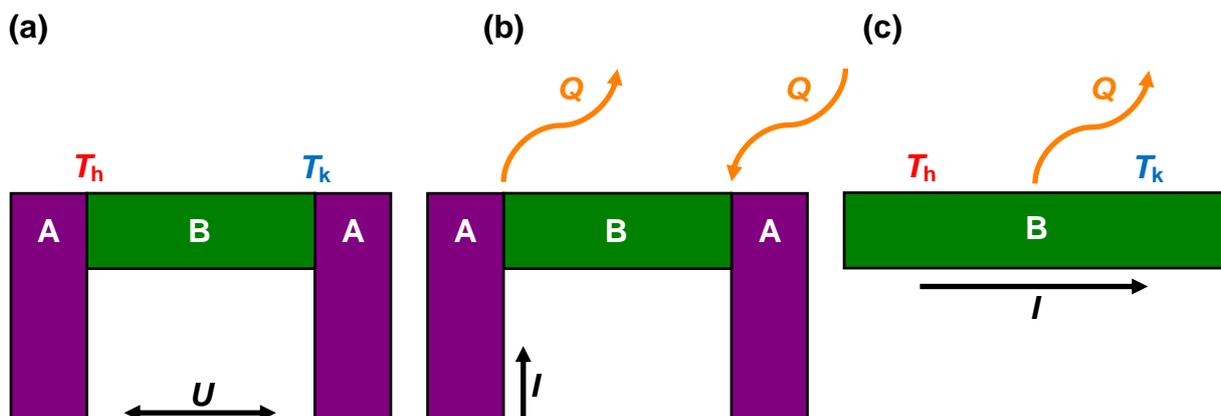


Abb. 1. Schematische Darstellung des (a) Seebeck-Effekts, (b) Peltier-Effekts, (c) Thomson-Effekts (A, B = elektrische Leiter).

4.1.2 Thermoelektrische Systeme

Aufbau eines thermoelektrischen Moduls

Ein thermoelektrisches Modul kann in zwei Modi betrieben werden:^[6-10] Einerseits als Thermoelektrischer Generator (Thermoelectric Generator, TEG), bei dem man sich den Seebeck-Effekt zu Nutze macht und Elektrizität erzeugt oder andererseits als Thermoelektrischer Kühler (Thermoelectric Cooler, TEC), bei dem mittels des Peltier-Effektes über das Aufwenden einer elektrischen Leistung Wärme abtransportiert und ein geschlossenes System gekühlt werden kann.

Die Grundeinheit eines jeden Moduls bezeichnet man als „Thermopaar“. Jedes Thermopaar ist aus einem n - und einem p -leitenden Schenkel zusammengesetzt (Abb. 2).^[11] Ein Modul besteht aus einer Vielzahl von Thermopaaren, die über

Metallbrücken miteinander verbunden sind. Dabei sind sie elektrisch seriell und thermisch parallel geschaltet, um die thermoelektrischen Effekte zu verstärken und die Ausgangsleistung zu erhöhen.

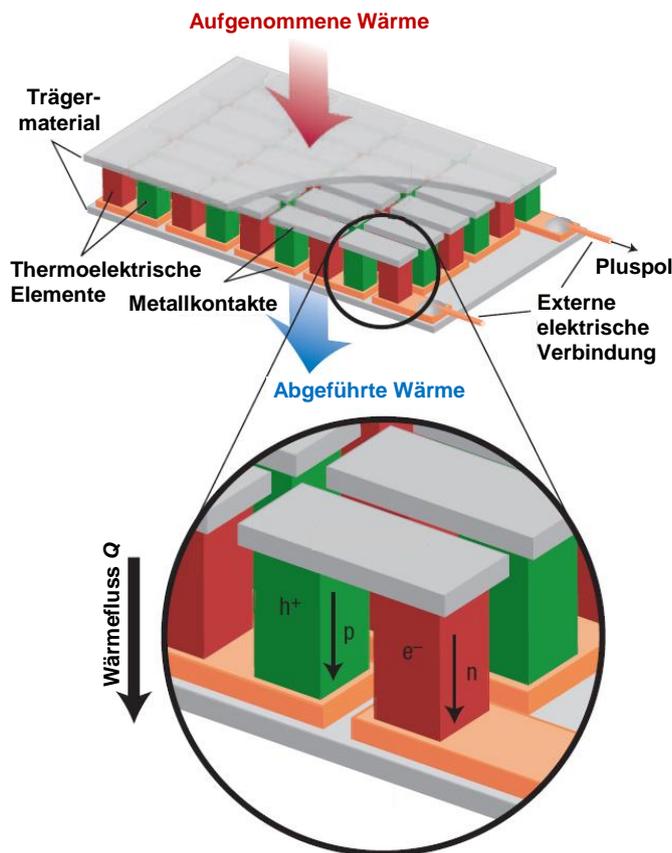
Die Effizienz der Energiekonversion eines Thermoelektrikums wurde von Edmund Altenkirch im Jahre 1909 durch die dimensionslose Gütezahl ZT ausgedrückt, die sich aus der temperaturabhängigen, materialspezifischen thermoelektrischen

Effektivität Z und der absoluten Temperatur T zusammensetzt.^[12]

Damit ein Modul ohne nennenswerte Leistungsverluste arbeiten kann, dürfen die mit dem ZT -Wert verknüpften Kompatibilitätsfaktoren s des n - und des p -leitenden Materials um nicht mehr als den Faktor zwei voneinander abweichen.^[11,13]

$$s = \frac{\sqrt{1+ZT} \pm 1}{S \cdot T} \quad (\text{Gl. 6})$$

Abb. 2. Konzeptioneller Aufbau eines Moduls; nachbearbeitet, entnommen aus [11].



Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Moduls

In der Thermodynamik wird die Arbeit, die ein System verrichten kann, durch den Wirkungsgrad η ausgedrückt, wobei der Wirkungsgrad nach Carnot η_C das Leistungslimit definiert, da hier bei einer vorhandenen Temperaturdifferenz zwischen einer heißen Seite T_h und einer kalten Seite T_k die maximal mögliche Wärmemenge in mechanische Arbeit umgesetzt wird (Abb. 3).

$$\eta_C = \frac{T_h - T_k}{T_h} < 1 \quad (\text{Gl. 7})$$

Bei einem Thermoelektrischen Generator steht die Gütezahl zum thermodynamischen Wirkungsgrad in einem direkten Bezug, wobei auch die Temperaturdifferenz zwischen kalter und heißer Seite in die Berechnung mit eingeht.^[14]

$$\eta = \eta_c \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_k}{T_h}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Bei Thermoelektrischen Kühlern wird die Effizienz mit der Leistungsziffer (Coefficient of Performance, COP) angegeben.

$$\text{COP} = \frac{1}{\eta_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - \frac{T_h}{T_k}}{\sqrt{1 + ZT_m} + 1} \quad (\text{Gl. 9})$$

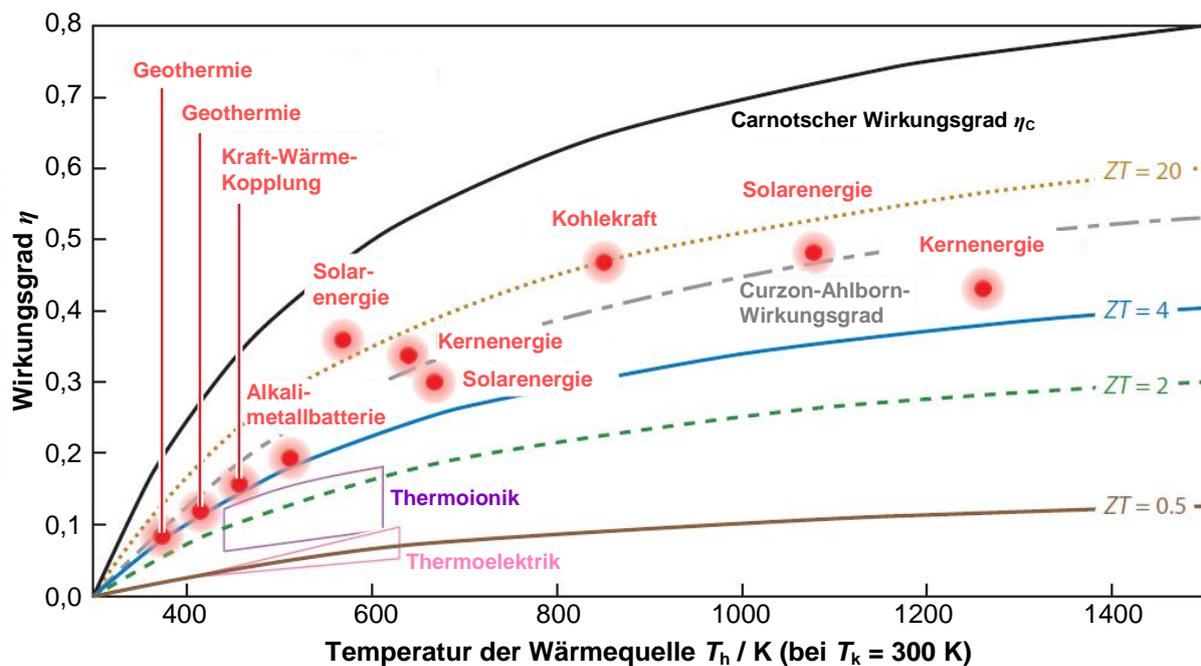


Abb. 3. Wirkungsgrad von Thermoelektrika in Abhängigkeit des Gütefaktors im Vergleich mit anderen Energietechnologien; nachbearbeitet, entnommen aus [15].

Funktionsweise eines thermoelektrischen Moduls

Wenn auf beiden Seiten des Thermopaars unterschiedliche Temperaturen herrschen, kommt es zu einem Konzentrationsgefälle der Ladungsträger, die auf der warmen Seite Wärmeenergie (kinetische Energie) aufnehmen und auf die kältere

Seite wandern, wo sie die Wärme wieder abgeben (Abb. 4a).^[16] Diese durch den Temperaturgradienten angetriebene Diffusion der Ladungsträger erzeugt einen Potentialunterschied, die Thermospannung. Wird der Stromkreis geschlossen, fließen Elektronen durch die erzeugte Thermospannung vom p - zum n -leitenden Element, wobei sie als Folge der Wärmeabsorption von einem niedrigen Energieniveau in ein höheres Energieniveau angehoben werden (Peltier-Wärme). Dieser Stromfluss baut die entstandene Potentialdifferenz wieder ab. Im Inneren eines jeden elektrischen Leiters entsteht über Stoßprozesse der Ladungsträger auf Grund des elektrischen Widerstands Joulesche Wärme. Bei einem n -dotierten Halbleiter nehmen die Elektronen als Majoritätsladungsträger auf der warmen Seite thermische Energie auf und springen von ihrem Energiezustand in der Metallbrücke, der nahe dem Fermi-Niveau liegt, in das Leitungsband. Bei einem p -dotierten Halbleiter vollzieht sich dieser Prozess mit Löchern als Majoritätsladungsträger. Der generierte elektrische Strom kann nach Schließen des Stromkreises an den Kontakten abgegriffen werden.

Wird stattdessen eine externe Gleichspannung angelegt, kommt es zu einem Ladungsträgerstrom, der zu einem Peltier-Wärmetransport führt, wodurch sich ein Temperaturgradient aufbaut (Abb. 4b). An der Metallbrücke wird externe Wärme absorbiert. In den Schenkeln wandern Elektronen und Löcher jeweils bis zur anderen Seite, wo die aufgenommene Wärme an die Umgebung wieder abgegeben wird. Um eine Kühlwirkung an der Oberseite zu erreichen, muss die externe Spannungsquelle so gepolt werden, dass in den Zuleitungen die Elektronen auf Grund des Potentials vom n - zum p -leitenden Element fließen, wobei sie am unteren Kontakt des p -leitenden Schenkels mit den Löchern rekombinieren.

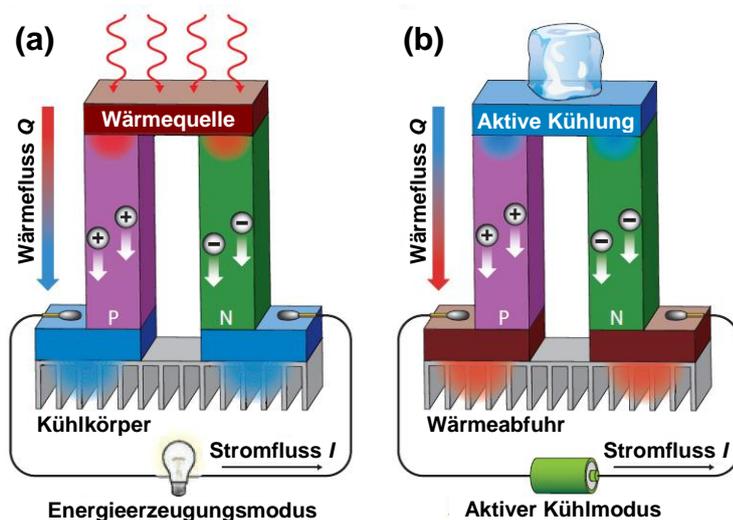


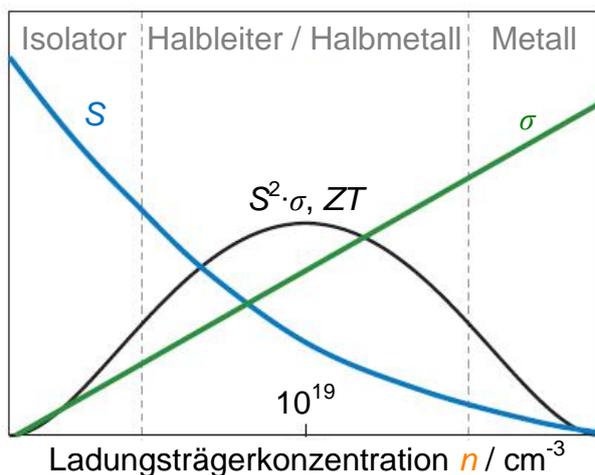
Abb. 4. Funktionsweise eines (a) Thermoelektrischen Generators und eines (b) Thermoelektrischen Kühlers; nachbearbeitet, entnommen aus [16].

4.2 Entwicklung thermoelektrischer Materialien

4.2.1 Ladungsträgertransport im Festkörper

Das Ziel in der Optimierung thermoelektrischer Materialien besteht in der unabhängigen Steuerbarkeit von Ladungs- und Wärmetransport analog des von Slack skizzierten Konzeptes des „Phononen-Glas – Elektronen-Kristall“ (Phonon Glass – Electron Crystal, PGEC).^[7] In dieser Modellvorstellung vereint ein ideales thermoelektrisches Material die thermophysikalischen Eigenschaften eines schlecht Wärme leitenden, amorphen Glases mit denen eines gut elektrisch leitenden, hochkristallinen Festkörpers. Während die Ladungsträger ungehindert durch das Material fließen, dient das Blockieren der Wärmeleitung zur Aufrechterhaltung des Temperaturgradienten.

Hierzu bedarf es der Manipulation der einzelnen Transporteigenschaften, die jedoch physikalisch keineswegs unabhängig voneinander sind, wodurch die Änderung einer Größe häufig auch einen Einfluss auf alle übrigen Parameter zur Folge hat. Metalle bzw. Halbmetalle besitzen durch sich überlappende Valenz- und Leitungsbänder zwar eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit, jedoch nur einen sehr niedrigen Seebeck-Koeffizienten (Abb. 5). Isolatoren sind ebenso wenig als Thermoelektrika geeignet, da sie durch ihre große Bandlücke quasi keinen Strom leiten können. Um die maximale Effizienz eines Materials zu erreichen, muss ein Kompromiss aus allen



beteiligten physikalischen Größen gefunden werden. Halbleiter erfüllen die Bedingungen durch ihre relativ kleine Bandlücke und dem damit verbundenen Optimum bei der Ladungsträgerkonzentration.

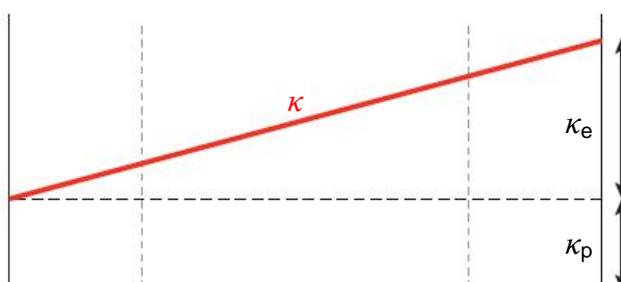


Abb. 5. Abhängigkeiten der wichtigsten Größen in der Thermoelektrik; nachbearbeitet, entnommen aus [15].

Die thermoelektrische Gütezahl ZT setzt sich zusammen aus dem Seebeck-Koeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit κ in Abhängigkeit der absoluten Temperatur T (Gl. 10). Als problematisch gestaltet sich die unterschiedliche Abhängigkeit zwischen Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration n . Während der Seebeck-Koeffizient mit steigender Ladungsträgerkonzentration sinkt (Gl. 11), nimmt die elektrische Leitfähigkeit zu (Gl. 12). Neben der Ladungsträgerkonzentration geht auch die Ladungsträgermobilität μ in die elektrische Leitfähigkeit ein.

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit setzt sich aus drei Bestandteilen zusammen, einem elektronischen Anteil κ_e , einem bipolaren Anteil κ_b und einem phononischen Anteil κ_p (Gl. 13). Der elektronische Beitrag stammt von den Ladungsträgern (Elektronen, Löcher) selbst und ist über das Wiedemann-Franz-Gesetz direkt proportional mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft (Gl. 14).^[17]

Der Proportionalitätsfaktor, die Lorenz-Zahl L , ist allerdings keine Konstante, vielmehr wurde früh ihre Abhängigkeit von der Ladungsträgerstatistik gefunden, die sich ihrerseits mit der Temperatur ändert.^[18] Unter der Voraussetzung eines idealen Gases für die Elektronen in einem Metall wurde die Lorenz-Zahl L_0 zunächst theoretisch zu

$$L_0 = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,11 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \quad (\text{Gl. 15})$$

bestimmt (Drude-Theorie).^[19] Auf Grund fehlerhafter Annahmen bei dieser Abschätzung weicht dieser Wert von dem für die damals bereits untersuchten Metalle und auch später für Halbleiter, die zu diesem frühen Zeitpunkt zunächst noch nicht bekannt waren, deutlich ab. Später wurde die Lorenz-Zahl L_0 unter Zugrundelegung der Fermi-Dirac-Statistik für Elektronen (Fermigas) bei sehr hohen Ladungsträgerkonzentrationen in Halbleitern mit einem entarteten Trägergas auf

$$L_0 = \left(\frac{\pi^2}{3} \right) \cdot \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \quad (\text{Gl. 16})$$

hergeleitet (Drude-Sommerfeld-Theorie).^[20] Doch selbst dieser Wert verändert sich je nach Lage des Fermi-Niveaus. Die Lorenz-Zahl für freie Ladungsträger variiert stark mit der Ladungsträgerkonzentration in einem Material, so auch in Bleitellurid.^[21-23] Inzwischen existiert jedoch eine Methode, mit deren Hilfe die Lorenz-Zahl in einer

hinreichenden Abschätzung verlässlich aus dem Seebeck-Koeffizienten bzw. dessen Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration unter Zuhilfenahme der Fermi-Funktion ausgerechnet werden kann.^[24] Diese Näherung gilt allerdings nur im parabolischen Einbandmodell, was jedoch auf die meisten herkömmlichen Materialsysteme, die für Thermoelektrika in Frage kommen, zutrifft.

Bipolare Leitung wird durch thermisch angeregte Minoritätsladungsträger hervorgerufen, weshalb der bipolare Effekt nur dann auftritt, wenn die zugeführte Wärmeenergie, die auf jene Ladungsträger übertragen wird, ausreicht, um die Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband zu überwinden.^[9,10,25]

Der phononische Anteil entsteht durch Gitterschwingungen (Phononen) im Kristallgitter.^[9,10] Der phononische Beitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit ist abhängig von der Wärmekapazität eines Materials C_V , der mittleren freien Weglänge der Gitterschwingungen zwischen zwei Streuzentren λ bzw. ihrer Lebensdauer τ sowie ihrer Gruppengeschwindigkeit v , wobei sich die Phononen als Schallwellen mit einer materialspezifischen Schallgeschwindigkeit im Kristall fortbewegen (Gl. 17).^[26]

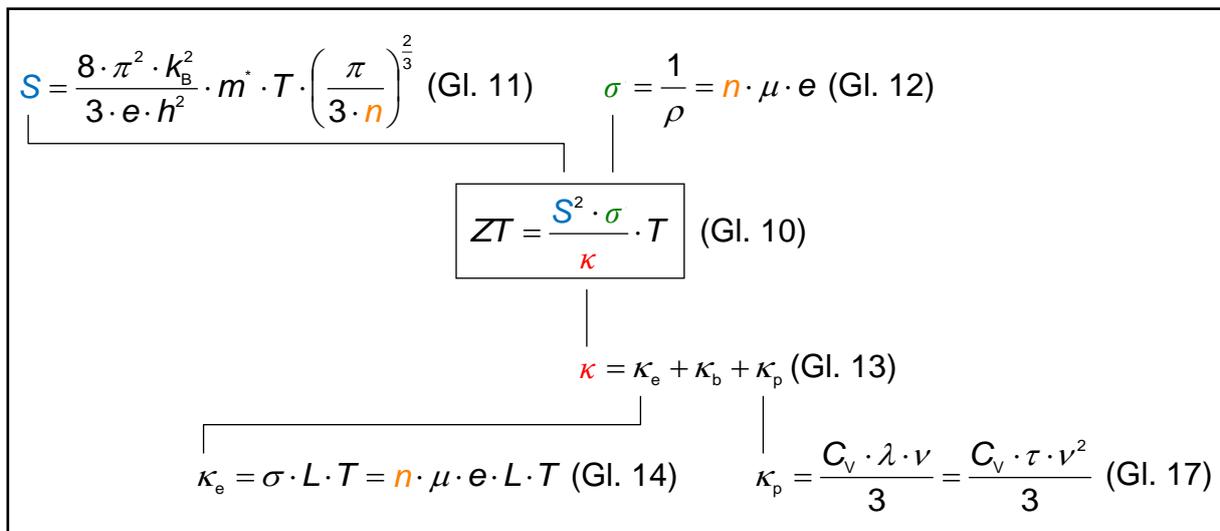


Abb. 6. Mathematische Zusammenhänge der wichtigsten Größen in der Thermoelektrik.

Die einzigen beiden – im weitesten Sinne – unabhängig voneinander einstellbaren Parameter sind somit die Gitterwärmeleitfähigkeit (Abb. 5) und die Ladungsträgermobilität (Abb. 6). Der Schlüsselparameter bleibt aber die Ladungsträgerkonzentration, die in den meisten physikalischen Größen, aus denen sich der ZT -Wert zusammensetzt, enthalten ist, wenngleich auch bei der Wärmeleitfähigkeit indirekt. Durch „Co-Nanostrukturieren“ eines Matrixmaterials

konnte beispielsweise schon mittels gezieltem Einbau mehrerer verschiedener, miteinander kooperierender Nanostrukturen eine signifikante Erhöhung des Leistungsfaktors $S^2 \cdot \sigma$ erzielt werden, indem dadurch eine Veränderung seiner Temperaturabhängigkeit hervorgerufen wurde.^[27]

Nachdem lange Zeit nur Metalle als Thermoelektrika untersucht wurden, gerieten im Laufe des 20. Jahrhunderts unter anderem durch Arbeiten von Ioffe auch zunehmend die neu entdeckte Materialklasse der Halbleiter in den Fokus.^[6] Durch Dotierung kann die extrinsische Ladungsträgerkonzentration und damit die Ladungsträgerstatistik sowohl im Valenzband als auch im Leitungsband eines Halbleiters stark degeneriert (entartet) werden.^[9,10] Für Metalle gilt $\kappa_e \gg \kappa_p$, für nicht entartete Halbleiter $\kappa_e \ll \kappa_p$. Entartete Halbleiter dagegen weisen ein Verhältnis von $\kappa_e \approx \kappa_p$ auf, was sie gleichermaßen attraktiv für die Optimierung ihrer elektronischen sowie phononischen Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit macht.

Als Erkennungsmerkmal für den Grad der Entartung in einem Halbleiter kann der Pisarenko-Plot herangezogen werden, der die Korrelation zwischen der Ladungsträgerkonzentration und dem Seebeck-Koeffizienten aufzeigt.^[6,28,29] Bei der Auftragung des Betrags des Seebeck-Koeffizienten gegen den Logarithmus der Ladungsträgerkonzentration ergibt sich bei einer festgelegten Temperatur jeweils für einen niedrigen Entartungsgrad sowie einen hohen Entartungsgrad ein linearer Zusammenhang, die sich beide jedoch in ihrer Steigung deutlich unterscheiden. Für einen nicht-entarteten Halbleiter mit einer niedrigen Ladungsträgerkonzentration (kleine Lorenz-Zahl) gilt folgender mathematischer Zusammenhang:

$$|S| = \frac{k_B}{e} \cdot \left\{ \frac{5}{2} + r + \ln \left[\frac{2}{n} \cdot \left(\frac{m^* \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot \hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \sim \ln \left(\frac{1}{n} \right) \quad (\text{Gl. 18})$$

Mit zunehmender Entartung durch eine höhere Ladungsträgerkonzentration (große Lorenz-Zahl) weicht die Steigung der Geraden von der des nicht-entarteten Falls ab bis hin zu einer metallischen Charakteristik mit einem im Verhältnis zur Ladungsträgerkonzentration konstanten Seebeck-Koeffizienten. Dieses Prinzip erlaubt es, die Antiproportionalität der beiden physikalischen Größen Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit – in begrenztem Maße – aufzuheben.

4.2.2 Phononentransport im Festkörper

Gitterwärmeleitfähigkeit

Eine Vielzahl verschiedener Aspekte beeinflusst, wie sich die Wärme in einem kristallinen Festkörper ausbreitet.^[30]

Es ist seit langem bekannt, dass die Gitterwärmeleitfähigkeit in einem erheblichen Maße von der Kristallstruktur abhängt.^[9,10,31] Hierbei bestimmen Bindungstyp und Koordinationssphäre der einzelnen Atome bzw. Ionen im Gitter, wie die Schwingungsenergie in einem Kristall weitergegeben wird. So weisen beispielsweise kubische Kristallsysteme, in der die verschiedenen Ionen jeweils sechsfach voneinander umgeben sind, eine niedrigere Gitterwärmeleitfähigkeit auf als eine Kristallstruktur ähnlichen Typs mit einer vierfachen Koordination. Durch die höhere Anzahl an Bindungen bieten sich jedem Atom mehr Möglichkeiten, Schwingungsenergien über diese Bindungen weiterzuleiten. Die erweiterte Aufteilung dieser Phononenmoden sorgt für eine Abschwächung der einzelnen Schwingungen, über den gesamten Kristall betrachtet.

Bleichalkogenide, darunter vor allem Bleitellurid, weisen eine sehr niedrige intrinsische Gitterwärmeleitfähigkeit auf, da in diesem Material kovalente Bindungen mit polarem bzw. ionischem Charakter zwischen großen Atomen von schweren Elementen vorliegen.^[9,10,32] Bleitellurid besitzt einen vergleichsweise hohen Grüneisen-Parameter γ , der ein Maß für die Anharmonizität in einem System darstellt. Anharmonizität von Gitterschwingungen ist eine charakteristische Eigenschaft eines idealen Einkristalls im Sinne des PGEC-Konzepts. Lokale Symmetriebrechungen rufen eine Einschränkung des Phononentransports hervor. Dies sorgt für eine hohe Streurrate und damit eine häufige Richtungsänderung der Phononen, was zu einer kurzen Relaxationszeit τ führt und so den Wärmetransport behindert (Gl. 17).

Phononenstreuung

Ein Fokus in der Forschung zur Effizienzsteigerung thermoelektrischer Materialien wurde auf die Absenkung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit gelegt. Grundsätzlich unterscheidet man drei Arten der Phononenstreuung in einem Kristall, die in Abhängigkeit der Temperatur und des damit verbundenen Spektrums der Wellenlänge der Gitterschwingungen unterschiedliche Ursachen haben:

Phonon-Phonon-Streuung, Phonon-Elektron-Wechselwirkungen sowie Defektstreuung.^[9,10,26,33,34]

Die Streuung durch die (inelastische) Wechselwirkung zweier Phononen nimmt mit steigender Temperatur zu, da mit zunehmender thermischer Energie die Wahrscheinlichkeit einer Kollision kurzweiliger (hochfrequenter) Phononen steigt. Diese sogenannte „Umklappstreuung“ ist der dominante Streuprozess für Phononen, der bei allen Materialien auftritt und die Wärmeleitfähigkeit massiv einschränkt, wobei die Gitterwärmeleitfähigkeit gemäß der Funktion T^{-1} abnimmt (Callaway-Modell).

In einem begrenzten Umfang treten auch Phonon-Elektron-Wechselwirkungen auf. Akustische Phononen, die sich aus der Gitterperiodizität ergeben, mit einer der Elektronen vergleichbaren Wellenlänge, stellen außerdem ein Streuzentrum für Ladungsträger dar, was deren Mobilität einschränkt bzw. die Besetzung der vorhandenen Energiezustände verändert.^[35]

Die Interaktion von Phononen mit Defekten in einem realen Festkörper kommt bereits bei niedrigen Temperaturen zum Tragen, stellt aber nur in nanostrukturierten Materialien bei höheren Temperaturen einen wichtigen Mechanismus dar. Diese Defekte können verschiedenster Art sein und sich makroskopisch wie mikroskopisch äußern. So kann es sich um Korngrenzen, Fehlstellen und Ausscheidungen (kurzreichweitige wie langreichweitige Fehlorderungen in einem Kristallgitter) oder Punktdefekte handeln. Es existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten, diese Defekte in einem Festkörper zu erzeugen, um sich so eine erhöhte Rate an Phononenstreuung zu Nutze zu machen. Dafür muss die Größe von Defektstrukturen unter die mittlere freie Weglänge von Phononen reduziert werden. Mit der (elastischen) Streuung an Korngrenzen, die beispielweise durch Kugelmahlen vermehrt gebildet werden können, kann der Transport langweiliger (niederfrequenter) Phononen unterbunden werden (Korngrenzenstreuung).^[9,10,25] Da die durchschnittliche Wellenlänge von Phononen mit einigen Mikrometern häufig länger ist als die Größe einzelner Körner, stellt dies die Hauptquelle für Phononenstreuung dar (Rayleigh-Streuung). Elektronen sind dagegen mit einigen Nanometern Wellenlänge erheblich kurzweiliger, sodass kaum eine Einschränkung des Transports der Ladungsträger durch die Korngrenzen stattfinden sollte. Die Streuung von Phononen an rauen Oberflächen geschieht bei mittleren Wellenlängen. Kurzweilige Phononen werden vor allem an nanoskaligen Inklusionen effektiv gestreut. Eine weitere Vorgehensweise ist das Einführen von Fremdatomen in ein Matrixmaterial durch Mischkristallbildung,

Dotierung oder Füllung von Zwischengitterplätzen. Diese Substituenten, deren Atome bzw. Ionen sich in Volumen und Masse von denen in der idealen Kristallstruktur unterscheiden, stellen Massefluktuationen dar und dienen so als Streuzentren für Phononen mit vorzugsweise kurzer Wellenlänge (Punktdefektstreuung).

Mit einer Kombination aus den verschiedenen Streuprozessen kann der Anteil der Wärme, der sich mittels Phononen in einem Kristallgitter ausbreitet, drastisch abgesenkt werden.

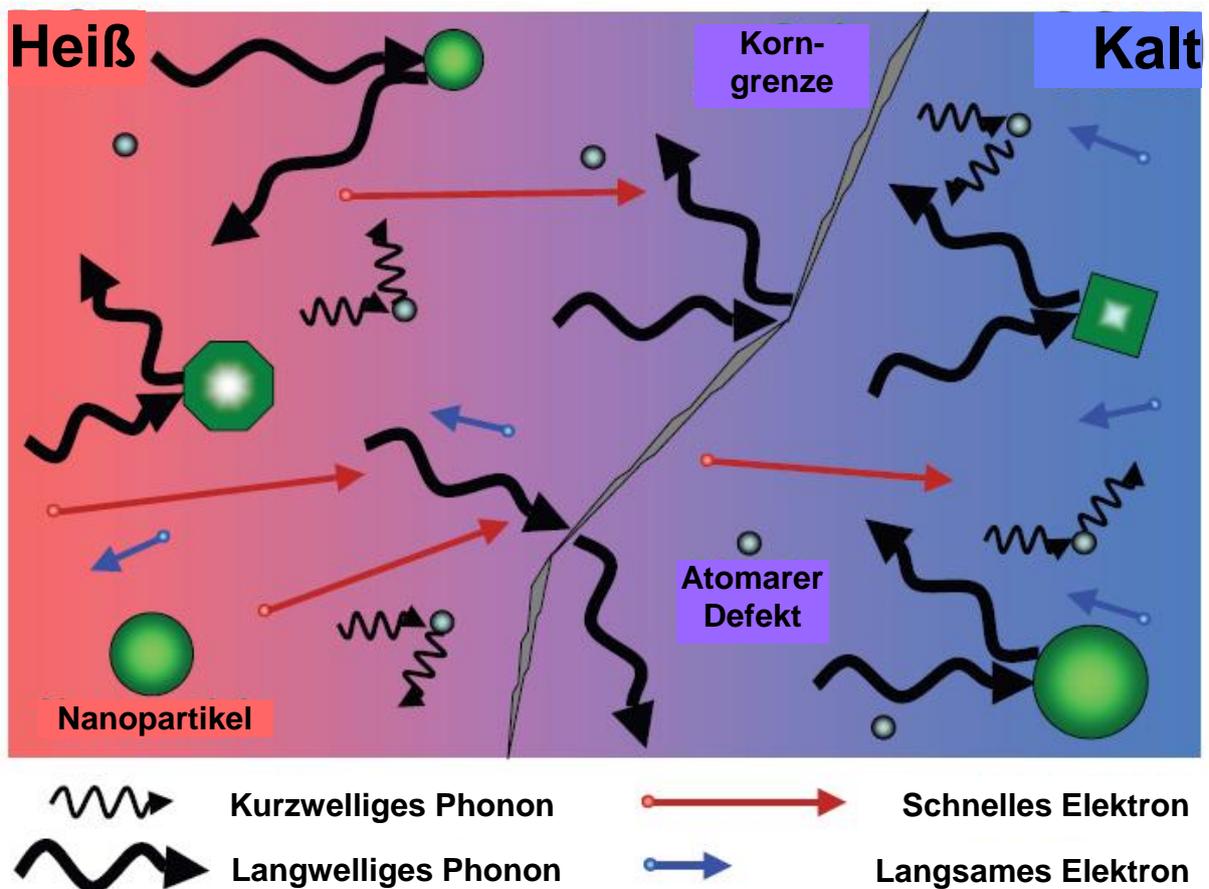


Abb. 7. Arten der Phononenstreuung; nachbearbeitet, entnommen aus [34].

4.2.3 Ansätze zur Effizienzoptimierung

Als effizienteste thermoelektrische Materialien für den am häufigsten für die Anwendung genutzten mittleren Temperaturbereich gelten neben Skutteruditen und Siliciden typischerweise stark dotierte, anorganische IV-VI-Halbleiter, vor allem Bleichalkogenide, die auf Grund ihrer kristallographischen und elektronischen Struktur in der Kombination die vielversprechendsten aller einzelnen thermoelektrischen Transportparameter in sich vereinen.^[36] Für besonders effiziente

thermoelektrische Volumenmaterialien notwendige hohe Seebeck-Koeffizienten von $S = 300 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ in Kombination mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit können bisher nur in dotierten Bleitelluriden erreicht werden.

Im Folgenden soll daher vorzugsweise auf die aussichtsreichste Materialklasse der Chalkogenide und ihre Effizienzsteigerung im Laufe der letzten Jahre näher eingegangen werden.

Manipulation der Bandstruktur

Die Effizienzsteigerung eines thermoelektrischen Materials kann beispielsweise über die Erhöhung des Leistungsfaktors erfolgen.^[32,37-41]

In Bleitellurid, das mit Thallium^[37] und Natrium^[38] dotiert wurde, konnten Synder *et al.* eine besonders starke Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten erzielen. Die gezielt eingeführten Fremdatome dienen als Elektronenakzeptoren und rufen eine Löcherleitung in dem Material hervor. Die Steigerung des Seebeck-Koeffizienten ist das Resultat der Entstehung von Resonanzzuständen, zusätzlichen elektronischen Zuständen in der Nähe des Fermi-Niveaus innerhalb der elektronischen Bandstruktur. Durch die Entartung der Bänder kommt es zu einer Zunahme der Zustandsdichte an der Fermi-Kante und zu einer Erhöhung der effektiven Masse der Ladungsträger m^* (Gl. 18). Durch Legieren eines gemischten Halbleiters kann nicht nur die Ladungsträgerkonzentration in einem Material auf ein Optimum eingestellt, sondern auch die Ladungsträgermobilität erhöht werden, indem die effektive Masse der Ladungsträger reduziert wird, um gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. So konnte beispielsweise für Alkalimetall-dotierte Mischkristalle des Typs $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ eine Erhöhung der thermoelektrischen Effizienz erreicht werden.^[40,41]

Nanostrukturierung

Einen Schwerpunkt nimmt das Gebiet der Nanochemie ein, da auf dieser kleinen Skala die physikalischen Gesetze der makroskopischen Welt an ihre Grenzen stoßen.^[8]

In theoretischen Arbeiten berechneten Dresselhaus *et al.*, dass in niederdimensionalen Nanostrukturen eine Diskretisierung elektronischer Zustände auftritt und mit einer drastischen Erhöhung der Effizienz zu rechnen ist (Größenquantisierungseffekt).^[42] Außerdem ist durch die Nanostrukturierung eine

stark reduzierte Wärmeleitfähigkeit zu erwarten. Dies inspirierte zahlreiche Forschergruppen weltweit und rief eine Reihe von sprunghaften Weiterentwicklungen im Bereich der Thermoelektrik hervor, insbesondere bei der Synthese nanostrukturierter Systeme.^[43,44]

Erste Anstrengungen wurden mit der Herstellung von Dünnschichten, sogenannten „Quantenpunkt-Übergitterstrukturen“, auf Basis der Materialien Bismutellurid / Antimontellurid^[45] bzw. Bleitellurid / Bleiselenid^[46] unternommen. Dabei handelt es sich um epitaktisch gewachsene, alternierend angeordnete Multischicht-Systeme, in denen eine räumliche Selektion von Ladungsträgern und Gitterschwingungen realisiert werden kann. Beim Ladungstransport senkrecht zu den Schichten findet der Übergang der Ladungsträger nahezu ungestört statt, während die Phononen innerhalb einzelner Schichten eingeschlossen sind, womit der Wärmeübertrag zwischen den einzelnen Ebenen unterbunden wird. Es wurden zwar sehr hohe thermoelektrische Gütezahlen berichtet, die jedoch auch zum Teil einer durch die Kompliziertheit der Messungen an mikroskopisch kleinen Abmessungen der Proben bedingten, fehlerhaft bestimmten Wärmeleitfähigkeit geschuldet sind. Darüber hinaus sind solche Dünnschicht-Systeme durch ihre aufwendige Herstellung und ihren komplizierten Aufbau nicht massenfertigungstauglich.

Der experimentelle Beweis, dass Nanostrukturierung die Effizienz durch Reduktion der Wärmeleitfähigkeit erhöhen kann, wurde an dem Materialsystem Bismut-Antimon-Tellurid erbracht. Das Einbringen von Korngrenzen führt zu einer erhöhten Rate an Phononenstreuung, präparativ umgesetzt durch Kugelmahlen des mikrokristallinen Pulvers mit anschließendem Heißpressen^[47] oder das Einführen einer flüssigen Nebenphase mittels Schmelzspinnverfahren^[48].

Auch erwiesen sich insbesondere strukturell komplexe Mischtelluride als vorteilhaft, wie Cäsium-Bismut-Tellurid, CsBi_4Te_6 , das ein Tieftemperaturmaterial darstellt,^[49] oder Thallium-Bismut-Tellurid, Tl_9BiTe_6 ^[50]. Beide Materialien besitzen große Einheitszellen mit vielen Atomen schwerer Elemente, was eine äußerst niedrige Wärmeleitfähigkeit bedingt.

Durch Kanatzidis *et al.* wurde das quaternäre System Blei-Antimon-Silber-Tellur (Lead-Antimony-Silver-Tellurium, LAST- m , $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$) als vielversprechendes thermoelektrisches Material wiederentdeckt, das auch die Grundlage der vorliegenden Arbeit bildet.^[51] Das Material zeichnet sich ebenfalls durch eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit aus. Der Grund hierfür sind nanoskalige Präzipitate, die

in der erstarrten Schmelze eingebettet sind.^[52] Diese sogenannten „Nanopunkte“, die aus der Minoritätsphase Silber-Antimon-Tellurid bestehen, rufen lokale Verzerrungen im Kristallgitter hervor, die den Transport der Phononen stark einschränken. Da diese Fremdphase endotaktisch (das Kristallgitter ohne Korngrenze periodisch fortsetzend) in die sie umgebende Matrix eingebettet ist, behindert sie dabei nicht den Ladungstransport durch den Kristall. Die Ausscheidungen sind das Resultat von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Tellurid-Anion (Te^{2-}) und den unterschiedlich geladenen Kationen der Minoritätskomponente, Silber (Ag^+) und Antimon (Sb^{3+}), im Vergleich zu dem der Matrix, Blei (Pb^{2+}). Das Prinzip wurde in der Folge auf zahlreiche verwandte Materialsysteme übertragen.^[53] Diese multinären Systeme haben vor allem eines gemeinsam – sie zeichnen sich alle durch eine ebenfalls sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit aus. Es handelt sich demnach um einen nanostrukturierten ausgedehnten Festkörper, ein kompaktes Volumenmaterial, bei dem die Nanostrukturierung ohne äußere Einflüsse wie das Einbringen von Korngrenzen durch eine Synthese in der Kugelmühle, sondern einzig durch die Entropie bedingt, entsteht.

Die spinodale Entmischung in Kompositmaterialien, bei denen verschiedene Phasen ineinander verwachsen sind, lieferte auch in gemischten Chalkogeniden ungewöhnlich niedrige Gitterwärmeleitfähigkeiten, wie beispielsweise durch den teilweisen Austausch des Bleis in Blei-Zinn-Telluriden der Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{Te})_{1-x}(\text{PbS})_x$, in denen sich Bleisulfid-reiche Domänen ausbilden,^[54] sowie den Ersatz des Tellurs mit dessen leichtere Homologen Selen, $\text{Pb}_{9,6}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{10-x}\text{Se}_x$,^[55] oder Schwefel, $\text{PbTe}_{0,7}\text{S}_{0,3}$.^[56]

Mit dem „hierarchischen Strukturieren“ wurde eine weitere Möglichkeit geschaffen, mit der alle drei thermoelektrischen Kennzahlen gleichermaßen verändert werden können. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden dabei mit Bleitellurid erzielt, bei dem einerseits das Blei teilweise durch Strontium ersetzt und darüber hinaus mit einem geringen Überschuss an Natrium versetzt wurde, wodurch für die Zusammensetzung $(\text{SrTe})_{0,04}(\text{PbTe})_{0,96}$, dotiert mit 2 mol-% Natrium, ein ZT -Wert von 2,2 bei 915 K erreicht wurde.^[57] Mit Strontiumtellurid wurde so eine Zweitphase eingebaut, aus der sich mesoskopische und nanoskopische Ausscheidungen bilden, die die Wärmeleitfähigkeit herabsetzen. Durch zusätzliches Hinzufügen eines Donators oder Akzeptors konnte darüber hinaus die elektronische Komponente, der Leistungsfaktor, durch eine Veränderung in der Bandstruktur angepasst werden. Der

gleiche Effekt wurde in dem gemischten Bleichalkogenid der Zusammensetzung $(\text{PbTe})_{0,86}(\text{PbSe})_{0,07}(\text{PbS})_{0,07}$, ebenfalls mit 2 mol-% Natrium dotiert, beobachtet, für das ein ZT -Wert von 2,0 bei 823 K gemessen wurde.^[58] Ein ähnliches Ergebnis lieferte auch mit 2 mol-% Natrium dotiertes $(\text{PbTe})_{0,88}(\text{PbS})_{0,12}$, das einen ZT -Wert von 1,8 bei 800 K aufweist.^[59] Für die hohe Gütezahl verantwortlich gemacht wurde hier vor allem die hohe Rate an Phononenstreuung, die aus der Nanostruktur resultiert. Schon zuvor konnte dieses Prinzip erfolgreich auf häufig mit monovalenten Elementen dotiertes Bleitellurid erfolgreich angewandt werden.^[60,61] Unter Zuhilfenahme der Pisarenko-Relation wurde zumeist ein stark entartetes Elektronensystem mit einer hohen Ladungsträgerdichte nachgewiesen. Besonders eignen sich II-VI-Halbleiter als Zweitphase.^[61]

Der für diese Materialien vor Kurzem entwickelte „panoskopische Ansatz“ fußt auf Synergieeffekten („synergistisches Nanostrukturieren“), also dem Zusammenwirken verschiedener Einflussfaktoren, und verfolgt somit eine allumfassende Strategie zur Steigerung der thermoelektrischen Effizienz, die mehrere der zuvor genannten Konzepte zusammenführt.^[62]

Eine kürzlich wieder aufgegriffene Herangehensweise besteht in der Züchtung von Einkristallen, bei denen man sich die Richtungsabhängigkeit der thermoelektrischen Transporteigenschaften entlang der einzelnen Gitterrichtungen zu Nutze macht. Zinn(II)-selenid, dessen orthorhombische Kristallstruktur eine starke Anisotropie besitzt, stellte sich hierbei als außergewöhnlich effizientes thermoelektrisches Material oberhalb des mittleren Temperaturbereichs heraus, da es den höchsten bislang gemessenen ZT -Wert von 2,6 bei 923 K entlang der kristallographischen b -Achse aufweist.^[63] Auch entlang der c -Achse sticht Zinn(II)-selenid mit einem ZT -Wert von 2,3 bei 923 K heraus. Trotz des hohen Aufwandes und der langen Dauer, Einkristalle zu ziehen, setzt sich dieses Material aus gut verfügbaren und daher relativ preiswerten Elementen zusammen. Dies löste eine Diskussion über die zukünftige Richtung im Bereich der Thermoelektrik aus.^[64]

Synthesestrategien

Inzwischen gibt es eine Vielfalt bei den Strategien zur Synthese anorganischer Funktionsmaterialien mit vielseitigen Arten der Nanostrukturierung (Abb. 8).^[65]

Einerseits können niederdimensionale Nanostrukturen durch das Abscheiden abwechselnd angeordneter oder einzelner dünner Schichten (zweidimensional)

sowie das Wachsen von Stäben, Röhren oder Drähten (eindimensional) erzeugt werden (Abb. 8a).

Ausgehend von einem ausgedehnten Festkörper kann die Mikrostruktur eines Kristalls durch das Einbringen von Korngrenzen durch Kugelmahlen (Mesoskala) sowie zusätzlich durch das Einbetten von heterogen verteilten Fremdphasen unterschiedlicher Größe (Nanoskala) und Fremdatomen unterschiedlicher Masse durch Dotierung (atomare Skala) beeinflusst werden (Abb. 8b). Für eine großtechnische Anwendung eignen sich letztere Ansätze bevorzugt, da sie einfacher in der Herstellung sind.

Die hervorstechendste Eigenschaft dieser Nanostrukturen ist, dass alle eine erhöhte Rate von Phononenstreuung aufweisen und sie daher eine stark reduzierte Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

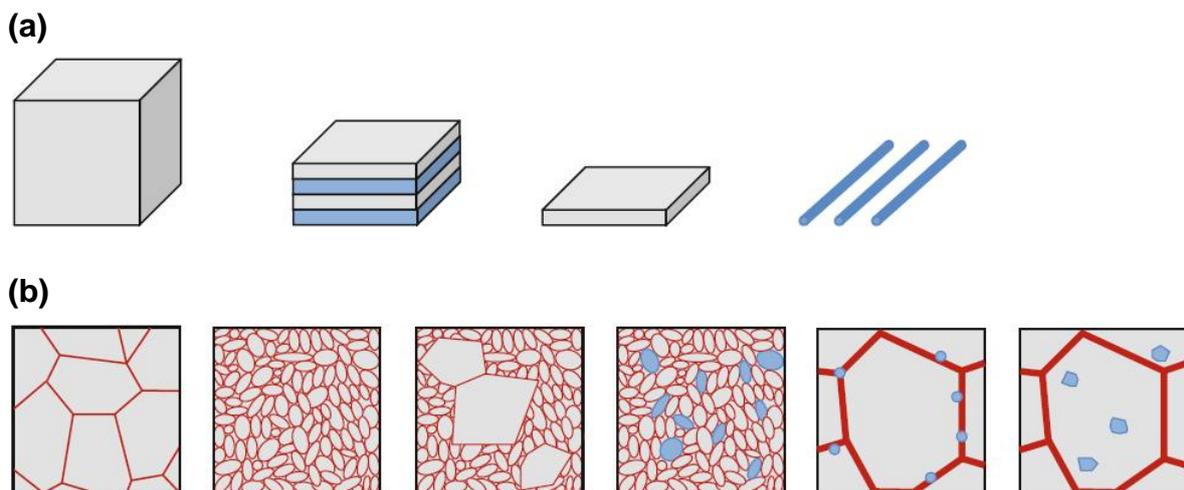


Abb. 8. Synthesestrategien zur Effizienzoptimierung mittels Nanostrukturierung durch (a) Reduktion der Dimensionalität oder (b) den Einbau von Defekten auf verschiedenen Längenskalen; nachbearbeitet, entnommen aus [65].

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Synthesen

5.1.1 Allgemeines

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Ansätze zur Nanostrukturierung: das Bottom-Up-Verfahren und das Top-Down-Verfahren.

Die Bottom-Up-Methode basiert auf der Keimbildung und dem Wachstum von Kristallen nach der Ostwald-Reifung (Solvochemie). Dieser Ansatz wird über solvochemische Synthesewege realisiert, die entweder in einem wässrigen Medium oder einem nicht-wässrigen, organischen Lösungsmittel stattfinden. Hierbei können monodisperse Nanopartikel mit einer Größe im einstelligen Nanometerbereich dargestellt werden.

Unter einem Top-Down-Prozess versteht man unter anderem das mechanische Zerkleinern mikrokristalliner Festkörper zu nanokristallinen Pulvern in einer Kugelmühle (Mechanochemie, Tribochemie).^[66] Man unterscheidet dabei das direkte Vermahlen eines bereits im mikrokristallinen Zustand vorliegenden Produktes (Kugelmahlen) und das gleichzeitige Vermahlen einzelner Elemente zu einem chemisch homogenen Produkt (Mechanisches Legieren).

Mechanisches Legieren vereint eine Vielzahl von Vorteilen.^[67,68] So reichen zur Homogenisierung des Materials häufig kürzere Reaktionszeiten als in der Schmelze und der Mahlprozess ist weniger energieintensiv, da für die Reaktion selbst keine Hitze von außen zugeführt werden muss. Somit können vor allem Verbindungen mit einem hohen Schmelzpunkt kostengünstiger hergestellt werden. Ebenso ist es möglich, thermodynamisch instabile Phasen zu synthetisieren. Gegenüber nasschemischen Ansätzen besteht nicht das Problem mit an der Oberfläche der Nanopartikel anhaftenden organischen Molekülen aus dem jeweiligen Lösungsmittel. Zwar können über die Kugelmühle keine Nanopartikel mit einem definierten Größenverhältnis dargestellt werden, aber ohnehin ist speziell in thermoelektrischen Materialien eine breite Größenverteilung der Partikel ausdrücklich wünschenswert.

Im Falle des Mechanischen Legierens finden die mechanochemische Reaktion der Komponenten und die Nanostrukturierung in einem Schritt statt, wobei das Verbinden der Elemente zu einem homogenen Produkt schon nach kurzer Zeit abgeschlossen ist, während mit zunehmender Mahldauer die Abnahme der Partikelgröße asymptotisch weiter voranschreitet. Bei Bleitellurid tritt die

Phasentransformation bereits nach einigen wenigen Stunden ein, wie von Tédénac *et al.* gezeigt werden konnte.^[69] Die Gitterkonstante des mechanisch legierten Produkts ist weitestgehend unabhängig von der Mahldauer und den Mahlbedingungen, sie weicht kaum von der des über eine Hochtemperaturroute hergestellten ausgedehnten Festkörpers ab.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine alternative Variante zu den klassischen Synthesen in der Kugelmühle entwickelt und auf einzelne der hier untersuchten Materialsysteme angewandt: das Co-Kugelmahlen. Es stellt eine Kombination aus den bereits etablierten Verfahren des Mechanischen Legierens und des Kugelmahlens dar. Es handelt sich um das gemeinsame Vermahlen von verschiedenen, multinären Ausgangsverbindungen anstelle von einzelnen Elementen.

Das Ziel war es herauszufinden, ob die Bindungsverhältnisse in Festkörpern (als einzelne Elemente oder aus diversen Vorläuferverbindungen heraus) beim Kugelmahlen einen Einfluss auf die Struktur und somit die thermoelektrischen Eigenschaften des Produktes haben. Der direkte Vergleich der beiden Synthesewege des Mechanischen Legierens und des Co-Kugelmahlens wurde im Rahmen dieser Arbeit für das Mischkristallsystem Zinn-Antimon-Silber-Tellur (Tin-Antimony-Silver-Tellurium, TAST- m , $\text{AgSn}_m\text{SbTe}_{2+m}$) gezogen, das sich formal aus den beiden isostrukturellen Komponenten Zinntellurid und Silber-Antimon-Tellurid zusammensetzt (Abb. 9).

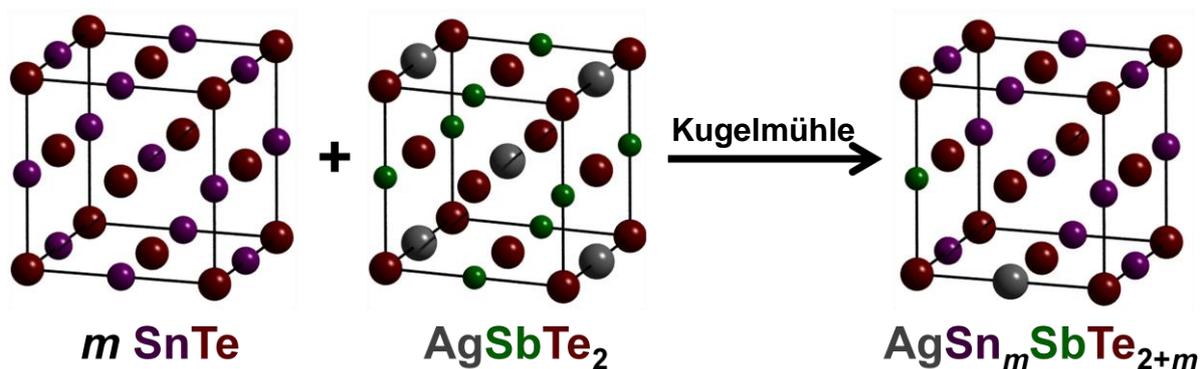


Abb. 9. Schematische Darstellung des Prinzips des Co-Kugelmahlens am Beispiel von TAST- m .

5.1.2 Durchführung

Mechanisches Legieren

Für das Mechanische Legieren (Mechanical Alloying, MA) wurden die angegebenen Einwaagen polykristalliner Elementpulver mit einer Gesamtmasse an Edukt von je 4 g (Tab. A1, A2) in einen Edelmahlbecher mit einem Volumen von 25 mL gefüllt und mit acht Mahlkugeln aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Masse von je 4 g vermahlen. Dies entspricht einem Kugel-zu-Pulver-Verhältnis von 8:1. Der Mahlbecher wurde mehrmals evakuiert und mit Argon geflutet, um eine Oxidation während der Reaktion zu vermeiden. Der Mahlprozess fand in einer Planetenkugelmühle „PM 100“ bzw. „PM 200“ der Firma Retsch statt. Für eine Dauer von 18 Stunden wurde bei 500 Umdrehungen pro Minute mit einem Richtungswechsel pro Stunde gemahlen.

Folgende Materialien wurden über das Mechanische Legieren dargestellt: Bi_xPbTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$, BLST-*m*, TAST-*m*, BTST-*m*.

Co-Kugelmahlen

Zunächst wurden die Edukte für das Co-Kugelmahlen (Co-Ball-Milling, CBM) mittels Schmelzsynthese in ausgeheizten Quarzampullen unter den angegebenen Ofeneinstellungen dargestellt (Tab. A3, A4). Um eine homogene Verteilung der Temperatur zu gewährleisten und das Ausdampfen einzelner volatiler Komponenten wie Tellur zu vermeiden, ehe das Gemisch aufschmilzt, wurden die Schmelzsynthesen in einem Drei-Zonen-Ofen des Modells „301“ der Firma Carbolite durchgeführt, der mit einem zentralen Temperaturregler des Modells „2116“ und zwei äußeren Temperaturreglern „2132“ der Firma Eurotherm ausgestattet ist. Die Schmelzen wurden in Wasser zügig abgeschreckt, um hochkristalline Produkte zu erhalten und – bei Silber-Antimon-Tellurid – die Bildung eines Phasengemisches zu verhindern. Es entstanden silbrig-glänzende erstarrte Schmelzen, im Falle des Zinntellurids mit leicht kupferfarbenem bis rötlichem Schimmer. Sie wurden zur weiteren Verarbeitung in einem Achatmörser fein zerrieben. Bismuttellurid zeigte ein schichtartiges Bruchverhalten. Bleitellurid ist ein graues Pulver. Zinntellurid, Bismuttellurid und Silber-Antimon-Tellurid sind in Pulverform dunkelgrau.

Einige Schmelzsynthesen wurden mehrfach angesetzt, da mehr Material für das Vermahlen nötig war. Mittels röntgendiffraktometrischer Analyse der Pulver konnte

dabei, insbesondere für das thermodynamisch instabile Silber-Antimon-Tellurid, die Reproduzierbarkeit der Synthese demonstriert werden.

Das gemeinsame Vermahlen der polykristallinen Pulver fand unter denselben Bedingungen wie das Mechanische Legieren statt (Tab. A5).

Folgende Materialien wurden über das Co-Kugelmahlen dargestellt:

$(\text{PbTe})(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$, LAST-*m*, TAST-*m*.

5.2 Kompaktierung

5.2.1 Allgemeines

Je nach Anforderungen in der Anwendung werden thermoelektrische Festkörpermateriale mit variabler Größe und Form benötigt.

Während ein Material, das in einer Schmelze hergestellt wurde, für die Konstruktion eines Moduls entsprechend zugeschnitten werden muss, bietet sich die Auswahl einer der zahlreichen verfügbaren Kompaktierungsmethoden an, um kugelmahlene Pulver in die gewünschte Form zu bringen.^[68]

Es gibt bislang kaum systematische Studien zum Einfluss verschiedener Kompaktierungsmethoden auf die einzelnen thermoelektrischen Eigenschaften desselben Materials. Stattdessen wurden häufig nur wenige Proben anstatt vollständiger Probenserien, zudem noch an anderen Materialklassen als Telluriden, miteinander verglichen.^[70,71]

5.2.2 Durchführung

Kurzzeittempern

Um die mechanischen Spannungen abzubauen, die während des Mahlvorgangs in den Körnern entstehen, wurden die erhaltenen nanoskaligen Pulver in loser Schüttung in einem kleinen Schlenkrohr eine Stunde lang unter einem Argonstrom in einem vorgeheizten Rohrofen des Modells „Losa 600-40-180“ der Firma HTM Reetz, das mit einem digitalen Temperaturregler des Modells „E5GN“ der Firma Omron ausgestattet ist, einer Temperatur von 773 K ausgesetzt (Kurzzeittempern). Über eine Dauer von etwa vier Stunden wurden die Schlenkrohre an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor das Produkt entnommen wurde.

Um den Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Eigenschaften des Materials herauszufinden, wurden die synthetisierten nanoskaligen Pulver in der Folge mittels drei verschiedener Kompaktierungsmethoden zu Presslingen geformt:

Kaltpressen mit anschließendem Langzeittempern (Cold Pressing / Annealing, CPA), Heißpressen (Hot Pressing, HP) und Kurzzeitsintern (Short Term Sintering, STS).

Kaltpressen / Langzeittempern

Das Kaltpressen wurde mit der manuellen Einhand-Hydraulikpresse „Atlas 15T“ der Firma Specac durchgeführt. Darüber hinaus wurde ein Heißpresswerkzeug mit integriertem Heizmantel des Modells „10 H“ und dem Temperaturregelgerät „TRG 1“

der Firma Paul-Otto-Weber Maschinen- und Apparatebau verwendet. In dem Edelstahlgehäuse wurden jeweils 0,8 g des nanoskaligen Pulvers uniaxial unter einem Druck von 867 MPa bei Raumtemperatur für eine Dauer von 15 Minuten zu Presslingen mit einem Durchmesser von 12,0 mm und einer Dicke von 1,0 mm verdichtet.

Im Anschluss wurden diese unter einem Argonstrom bei 573 K für 24 Stunden getempert, um die mechanische Stabilität zu erhöhen.

Heißpressen

Zum Heißpressen wurden dieselbe Presse und dieselben Presswerkzeuge wie für das Kaltpressen benutzt. Vor dem Erhitzen wurden die Proben zunächst bei 87 MPa vorkompaktiert. In dem Edelstahlgehäuse wurden jeweils 0,8 g des nanoskaligen Pulvers uniaxial unter einem Druck von 434 MPa bei einer Temperatur des Heizmantels von 473 K für eine Dauer von 15 Minuten zu soliden Festkörpern mit einem Durchmesser von 12,0 mm und einer Dicke von 1,0 mm verpresst.

Kurzzeitsintern

Beim Kurzzeitsintern wird ein kontinuierlicher Gleichstrom zur direkten resistiven Erwärmung der Probe bzw. der Pressform genutzt. Die Sintermethode zeichnet sich durch relativ niedrige Spannungen ($U < 380 \text{ V}$) und hohe Ströme (im Bereich von etwa $I = 500 \text{ A}$ bis $I = 1000 \text{ A}$) aus. Im Gegensatz zu anderen Pressmethoden werden beim Kurzzeitsintern um etwa eine Größenordnung niedrigere Drücke und stattdessen deutlich höhere Temperaturen gewählt, da das Verdichten des Materials nicht über einen rein mechanischen Prozess verläuft. Während des Sintervorganges fließt der Strom überwiegend über die Pressmatrix ab und somit kaum durch die Probe. Die Probe wird in diesem Prozess, abhängig von der durch den Strom entstehenden Wärme, über die Matrix geheizt. Dabei treten lokal hohe Temperaturen, die nahe des Schmelzpunktes des Materials liegen, auf. Dies ruft ein begrenztes Zusammensintern der einzelnen Körner hervor. Durch die gewählte Aufheizrate und die kurze Dauer des Sintervorganges sollte aber ein Partikelwachstum unterbunden und die gewünschte feine Kornstruktur erhalten werden.

Das Kurzzeitsintern wurde in der Direktsinterpresse „DSP 510 SE“ der Firma Dr. Fritsch Sondermaschinen durchgeführt. Als Sinterformen wurden mit Bornitrid

beschichtete Graphitmatrizen mit einem Durchmesser von 12,7 mm verwendet. Es wurde ein auf Bleitellurid-basierte Materialien angepasstes Temperaturprofil genutzt.^[72]

Zunächst wurden 0,8 g bis 0,9 g des nanoskaligen Pulvers unter einen Druck von 25 MPa gesetzt und das Material innerhalb von sechs Minuten auf 673 K erhitzt. Dabei wurde der Maximaldruck auf 56 MPa erhöht. Diese Temperatur wurde für eine Dauer von elf Minuten gehalten, wobei der Druck bereits nach sechs Minuten wieder auf 25 MPa abgesenkt wurde. Die gesinterten Proben wurden drucklos auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden 1,0 mm dicke Probenscheiben erhalten.

5.3 Charakterisierung

5.3.1 Strukturelle Charakterisierungsmethoden

Direkt nach der Synthese wurde zunächst die Kristallstruktur aller synthetisierten Pulver mittels Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) verifiziert. Um Röntgenstrahlen an kristallinen Festkörpern zu beugen, muss die Bedingung für die Reflexion nach der Braggschen Gleichung erfüllt sein:^[73]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Gl. 19})$$

Es wurde mit dem Diffraktometer „X’Pert PRO“ der Firma PANalytical gemessen, das mit einer Kupfer-Kathode, die bei einer Spannung von $U = 40$ kV und einem Strom von $I = 40$ mA betrieben wurde, ausgestattet ist. Es wurde emittierte Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$ genutzt. Ein Monochromator war nicht eingesetzt. Das Gerät arbeitete im Reflexionsmodus. Der Transmissionsmodus bietet sich bei Bleiverbindungen nicht an, da diese die charakteristische Röntgenstrahlung des Kupfers zu einem großen Teil absorbieren. Die Messungen wurden mit der Software „X’Pert Data Collector“ in der Version 2.2a aufgenommen. Für die Darstellung der Graphen wurde jeweils der intensivste Reflex auf 100% normiert.

Die Gitterverfeinerung wurde mit der Software „X’Pert HighScore Plus“ in der Version 2.2a (2.2.1) durchgeführt. Ein automatischer Verfeinerungsmodus mit der Indizierungsmethode „Treo“ wurde gewählt. Die kristallographischen Daten entstammen der Datenbank „X’Pert-Database32“.

Die mittlere Kristallitgröße d wurde mit der Scherrer-Gleichung berechnet, die auf den Hauptreflex (200) angewandt wurde, um ein möglichst repräsentatives Ergebnis zu liefern:^[74]

$$d = \frac{\lambda \cdot K}{\beta_{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Gl. 20})$$

Es muss eingeschränkt werden, dass die Scherrer-Gleichung nur eine grobe Näherung darstellt, da sie monodisperse, gleichförmige, sphärische Nanopartikel annimmt und lediglich einen gemeinsamen Durchschnittswert für alle Kristallite liefert.^[75] Tatsächlich jedoch liegt synthesebedingt eine breite Größenverteilung der Nanopartikel vor, was in dieser Gleichung nicht berücksichtigt wird. Ein Nanopartikel

kann dabei aus mehreren Kristalliten bestehen. Auch der Scherrer-Faktor, der mit $K = 0,9$ für isotrope Kristallsysteme angenommen wurde, variiert, abhängig von der Kristallstruktur, in einem breiten Bereich von $K = 0,62$ bis $K = 2,08$.^[76] Des Weiteren verliert die Gleichung für Kristallite im Größenbereich von über 100 nm ihre Gültigkeit bzw. die Ungenauigkeit des Ergebnisses nimmt stark zu. Um eine konkrete Aussage über die Kristallitgröße treffen zu können, wurde diese mittels Transmissionselektronenmikroskopie überprüft und grob bestätigt.

Nanoskalige Pulver, die nach der Synthese noch keinem Temperaturzyklus ausgesetzt waren, wurden mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht, um den Schritt des Kurzzeittemperns zu simulieren und währenddessen ablaufende strukturelle Veränderungen wie den Abbau der Gitterspannung unter Zuführung von Wärmeenergie zu beobachten. An nanoskaligen Pulvern, die bereits dem Kurzzeittempern unterzogen wurden, wurden zudem die Schmelzpunkte bestimmt. Die Probensubstanzen wurden dazu in einem Platintiegel unter einem Argonstrom mit einer Flussrate von $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ erhitzt. Es wurde eine Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt. Alle Messungen wurden mit dem Hochtemperatur-Kalorimeter „404 C“ der Firma Netzsch durchgeführt und mit der zugehörigen Software „Proteus“ in der Version 4.3 ausgewertet, wobei die aufgenommenen Messkurven nachträglich geglättet wurden.

Mikrostrukturelle Untersuchungen an den nanoskaligen Pulvern wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy, TEM) bzw. hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), kombiniert mit Energie-dispersiver Röntgenemissionsspektroskopie (Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy, EDX) und Elektronenbeugung (Electron Diffraction, ED), an zwei unterschiedlichen Mikroskopen durchgeführt. Einerseits wurde das Elektronenmikroskop „CM 30“ der Firma Philips genutzt, das mit einer Lanthanhexaborid-Kathode bestückt bei einer Betriebsspannung von $U = 300 \text{ kV}$ arbeitete. Das Programm „Digital Micrograph“ (DM) von der Firma Gatan wurde in der Version 1.4 genutzt. Mit diesem Gerät wurden EDX-Punktanalysen durchgeführt, wobei jeweils rund ein Dutzend Bereiche einer Probe nach dem Gehalt, dem Verhältnis zueinander und der Verteilung der enthaltenen Elemente untersucht und die Messwerte anschließend gemittelt wurden. Für Zinn, Antimon und Tellur wurde die charakteristische Emission von Röntgenquanten der K_{α} -Schale genutzt, für Blei und Bismut die der L_{α} -Schale, wobei

die Energieniveaus der letzteren ebenso wie die der nicht beachteten L_{α} -Schale von Zinn und Antimon überlappen und so die Intensitätsverhältnisse verschieben können. Andererseits wurden zusätzlich einige Proben mit dem hochauflösenden Elektronenmikroskop „Tecnai F30 G²-STwin“ der Firma FEI untersucht. Dieses war mit einer Feldemissions-Kathode (Field Emission Gun, FEG), die ebenfalls eine Spannung von $U = 300$ kV nutzt, und einem Si(Li)-Detektor für EDX ausgestattet. Zur Auswertung der HRTEM-Aufnahmen wurde die Software „Digital Micrograph“ in der Version 1.71.38 von der Firma Gatan genutzt. Die Elementverteilungsbilder wurden mit der Software „TEM Imaging and Analysis“ (TIA) der Firma FEI erstellt. Die Bilder wurden mit dem Programm „Corel Draw“ in der Version X6 zusammengesetzt.

Mikrostrukturelle Veränderungen in kompaktierten Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) bzw. hochaufgelöster Rasterelektronenmikroskopie (High Resolution Scanning Electron Microscopy, HRSEM) sichtbar gemacht. Dabei kam das Mikroskop „MERLIN“ der Firma Zeiss zum Einsatz. Es arbeitet mit einem Schottky-Feldemitter als Elektronenquelle, wobei die Betriebsspannung zwischen $U = 200$ V und $U = 30$ kV eingestellt werden konnte. Die maximale laterale Auflösung liegt bei 0,8 nm. Zur Bildgebung wurden ein Everhart-Thornley-Detektor (SE 2) und ein Sekundärelektronen-Detektor eingesetzt. Presslinge, die bereits alle thermoelektrischen Messungen durchlaufen hatten, wurden in der Mitte auseinander gebrochen und ohne Polieren der Bruchfläche senkrecht zur Kompaktierungsrichtung untersucht. Mit der zugehörigen Software „Smart SEM“ in der Version 5.05 beta 14“ wurden die Messungen aufgenommen und bearbeitet.

5.3.2 Thermoelektrische Charakterisierungsmethoden

Die Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an den Presslingen wurden in der Reihenfolge der im Folgenden aufgeführten Messtechniken durchgeführt.

Zur Einschätzung von Aussagekraft und Verlässlichkeit der thermoelektrischen Messungen, die mit verschiedenen Geräten aufgenommen wurden, ist auch eine Fehlerabschätzung unerlässlich. Gewisse Ungenauigkeiten und Messfehler treten bei der Bestimmung jedes einzelnen Parameters auf und sind bezüglich Genauigkeit und Präzision abhängig von der verwendeten Messapparatur, das heißt deren Aufbau und dem zugrunde liegenden Messprinzip, die sich von Labor zu Labor teilweise deutlich unterscheiden.^[77] So können sich größere messbedingte Ungenauigkeiten bei

einzelnen Parametern schnell zu stärkeren Abweichungen im ZT -Wert aufsummieren, was bezüglich der Reproduzierbarkeit und Aussagekraft einzelner Ergebnisse eine kritische Einschätzung verlangt.

Die Wärmeleitfähigkeit κ ist das Produkt aus thermischer Diffusivität α , der Dichte des Presslings ρ_F sowie der spezifischen Wärmekapazität c_p des Materials.^[78,79]

$$\kappa = \alpha \cdot c_p \cdot \rho_F \quad (\text{Gl. 21})$$

Die thermische Diffusivität wurde unter Vakuum mit Hilfe des Gerätes „XFA 500“ der Firma LINSEIS gemessen. Das Messprinzip basiert auf der Xenon-Blitz-Methode, die Anfang der 1960er Jahre entwickelt wurde.^[78] Dabei wird ein energiereicher Lichtblitz aus einer Xenonlampe auf die Unterseite des Presslings geschossen und die zeitliche Abhängigkeit der Wärmetönung auf der Oberseite durch einen Infrarot-Detektor aufgenommen, der das Signal in eine Spannung umwandelt. Die Halbwertszeit des Signals $t_{1/2}$ ergibt mit der Dicke des Presslings l den Wert für die thermische Diffusivität gemäß der Gleichung:^[78,79]

$$\alpha = \frac{0,1388 \cdot l^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Gl. 22})$$

Studien zeigen, dass die dynamische Laser-Blitz-Methode niedrigere Werte liefert als die zuvor genutzte stationäre Methode.^[79] Die Genauigkeit ist abhängig von der Temperatur und dem untersuchten Material und wird mit 3% bis 5% angegeben, wobei der Ausdehnungskoeffizient vernachlässigt wird. Die Reproduzierbarkeit bzw. Abweichung einzelner Messungen an derselben Probe liegt bei $< 1\%$.

Jeder Messzyklus wurde bei ansteigender Temperatur gemessen und nach einem erneuten Einbau der Probe in die Messapparatur wiederholt, um mögliche durch die Wärmezufuhr hervorgerufenen Veränderungen während der ersten Messung, wie zum Beispiel irreversible Phasenübergänge, zu erkennen. Die Software „AproSoft Laser Flash Evaluation“ in der Version 1.06 wurde verwendet.

Die Dichte jedes einzelnen Presslings wurde über die Archimedes-Methode bestimmt, die auf der Volumenverdrängung einer Flüssigkeit durch einen Festkörper basiert.

$$\rho_F = \frac{m_F - m_0}{(m_W - m_0) - (m_{FW} - m_F)} \cdot \rho_W \quad (\text{Gl. 23})$$

Als Referenzflüssigkeit wurde entmineralisiertes, durch einen Argonstrom entgastes Wasser verwendet, dessen Temperaturabhängigkeit der Dichte berücksichtigt wurde.^[80] Für Mehrfachmessungen an derselben Probe wurden jeweils identische Dichten angenommen (Tab. A6). Die relative Dichte der Presslinge wurde berechnet, indem die literaturbekannte maximale Dichte des ausgedehnten Festkörpers der jeweiligen Majoritätsphase unter Berücksichtigung des prozentualen Anteils der eingesetzten Minoritätsphase in Bezug gesetzt wurde (Tab. 1).^[81-90] Je nach Quelle und Art des Kristalls differieren die Werte geringfügig. Abweichungen von der Idealdichte sind zudem ein Resultat geschlossener Poren, in die bei der Dichtebestimmung mit dieser Methode kein Wasser eindringen kann. Der Einfluss der Porosität P des Presslings, was der Differenz zur maximalen Dichte entspricht, auf die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit kann als linear betrachtet und prinzipiell mittels eines Korrekturterms

$$\kappa = \kappa_0 \cdot (1 - b_\kappa \cdot P) \quad (\text{Gl. 24a})$$

für die Wärmeleitfähigkeit bzw.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (1 - b_\sigma \cdot P) \quad (\text{Gl. 24b})$$

für die elektrische Leitfähigkeit beschrieben werden.^[91]

Diese Näherungen sind ab einer relativen Dichte des Presslings von etwa 90% gültig. Der experimentell ermittelte, materialabhängige Korrekturfaktor schwankt stark zwischen $b = 1,5$ und $b = 3,5$. Da sich die Korrektur der Werte von Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit in der Berechnung des ZT -Wertes weitestgehend gegenseitig aufheben, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Nutzung der Gleichungen verzichtet und stattdessen die reale Dichte des Presslings in die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mit einbezogen (Gl. 21). Diese Relationen sind jedoch nur relevant, wenn Leitfähigkeiten eines maximal dichten Festkörpers betrachtet werden sollen oder innerhalb von Probenserien mit stark streuenden Dichten systematische Änderungen der Eigenschaften auf Grund variiertes Zusammensetzung oder Präparationsbedingungen zu erwarten sind.

Tab. 1. Literaturwerte zu den Dichten des Volumenmaterials, gemessen bei Raumtemperatur (fett = für Berechnung ausgewählt).

Verbindung	Absolute Dichte ρ_F / g·cm ⁻³ [Referenz]
PbTe	8,16 ^[81] ; 8,19 ^[82] ; 8,2379 (Einkristall) ^[81] ; 8,2405 (Einkristall) ^[83]
SnTe	6,45 ^[81] ; 6,445 (Einkristall) ^[84,85]
Bi ₂ Te ₃	7,73 ^[81] ; 7,82 ^[86] ; 7,74 (Mineral) ^[81]
AgSbTe ₂	7,12 ^[81,87-89] ; 7,15 ^[90]
AgBiTe ₂	8,14 ^[89]

Die lineare Expansion des Presslings bei hohen Temperaturen während der Messung und eine damit verbundene Abnahme der Dichte wurden vernachlässigt. Der Ausdehnungskoeffizient wird für Bleitellurid mit $\alpha = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^[83] bzw. $\alpha = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^[36,92] und für Zinntellurid mit $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^[93] bzw. $\alpha = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^[94] bei Raumtemperatur angegeben. Im betrachteten Temperaturbereich fallen die Werte im Verhältnis zu den anderen auftretenden Fehlern und Ungenauigkeiten bei den diversen Messungen nicht ins Gewicht.

Die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ der Proben wurde berechnet, indem die Werte für den ausgedehnten Festkörper der jeweiligen Majoritätskomponente unter Berücksichtigung des prozentualen Anteils der Minoritätskomponente der Literatur entnommen wurde (Tab. 2).^[95-105] Die Literaturwerte aus verschiedenen Arbeiten zu Bleitellurid^[36,95-97], Zinntellurid^[96,98-100] und Silber-Antimon-Tellurid^[102-105] weichen nur geringfügig voneinander ab. Diese Daten können daher als verlässlich angesehen werden, zumal die Technik zum Messen der Wärmekapazität eines Materials besonders fehleranfällig ist und höchste Präzision erfordert.^[77] Für Silber-Bismut-Tellurid ist keine Wärmekapazität bekannt. Sie wurde stattdessen aus dem Literaturwert für Silber-Antimon-Tellurid über das Verhältnis beider molaren Massen berechnet: $M(\text{AgSbTe}_2) = 484,82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{AgBiTe}_2) = 572,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[81] Für die Majoritätskomponente wurden temperaturabhängige Virialansätze der molaren Wärmekapazität $C_m(T)$ genutzt, die für den Temperaturbereich, in dem die jeweiligen Verbindungen im festen Zustand vorliegen, gültig sind. Über das Teilen durch die molare Masse wird die spezifische Wärmekapazität erhalten: $M(\text{PbTe}) = 334,80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{SnTe}) = 246,31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 800,76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[81] Für die Minoritätskomponente wurde ein Wert der

spezifischen Wärmekapazität bei Raumtemperatur verwendet und – gemäß des Dulong-Petit-Gesetzes – zu höheren Temperaturen hin als konstant betrachtet. Dies steht auch im Einklang mit der Literatur.^[102-105] Die Wärmekapazität nanopartikulärer Systeme weicht im Allgemeinen nur bei Partikelgrößen im einstelligen Nanometerbereich von dem des ausgedehnten Festkörpers ab.^[106]

Tab. 2. Literaturwerte zu den Wärmekapazitäten des Volumenmaterials, gültig für den mittleren bzw. oberen Temperaturbereich (fett = für Berechnung ausgewählt).

Verbindung	Molare Wärmekapazität C_m / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ bzw. Spezifische Wärmekapazität c_p / $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ [Referenz]
PbTe	$(57,3 + 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1} - 6,7 \cdot 10^5 \cdot T^2 \cdot K^2) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[96] ; $(48,13 + 9,83 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1}) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[97]
SnTe	$(55,1 + 7,84 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1} - 4,89 \cdot 10^5 \cdot T^2 \cdot K^2) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[96] ; $(48,92 + 10,20 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1}) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[98] ; $(48,95 + 10,15 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1} + 4,754 \cdot 10^5 \cdot T^2 \cdot K^2 - 0,3895 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \cdot K^2) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[99] ; $(58,75 + 1,03 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1} - 11 \cdot 10^5 \cdot T^2 \cdot K^2) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ (korrigiert) ^[100]
Bi ₂ Te ₃	$(117,02 + 36,858 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1} - 1,61744 \cdot 10^5 \cdot T^2 \cdot K^2) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[101]
AgSbTe ₂	206 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[102] ; 205 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[103] ; 220 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[104] ; 207 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[105]
AgBiTe ₂	175 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit summiert sich durch die einzelnen Parameter zu etwa 10% bis 15% auf. Dazu zählen unter anderem die Messungenauigkeit der Apparatur, die je nach Oberflächenbeschaffenheit leicht variierende Dicke des Presslings, die mit einer Digital-Schieblehre gemessen wird, lokale Dichteunterschiede durch Porosität in dem Pressling sowie die Annahmen, die für die Wärmekapazität getroffen wurden.

Die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient oberhalb Raumtemperatur wurden mit Hilfe des Gerätes „LSR-3 Seebeck“ der Firma LINSEIS gemessen. Der Messaufbau basiert auf der Vierpunkt-Methode nach van der Pauw.^[107] Dabei wird über zwei Elektroden ein Strom durch die Probe geschickt und an zwei weiteren, seitlich dazu angebrachten Elektroden der Widerstand gemessen. Über diese wird zeitlich versetzt auch die Seebeck-Spannung bestimmt, woraus ein relativer Seebeck-Koeffizient in Bezug auf den eingesetzten Thermodraht resultiert. Dieser wird unter Kenntnis der Thermospannung des Elektrodenmaterials in den absoluten

Seebeck-Koeffizienten der Probe umgerechnet. Für die Messung wurden die flach-zylindrischen Presslinge in eine rechteckige Form geschnitten. Um einen guten Wärmeübertrag zu gewährleisten, fand die Messung unter einer Helium-Atmosphäre von 1,1 bar (bei Raumtemperatur) statt. Zum Anlegen der Spannung für die Widerstandsmessung dienten zwei Platin-Elektroden, zum Messen des Spannungsabfalls bzw. der Thermospannung wurde ein Typ-K-Thermopaar (Chromel / Alumel) eingesetzt. Die Messungsgenauigkeit für die elektrische Leitfähigkeit kann mit etwa 10% und für den Seebeck-Koeffizienten mit etwa 5% angegeben werden. Jeder Messzyklus wurde bei ansteigender Temperatur gemessen und nach einem erneuten Einbau der Probe in die Messapparatur aus Gründen der Reproduzierbarkeit wiederholt.

Der Aufbau der Anlage für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit unterhalb Raumtemperatur entspricht ebenfalls der van-der-Pauw-Geometrie.^[107] Es wurde in einer Apparatur der Firma Oxford Instruments gemessen.^[108] Vier Kupferdrahtelektroden werden dazu über Indiumkontakte auf die Probe gelötet. Für Messungen wird der Probenraum zunächst evakuiert, bevor über ein Nadelventil zum Herunterkühlen der Probe flüssiges Helium eingelassen wird. Es wurde bei ansteigenden Temperaturen bis hin zu Raumtemperatur gemessen. Durch den Heizvorgang wird das Helium gasförmig, was eine Unterdruck-Helium-Atmosphäre erzeugt. Das System ist mit einem supraleitfähigen Magneten ausgestattet, der ebenfalls mit flüssigem Helium gekühlt wird und Magnetfelder mit bis zu $H = 10 \text{ T}$ erzeugen kann. Dies erlaubt Hall-Messungen durchzuführen und dabei die Hall-Spannung U_H bzw. den Hall-Koeffizienten R_H zu bestimmen. Bei jeder Temperatur wurde das Magnetfeld invertiert und die beiden jeweils bei positivem und negativem Magnetfeld erhaltenen Messwerte gemittelt. Unter der Annahme eines ausschließlich diffusiven Transports innerhalb eines einzigen Bandes wurde über die Gleichung

$$n = \frac{I}{U_H \cdot e} \cdot \frac{H}{d} = \frac{1}{R_H \cdot e} \cdot \frac{H}{d} \quad (\text{Gl. 25})$$

die Ladungsträgerkonzentration n bestimmt. Der Widerstand ρ wird separat ermittelt und in die elektrische Leitfähigkeit σ umgerechnet. Durch Einsetzen in Gl. 12 und Umstellen ergibt sich der Zusammenhang

$$\mu = \frac{\sigma}{n \cdot e} = \frac{R_H}{\rho} = R_H \cdot \sigma \quad (\text{Gl. 26})$$

für die Ladungsträgermobilität μ .

Der Seebeck-Koeffizient unterhalb Raumtemperatur wurde in einem Eigenbau des I. Physikalischen Instituts, ebenfalls nach dem selben Messprinzip, ermittelt.^[108] Die Probe befindet sich auf zwei Heizblöcken, über die ein Temperaturgradient eingestellt wird. Diese Heizblöcke werden zusätzlich von einer Heizebene darunter auf die Solltemperatur gebracht, ein Flüssig-Stickstoff-Finger kühlt die Heizebene. Auf die heiße und kalte Seite der Probe wurden Typ-E-Thermoelemente (Chromel / Constantan) gelötet, um die exakte Temperatur zu messen. Die Seebeck-Spannung wurde dabei immer über das gleiche Drahtmaterial bestimmt. Somit wurden jeweils zwei Seebeck-Koeffizienten gemessen, wobei die Werte mit den entsprechenden Korrekturwerten der Drähte auf den Seebeck-Koeffizient der Probe zurückgeführt werden. Das ganze System wird unter Vakuum betrieben.

Ein wichtiger Aspekt, der bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit auftritt, ist der Geometriefaktor, der bei jeder einzelnen Probengeometrie bzw. Einbaugeometrie unterschiedlich groß ist. Der Einfluss der Geometrie wird jedoch nur bei der Tieftemperaturmessung berücksichtigt und bei der Hochtemperaturmessung durch den Messaufbau bedingt vernachlässigt. Bei einer Probe mit heterogener Mikrostruktur kann die Kontaktierung der Elektroden auf Stellen mit inneren Rissen und Poren zu einer niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit führen, was auf Grund mangelnder Dichte des Presslings auftreten kann. Da die Presslinge für die Tieftemperaturmessung in kleinere Bruchstücke zersägt werden müssen, ist es auch möglich, dass eine unterschiedliche Temperaturhistorie oder Inhomogenität einzelner Probenstücke zu geringfügig abweichenden Ergebnissen führen. Für die Hochtemperaturmessungen und die anschließende Dichtebestimmung wurden möglichst große Presslinge verwendet. Da diese auf der Elektrode zum Teil überstehen, kann das Anlegen der Spannung eine Krümmung des elektrischen Feldes und damit eine stärkere Flussliniendeformation hervorrufen (Feldlinienseffekt). Dies würde erklären, warum es bei einigen Proben im Vergleich zwischen Tieftemperatur- und Hochtemperaturmessung zu einem größeren Sprung außerhalb des Bereichs der Messgenauigkeit hin zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit oberhalb Raumtemperatur kommt. Der Kontaktwiderstand kann dagegen als Fehlerquelle ausgeschlossen werden, da es sich in allen Fällen um Vierpunkt-Messungen handelt, bei denen der durch die Probe geschickte Strom direkt gemessen wird.

Da der Seebeck-Koeffizient unabhängig von der Geometrie der Probe ist, kommen die genannten Effekte dort nicht zum Tragen, weshalb die Messwerte des Seebeck-Koeffizienten zwischen den beiden verschiedenen Apparaturen weniger voneinander abweichen.^[108]

Für die grafische Darstellung aller Messwerte wurde das Programm „OriginPro“ in der Version 9.0.0G genutzt.

6 AUSWERTUNG UND DISKUSSION

6.1 Das System Pb-Bi-Te

6.1.1 Stand der Forschung

In einigen Arbeiten wurden bereits die thermoelektrischen Eigenschaften von mit einem Überschuss an Bismut versehenem Bleitellurid Bi_xPbTe ,^[109-114] mit der äquimolaren Substitution des Bleis durch Bismut über die formale Zugabe von BiTe zu Bleitellurid $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ ^[115-121] und mit Bismuttellurid legiertem Bleitellurid $(\text{PbTe})(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ ^[122-129] bestimmt.

Die Löslichkeitsgrenze von Bismut in Bleitellurid ist abhängig von der Stöchiometrie, in der es in Bleitellurid eingesetzt wird. Es liegt im System Bi_xPbTe bei etwa 1 mol-% bis 1,5 mol-%^[109], steigt im System $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ auf etwa 3 mol-%^[121] und erreicht etwa 10 mol-% bis 12 mol-% Bismut für das System $(\text{PbTe})(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ ^[128,129]. Mit zunehmender Temperatur steigt die Löslichkeit von stöchiometrischem Bismuttellurid in Bleitellurid an.^[130]

Wurden zunächst insbesondere ausgedehnte Festkörper untersucht, zeigen aktuelle Arbeiten, dass Nanostrukturierung in Kombination mit der überschüssigen Zugabe von Bismut in Bleitellurid für ein hohes Maß an Phononenstreuung sorgt und eine niedrige Wärmeleitfähigkeit hervorruft.^[111,112] Gleiches gilt für eine Einkapselungstechnik, mit deren Hilfe isolierte Bereiche von Bismut in einer sie umgebendem Bleitellurid-Matrix realisiert werden konnten.^[113,114] Hall-Messungen ergaben Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei äquimolarer Substitution von Blei mit Bismut, was das System als thermoelektrisches Material interessant macht.^[115-120] Auch die Legierung von Bleitellurid mit Bismuttellurid erwies sich bereits als vorteilhaft für die thermoelektrischen Eigenschaften.^[122-129] In Arbeiten von Rogacheva *et al.* lag das Augenmerk bei Untersuchungen des ternären Materialsystems Blei-Bismut-Tellur vor allem auf dem Nachweis von Perkolationseffekten.^[109,110,128,129]

Unter Perkolation versteht man den Übergang von lokal begrenzten, nanoskopischen Defekten in einem Material zu globalen, makroskopischen Inhomogenitäten.^[131,132] Perkolationseffekte können auch als Resultat eines örtlichen Konzentrationsgradienten einer Fremdphase in einem Matrixmaterial verstanden werden, wobei diese nicht gleichmäßig bzw. statistisch verteilt in die Matrix eingebaut ist, sondern sich an bestimmten Stellen in dem Material anreichert. Ab einer

bestimmten Konzentration, der Perkolationschwelle, beginnen diese Bereiche beim Ladungstransport miteinander in Wechselwirkung zu treten, es bilden sich Perkolationspfade aus. Dies geschieht im Allgemeinen bei geringen Dotierungsgraden unterhalb bzw. im Bereich der Löslichkeitsgrenze eines Dotanden. Häufig gehen solche Effekte einher mit einer deutlichen, teils sprunghaften Veränderung der Eigenschaften des gesamten Systems.

6.1.2 Strukturelle Eigenschaften

Bleitellurid, das mineralogisch als „Altaït“ bezeichnet wird, kristallisiert kubisch-flächenzentriert (Raumgruppe 225, $Fm\bar{3}m$, Steinsalz-Strukturtyp).^[82] Bismuttellurid, mineralogisch bekannt als „Tellurobismutit“, kristallisiert trigonal-rhomboedrisch (Raumgruppe 166, $R\bar{3}m$, Tetradymit-Strukturtyp).^[86] Die Gitterkonstanten in hexagonaler Aufstellung betragen $a = 4,3835 \text{ \AA}$ und $c = 30,487 \text{ \AA}$ ^[81] bzw. $a = 4,3852 \text{ \AA}$ und $c = 30,483 \text{ \AA}$ ^[86].

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der aus den Schmelzsynthesen hergestellten Proben von Bleitellurid (Abb. 10) und Bismuttellurid (Abb. 11) lieferten phasenreine Produkte. Die bestimmten Gitterkonstanten liegen alle sehr nahe an den Literaturwerten (Tab. A7).

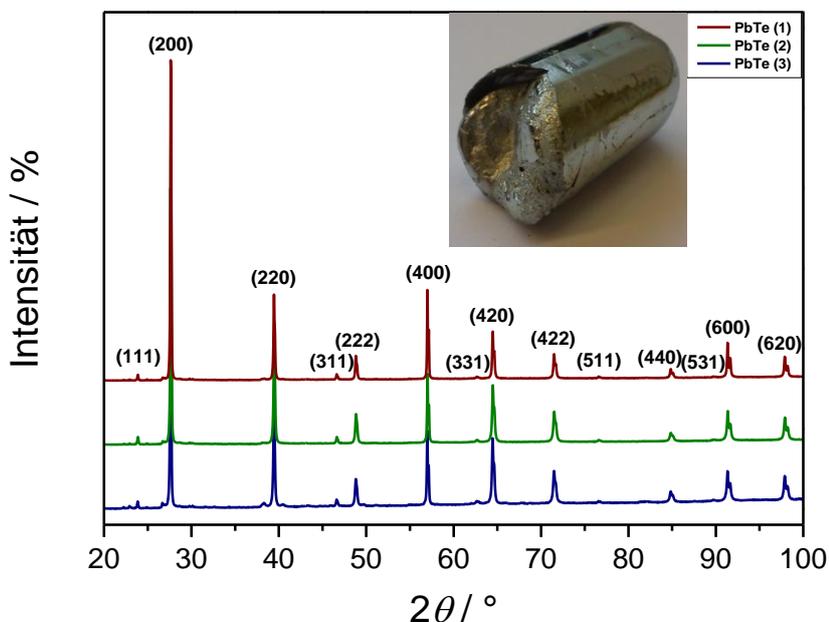


Abb. 10. Röntgenpulverdiffraktogramme der polykristallinen Pulver von Bleitellurid; indiziert nach [82], Inset: erstarrte Schmelze von Bleitellurid.

Bei Bismutellurid zeigt sich die Schichtstruktur, die das Material besitzt, in einer starken Texturierung (durch die Anordnung der Kristallite auf dem Probenträger) entlang der *c*-Achse als bevorzugte Wachstumsrichtung, vor allem die Reflexe mit einem hohen *l*-Wert haben eine unverhältnismäßig hohe Intensität.

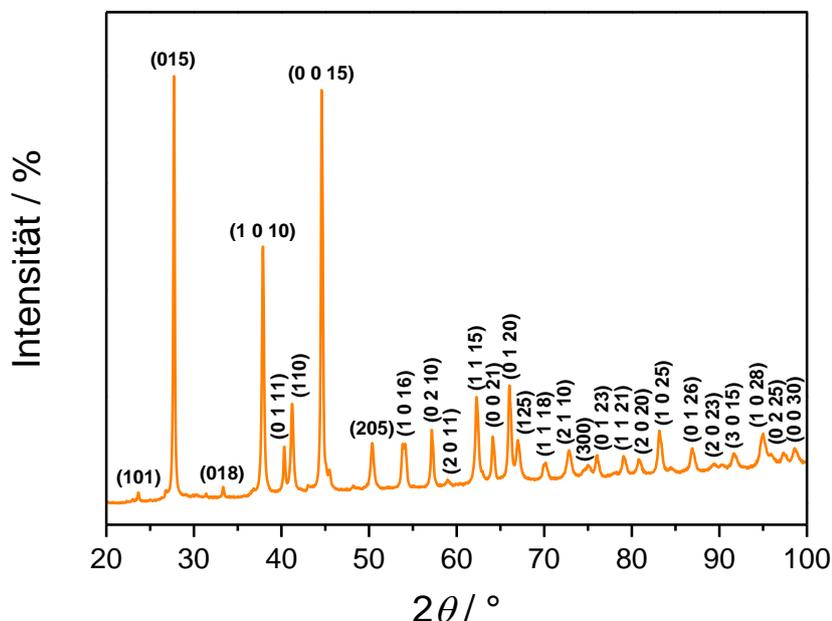


Abb. 11. Röntgenpulverdiffraktogramm des polykristallinen Pulvers von Bismutellurid; indiziert nach [86].

Beide Komponenten lassen sich im Rahmen des Co-Kugelmahlens gut miteinander vermahlen, da sie relativ weich sind. Bleitellurid besitzt eine Mohssche Härte von 3^[81], Bismutellurid von 1,8^[81], da letzteres bedingt durch seine Schichtstruktur noch etwas weicher ist.

Durch die Zugabe von elementarem Bismut bzw. BiTe zu Bleitellurid zeigt sich eine nicht-monotone Veränderung der Gitterkonstanten im gesamten betrachteten Bereich bis 6 mol-%.^[133,134] Dies spricht für eine heterogene Verteilung von Bismut in der Bleitellurid-Matrix, was durch EDX-Punktanalysen bestätigt wird. Nebenphasen konnten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen nicht nachgewiesen werden, wahrscheinlich da sie bei geringem Gehalt röntgenographisch kaum detektierbar sind bzw. durch ihre ähnliche Masse, Größe und elektronische Konfiguration mit dieser Technik nur schwer voneinander unterschieden werden können. In dem ternären System Blei-Bismut-Tellur sind vor allem auf der Bismut-reichen Seite zahlreiche stabile Nebenphasen bekannt.^[130] Es ist daher denkbar, dass sich zumindest auf der

Nanometerskala Bismut-haltige Nebenphasen bilden, die sich möglicherweise beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze dort, wo Bismut angereichert wird, bilden, zum Teil durch die anisotrope Struktur von Bismuttellurid auch schichtartig, und einen direkten Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften nehmen. Auch eine nanoskalige Ausscheidung von metallischem Bismut kann nicht ausgeschlossen werden. Im Falle der Zugabe von BiTe sind die Gitterkonstanten für mikrokristallines Material ähnlich denen des nanostrukturierten Materials bei sehr niedrigem Gehalt an Bismut.^[120] Es kann vermutet werden, dass die Nanostrukturierung in dem Material der Grund für eine erhöhte Löslichkeit der Fremdphase ist, da für Bismut und BiTe in Bleitellurid im Bereich bis 6 mol-% keine Löslichkeitsgrenze in Form einer Sättigung der Gitterkonstante gefunden wurde.^[133,134] Röntgenographisch liegen auch mit Bismuttellurid als Minoritätskomponente durchweg einphasige Produkte vor (Abb. A1), wobei das Kurzeittempern der Pulver zu schärferen Reflexen führt, da amorphe Anteile durch die Zuführung der thermischen Energie auskristallisieren (Abb. 12).

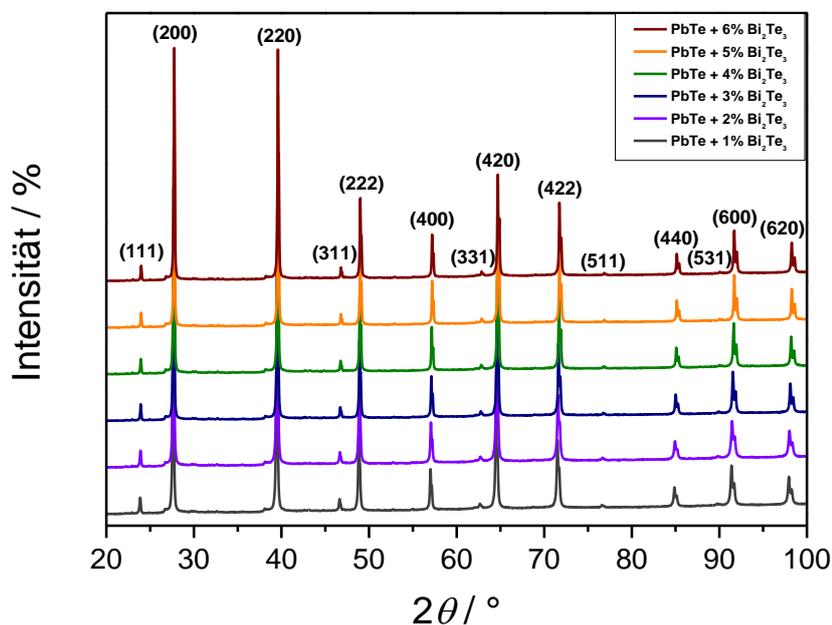


Abb. 12. Röntgenpulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von PbTe + Bi₂Te₃; indiziert nach [82].

Für die Legierung von Bleitellurid mit Bismuttellurid zeigt sich bis zu einem Gehalt an Bismut von 10 mol-% ein linearer Verlauf der Gitterkonstanten, was einem statistischen Einbau von Bismut auf die Kationenplätze des Bleis entspricht, bevor

sie für einen Legierungsgrad von 12 mol-% Bismut einen konstanten Wert annimmt, was für das Erreichen der Löslichkeitsgrenze spricht, ab dem eine makroskopische Ausscheidung von Bismuttellurid wahrscheinlich wird, durch den geringen Anteil aber röntgenographisch nicht beobachtet werden konnte (Abb. 13). Die gefundene Löslichkeitsgrenze ist identisch mit der, die im mikrokristallinen Material gefunden wurde.^[128,129] Die absoluten Werte der Gitterkonstanten decken sich zudem sehr gut miteinander (Tab. A8).^[129]

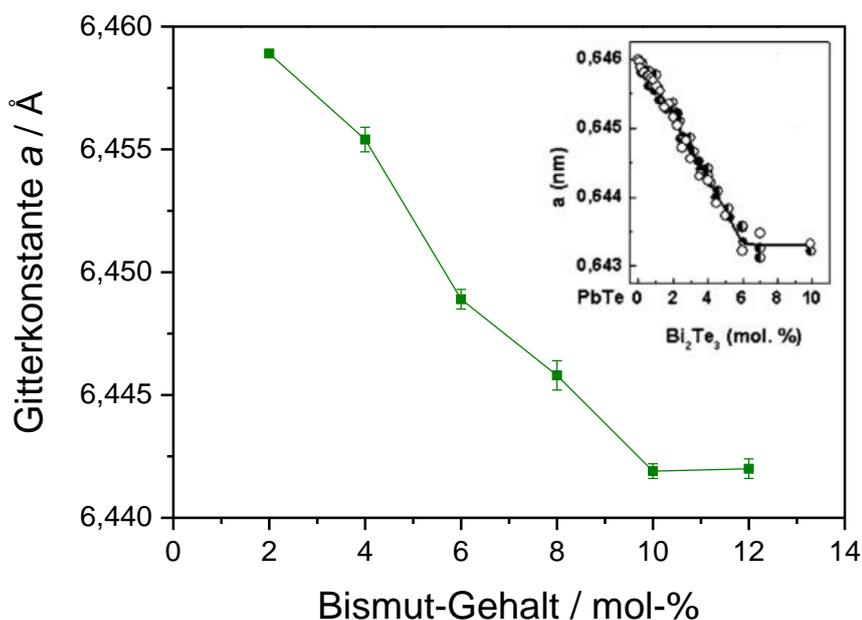


Abb. 13. Gitterkonstanten der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von PbTe + Bi₂Te₃, Inset: Literaturwerte des mikrokristallinen Materials; entnommen aus [129].

Alle nanoskaligen Pulver weisen direkt nach der Synthese als Folge der hohen mechanischen Belastung, der sie im Mahlbecher ausgesetzt waren, einen hohen Grad an Fehlordnung auf. Dieser Defektreichtum der Kristallstruktur äußert sich in einer deutlichen Verbreiterung der Reflexe (Abb. A1). Das einstündige Kurzzeittempern baut diese mechanische Spannung ab. Infolge thermisch angeregter Platzwechselfvorgänge können sich die Atome im Kristallgitter umordnen. Das Ausheilen der Gitterstörungen führt zu einer höheren Ordnung im Kristallverbund, was schärfere Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm hervorruft (Abb. 12). Der Effekt der Reflexverschärfung nach der Temperaturbehandlung wurde analog bei der Zugabe von Bismut^[133] und BiTe^[134] zu Bleitellurid beobachtet. Der Abbau der Gitterverspannung während der ersten Temperaturbehandlung nach der Herstellung kann mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie beobachtet werden, was

stellvertretend für diese drei Materialsysteme an der Probe mit 6 mol-% Bismuttellurid angewandt wurde. Zu erkennen ist ein exothermer Prozess, da die Atome in der Kristallstruktur ihre thermodynamisch begünstigte Position einnehmen, womit bei diesem Ausordnungsphänomen jene Energie frei wird, die durch die Verspannung in das System eingebracht wurde (Abb. 14).

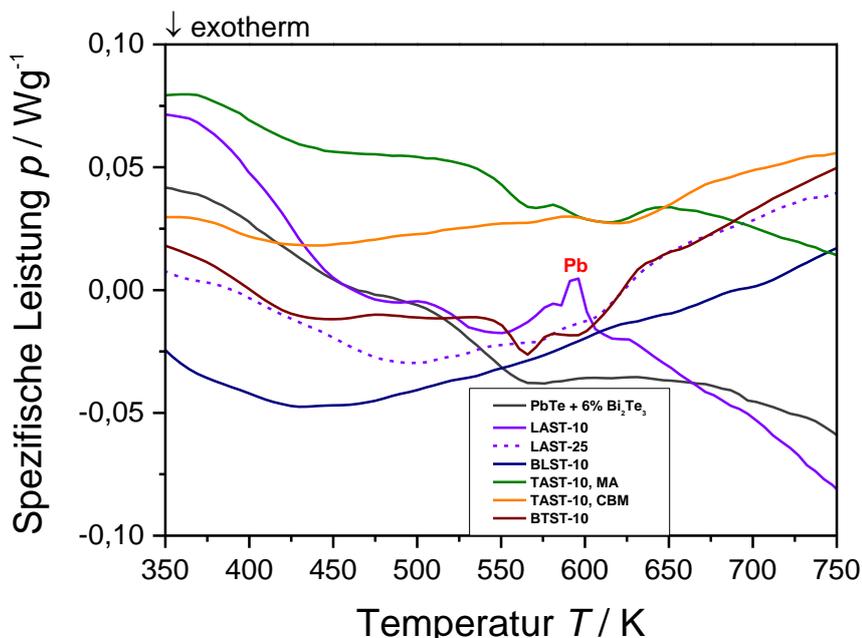


Abb. 14. Dynamische Differenzkalorimetrie der ungetemperten nanoskaligen Pulver.

Dynamische Differenzkalorimetrie an den kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulvern über den thermoelektrisch relevanten Anwendungsbereich hinaus erlaubte die Bestimmung der Schmelzpunkte. Das Aufschmelzen des Materials verläuft überwiegend kongruent, da in den meisten Fällen nur ein einzelnes ausgeprägtes Maximum zu erkennen ist (Abb. 15). Ein zusätzliches lokales Maximum bei den beiden Proben mit der geringsten Menge an Bismuttellurid bei 1115,5 K bzw. 1117,0 K konnte keiner der beiden binären Komponenten, weder Bismuttellurid (Literaturwert: $T_S = 853 \text{ K}^{[81]}$) noch Bleitellurid (Literaturwert: $T_S = 1197 \text{ K}^{[81,135]}$), zugeordnet werden. Daher muss es sich um eine komplexere ternäre Phase handeln. Da auch während dieses Vorgangs Schmelzwärme in Form von Gitterenergie frei wird, liegt ebenfalls ein exothermer Prozess vor. Eine Phasenumwandlung innerhalb des Festkörpers kann dabei nicht vollständig ausgeschlossen werden.

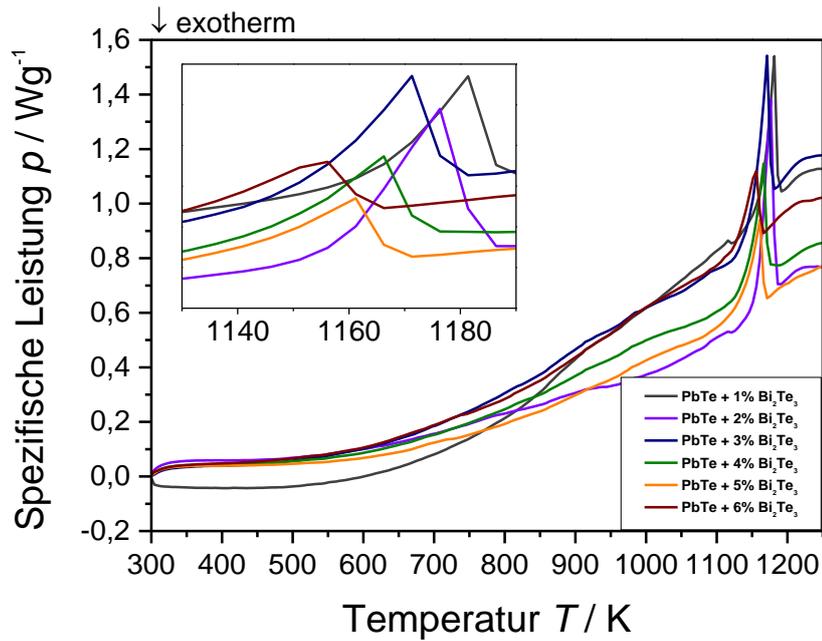


Abb. 15. Dynamische Differenzkalorimetrie der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von $\text{PbTe} + \text{Bi}_2\text{Te}_3$.

Die Proben zeigen einen linearen Verlauf des Schmelzpunktes in Abhängigkeit des Legierungsgrades (Abb. 16, Tab. A9). Dies spricht ebenfalls für das Vorliegen eines weitestgehend homogenen Mischkristalls.

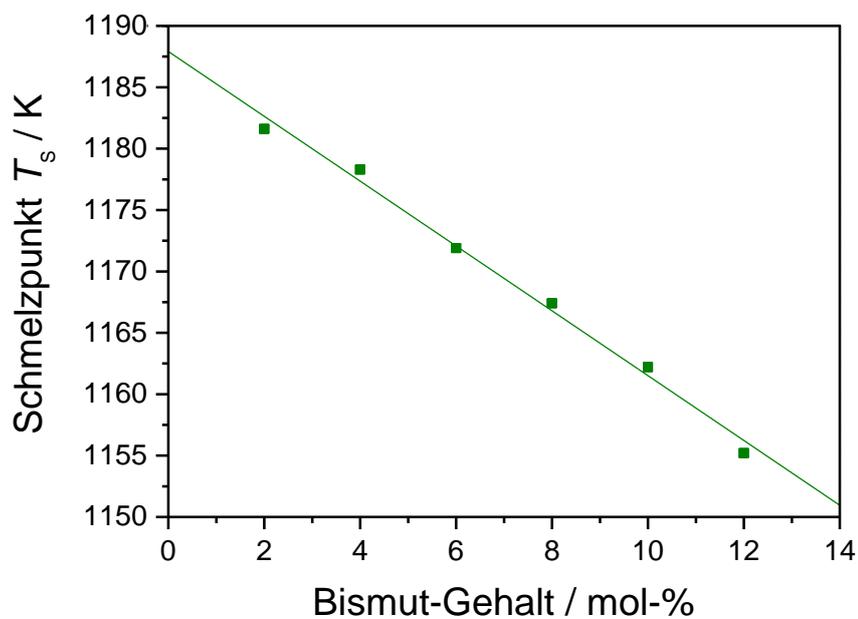


Abb. 16. Schmelzpunkte der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von $\text{PbTe} + \text{Bi}_2\text{Te}_3$ (Gerade: linearer Fit).

Im Allgemeinen sind die Schmelzpunkte nanoskaliger Systeme durch ein erhöhtes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis etwas niedriger als im ausgedehnten Festkörper, wobei dieser Effekt vom Radius des Nanopartikels abhängt und nur bei Werten im einstelligen Nanometerbereich besonders groß ist.^[106]

TEM-Aufnahmen des kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulvers von mit 6 mol-% Bismuttellurid legiertem Bleitellurid zeigt Nanopartikel variabler Form mit einer Größe zwischen 50 nm und 100 nm (Abb. 17).

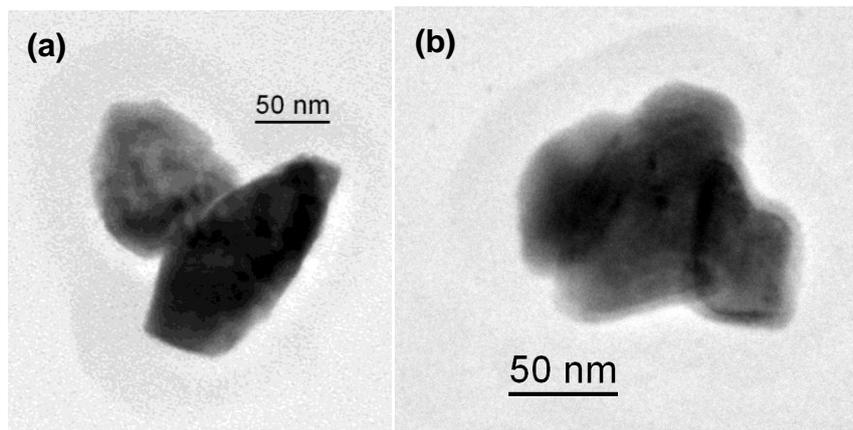


Abb. 17. TEM-Aufnahmen von kurzzeitgetempertem nanoskaligen Pulver von PbTe + 6% Bi₂Te₃.

Die mittels Scherrer-Gleichung berechneten durchschnittlichen Kristallitgrößen von etwa 50 nm bis 60 nm liegen am unteren Ende dieses Schwankungsbereichs (Tab. A8).

EDX-Punktanalysen untermauern die Annahme, dass sich mit Bismuttellurid im Gegensatz zu Bismut und BiTe im betrachteten Bereich bis 6 mol-% ein Mischkristall bildet, da sich auch beim höchsten ausgewählten Legierungsgrad mit 12 mol-% Bismut eine homogene Verteilung aller enthaltenen Elemente zeigt. Für diese Probe wurde eine Zusammensetzung von Pb_{58,2}Bi_{7,6}Te_{34,2} (nominell: Pb_{43,5}Bi_{5,2}Te_{51,3}) ermittelt. Das Missverhältnis der beiden Kationen zueinander kann mit dem möglichen Überlappen der Energieniveaus der L_α-Schalen von Blei und Bismut erklärt werden, was sich auf das Verhältnis der Intensitäten der detektierten Röntgenstrahlen niederschlägt.

6.1.3 Thermoelektrische Eigenschaften

Durch seine Struktur bedingt weist Bleitellurid bereits als Einkristall eine im Verhältnis zu anderen Halbleitern relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit von $\kappa = 2,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ bei

Raumtemperatur auf.^[6,36,136-138] Durch Zugabe von Bismut in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen sowie mit der Nanostrukturierung konnte eine zusätzliche, teilweise deutliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit erzielt werden (Abb. 18).^[133,134]

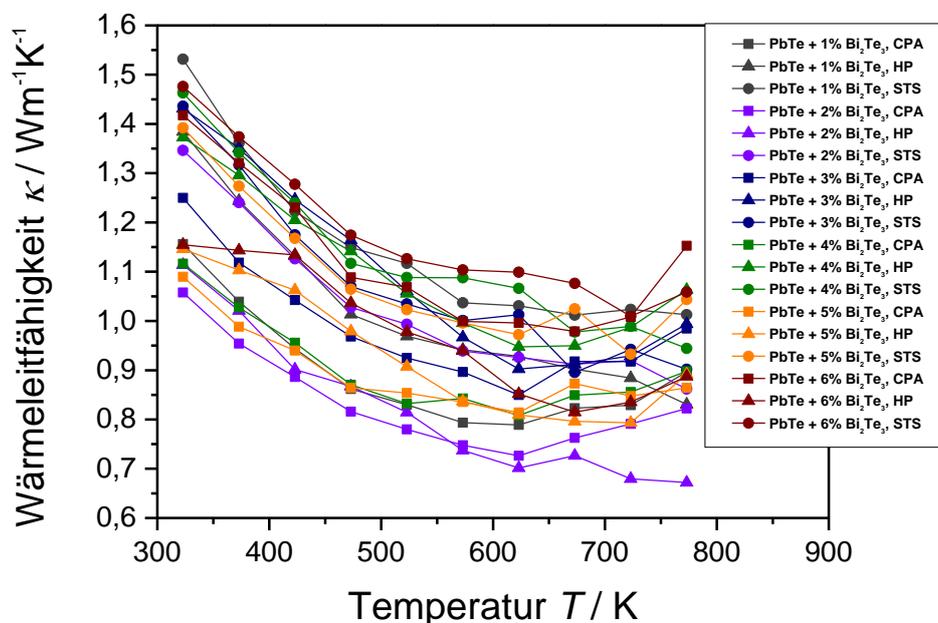


Abb. 18. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von PbTe + Bi₂Te₃.

Dies hat vor allem drei Gründe. Zum einen führt die erhöhte Anzahl an eingeführten Korngrenzen zu einer stärkeren Phononenstreuung, womit der Gitteranteil abgesenkt werden konnte. Auf der anderen Seite führt diese Form der Nanostrukturierung auch immer zu Einbußen bei der Ladungsträgermobilität, wodurch auch der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit sinkt. Des Weiteren ruft der Einbau von Fremdatomen einer schweren Atomsorte Punktdefektstreuung hervor – Phononenstreuung an den Bismutatomen. Letzteres führt dazu, dass die Wärmeleitfähigkeit generell abhängig ist vom Legierungsgrad, wobei aus den höchsten Anteilen an Bismuttellurid jeweils die niedrigste Wärmeleitfähigkeit resultiert. Da aber auch die Dichte (Gl. 21) und Unterschiede in der Mikrostruktur als Folge der Prozessführung bei der Präparation der Presslinge die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen (Gl. 24a), kommt es bei Proben mit nur geringen Unterschieden im Legierungsgrad häufig zu nahe beieinander liegenden Messwerten.^[133,134]

Die elektrische Leitfähigkeit von undotiertem, nanostrukturiertem Bleitellurid profitiert in erheblichem Maße von der Zugabe von Bismut, da dieses als ein Element der

V. Hauptgruppe ein Elektron mehr besitzt als Blei. Durch den Einbau von Bismutatomen kommt es zu einem Elektronenüberschuss, der sich bereits bei niedrigen Temperaturen als stark erhöhte extrinsische Leitfähigkeit bemerkbar macht (Abb. 19).^[133,134] Erst zu höheren Temperaturen hin geht diese im Allgemeinen in eine intrinsische Leitfähigkeit (bipolare Leitung) über, die aus der thermischen Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband resultiert und einen geringen Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit ausmacht, jedoch in diesem Material im betrachteten Temperaturbereich keine wesentliche Rolle spielt.^[139]

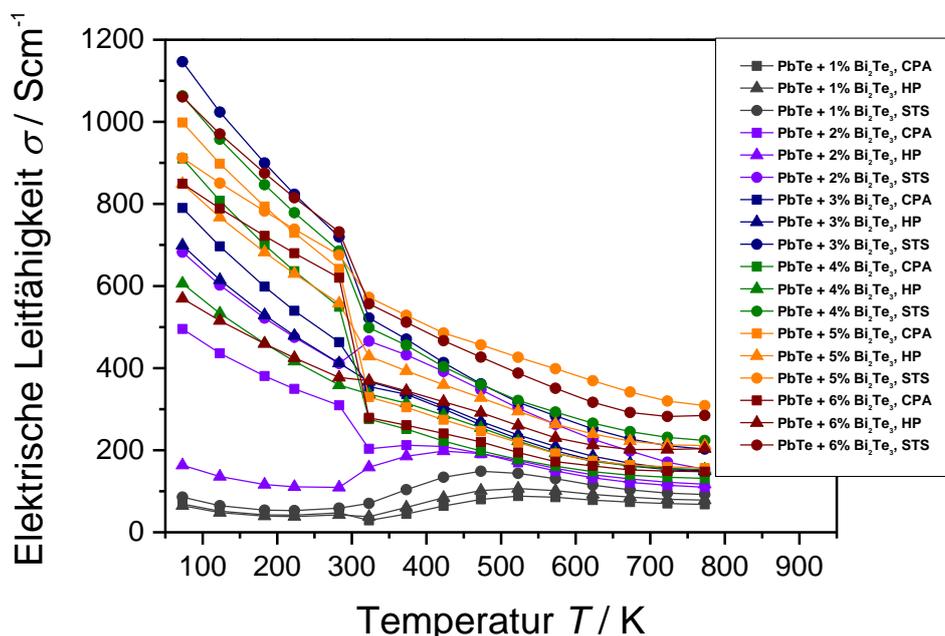


Abb. 19. Elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge von PbTe + Bi₂Te₃.

Bemerkenswert ist, dass diese Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit nicht annähernd linear mit zunehmendem Gehalt an Bismut geschieht, sondern bis etwa 4 mol-% Bismut bzw. BiTe eher moderat, dann aber ab 5 mol-% sprunghaft ansteigt.^[133,134] Vor diesem Sprung verhält sich die elektrische Leitfähigkeit wie bei einem typischen Halbleiter und steigt leicht mit zunehmender Temperatur bzw. verläuft nahezu konstant. Ab dem schlagartigen Anstieg im Tieftemperaturbereich geht der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in ein metallisches Verhalten über und sinkt mit steigender Temperatur. Bei der Legierung mit Bismuttellurid, bei der in Anbetracht der Gitterkonstanten der Einbau von Bismut dagegen homogen erfolgt, ist dieser Effekt bei Weitem nicht so stark ausgeprägt (Abb. 20).

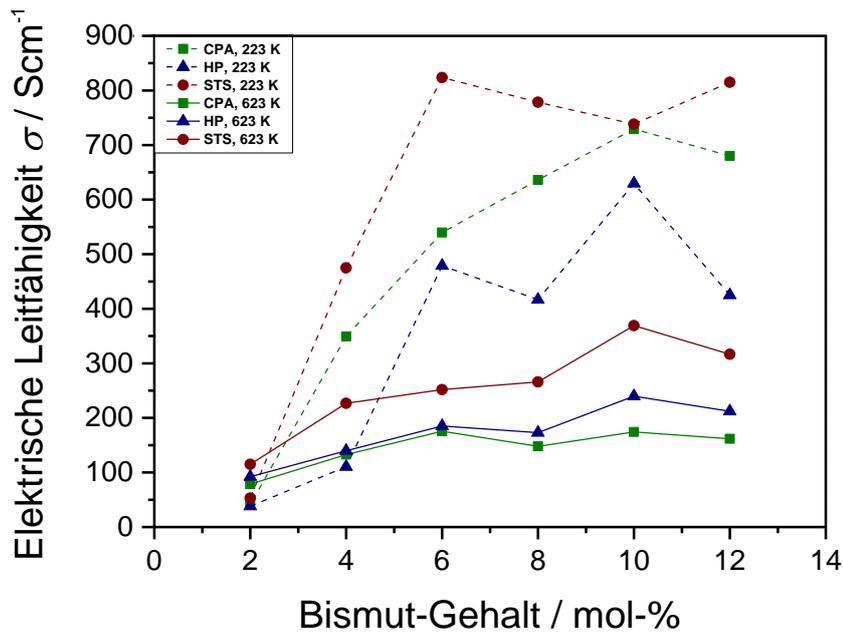


Abb. 20. Elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge von PbTe + Bi₂Te₃, konzentrationsabhängig.

Es ist denkbar, dass der inhomogene Einbau von Bismut bzw. BiTe in Bleitellurid Perkolationseffekte begünstigt, wobei mit 5 mol-% Bismut bzw. BiTe die Perkolationsschwelle erreicht ist – jene Grenze, ab der strukturelle Inhomogenitäten ein für das gesamte System kooperatives, stark verändertes elektrisches Verhalten hervorrufen. Diese Annahme wird gestützt durch die Ladungsträgerkonzentration, die ebenfalls in diesem betrachteten Bereich stark zunimmt.^[133,134] Die Werte sind sehr nahe denen im mikrokristallinen Material.^[115-120] Die Ladungsträgerkonzentration für die Legierung mit Bismuttellurid steigt bei 12 mol-% Bismut auf bis zu $n = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ durch die doppelte Anzahl an Bismutatomen pro Formeleinheit, die damit auch doppelt so viele Elektronen für das Leistungsband liefern (Abb. 21).

Es ist auffallend, dass die elektrische Leitfähigkeit der kurzzeitgesinterten Presslinge von mit Bismuttellurid legiertem Bleitellurid generell höher liegt als die der heißgepressten bzw. kaltgepressten / langzeitgetemperten Presslinge (Abb. 19, 20). Dies kann mit der höheren Ladungsträgerkonzentration in der gesamten Probenserie als Konsequenz der Kompaktierungsmethode erklärt werden.

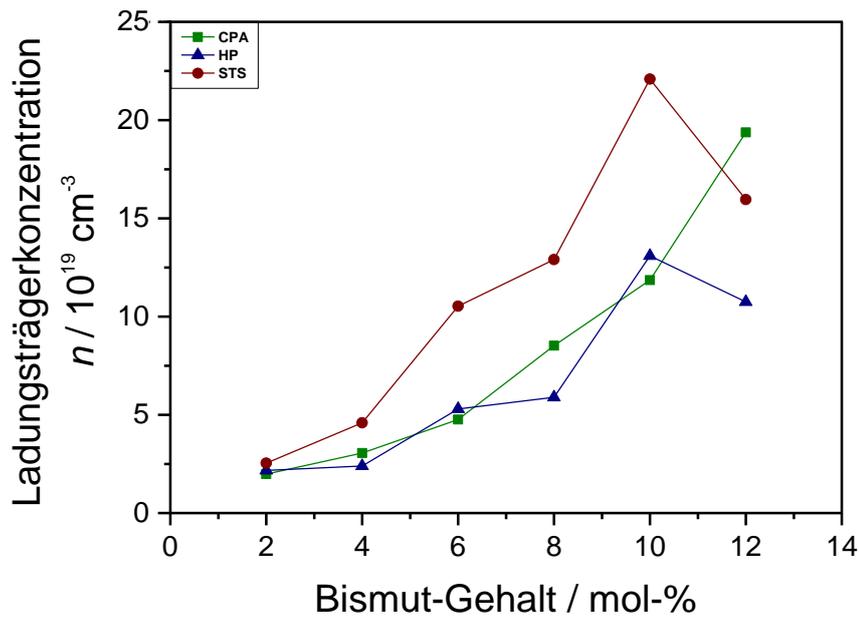


Abb. 21. Ladungsträgerkonzentrationen der Presslinge von PbTe + Bi₂Te₃, bei 280 K.

Auffallend ist, dass die Ladungsträgermobilität bei der höchsten Zugabe von 6 mol-% Bismut bzw. BiTe wieder fällt oder zumindest nicht mehr so deutlich weiter ansteigt.^[133,134] Auch bei der Zugabe von Bismuttellurid ist ab einem Gehalt von 6 mol-% Bismut ein starker Abfall der Ladungsträgermobilität zu verzeichnen (Abb. 22).

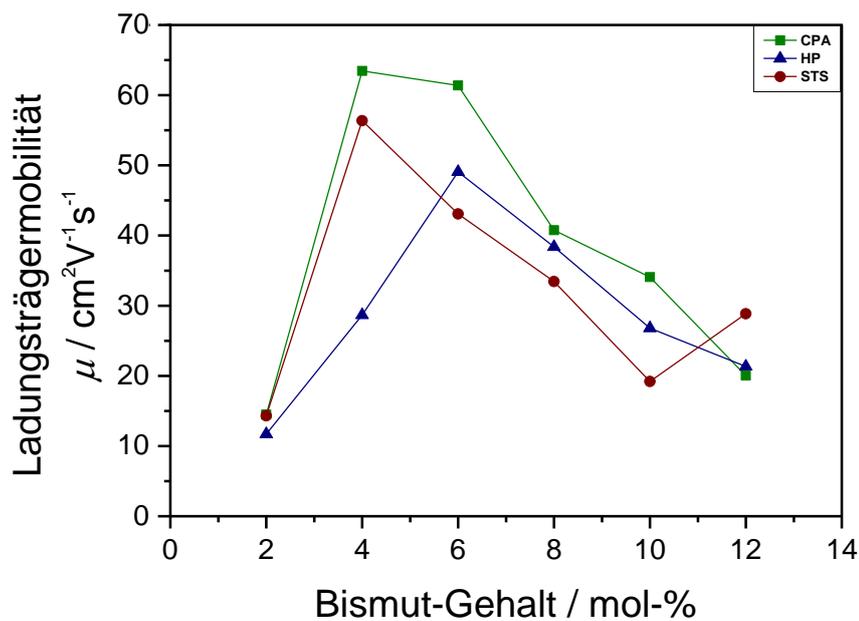


Abb. 22. Ladungsträgermobilitäten der Presslinge von PbTe + Bi₂Te₃, bei 280 K.

Dies sind Indikatoren dafür, dass die vielen Ladungsträger, die jeweils ab diesen Dotierungsgraden vorliegen, sich gegenseitig im Transport behindern, was typischerweise bei Metallen beobachtet wird. Es könnte sich aber auch um Ladungsträgerstreuung an der durch die Mischkristallbildung zunehmend gestörten Gitterstruktur handeln.

Wie es auf Grund zusätzlicher Elektronen durch die Zugabe von Bismut erwartet werden kann, liegt in allen Fällen ein *n*-Halbleiter vor, was sich in einem negativen Seebeck-Koeffizienten im gesamten Temperaturbereich ausdrückt (Abb. 23).^[133,134]

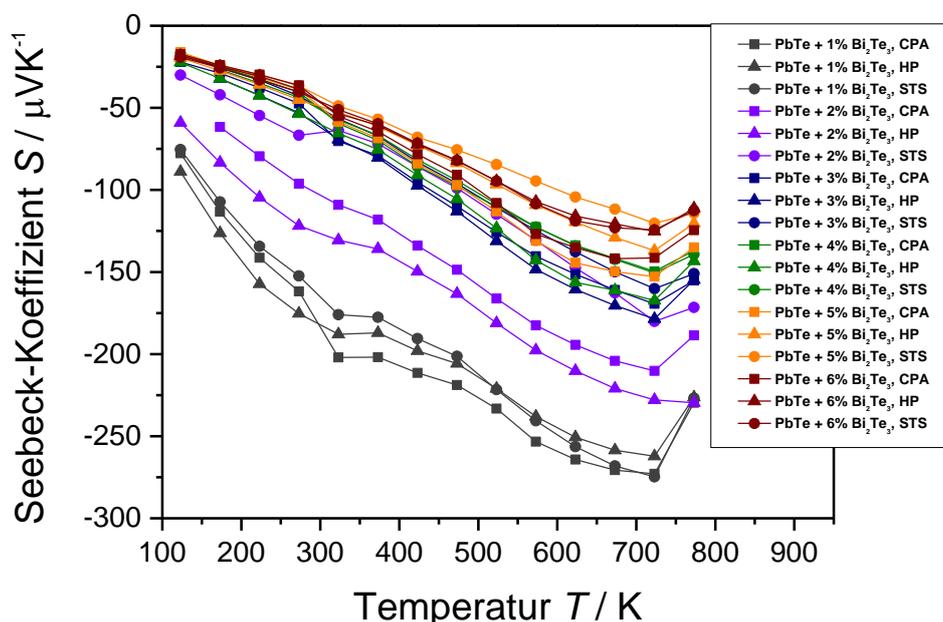


Abb. 23. Seebeck-Koeffizienten der Presslinge von PbTe + Bi₂Te₃.

Für alle drei gewählten Stöchiometrien konnte für 1 mol-% an Bismut, BiTe bzw. Bismuttellurid ein Seebeck-Koeffizient zwischen $S = -275 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ und $S = -300 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ erzielt werden. Dieses Maximum sinkt mit zunehmendem Legierungsgrad und ist damit entgegengesetzt dem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit. Während sich die kaltgepressten / langzeitgetemperten Proben von den heißgepressten nur gering unterscheiden, zeigt sich bei der Legierung mit Bismuttellurid, dass die kurzzeitgesinterten Presslinge den jeweils niedrigsten Seebeck-Koeffizienten bei vergleichbarem Legierungsgrad aufweisen, was im Einklang mit einer höheren Ladungsträgerkonzentration steht. Während sich im Falle der Zugabe von Bismut und BiTe der Seebeck-Koeffizient näherungsweise linear ändert, wodurch häufig äquidistante Messkurven in Abhängigkeit von der Temperatur vorliegen, zeigt sich

mit Bismuttellurid ein abweichendes Verhalten. Hier nähern sich die Messwerte bei den Proben mit höherem Legierungsgrad und einem Gehalt von mehr als 6 mol-% Bismut einem Minimum von etwa $S = -100 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ bei 723 K an, das nicht unterschritten wird, bis kaum noch ein konzentrationsabhängiger Unterschied zu erkennen ist und eine Sättigung eintritt (Abb. 23, 24).

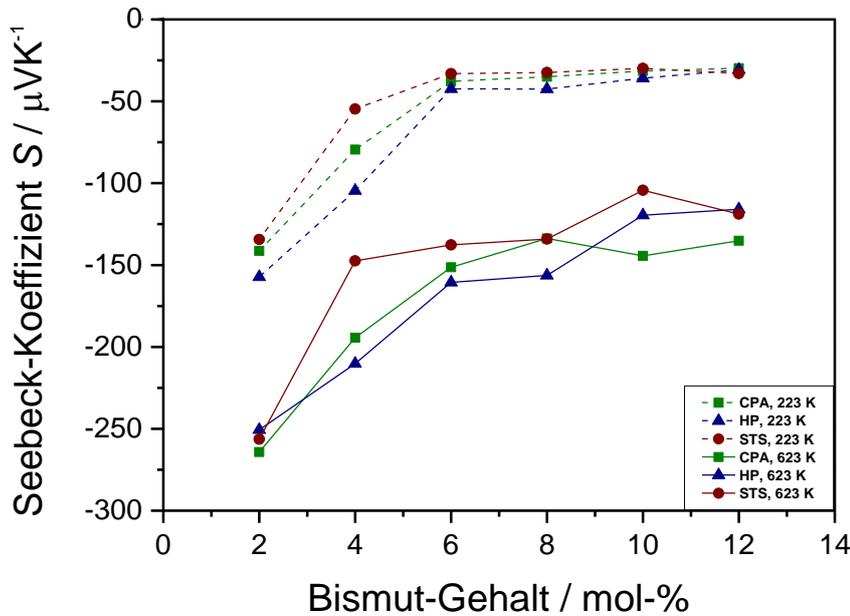


Abb. 24. Seebeck-Koeffizienten der Presslinge von PbTe + Bi₂Te₃, konzentrationsabhängig.

Ein niedriger Gehalt an Bismut eignet sich somit eher, um eine starke Seebeck-Spannung in dem Material hervorzurufen.

Durch den unverhältnismäßig hohen Seebeck-Koeffizienten weisen die Proben mit dem geringsten Gehalt an Bismut auch die höchsten Leistungsfaktoren auf (Abb. A2).

Bezüglich der ZT -Werte sind grundsätzlich die Proben mit einem Gehalt von etwa 4 mol-% bis 6 mol-% bevorzugt, da sie zwar einen niedrigeren Seebeck-Koeffizienten aufweisen, jedoch von der starken Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit sowie der am meisten abgesenkten Wärmeleitfähigkeit profitieren.^[133,134] Für 5 mol-% bis 6 mol-% Bismut bzw. BiTe in Bleitellurid konnten maximale ZT -Werte von um 1,0 bei 723 K erreicht werden. Dies ist für dieses Material eine Steigerung um das Doppelte im Vergleich zu einer anderen Herstellungstechnik mittels Einkapselung von Bismut.^[114] Die Legierung mit Bismuttellurid hingegen erwies sich als etwas weniger

effizient, da die ZT -Werte hinter den Ergebnissen der Zugabe von Bismut und BiTe zurückblieben (Abb. 25).^[133,134]

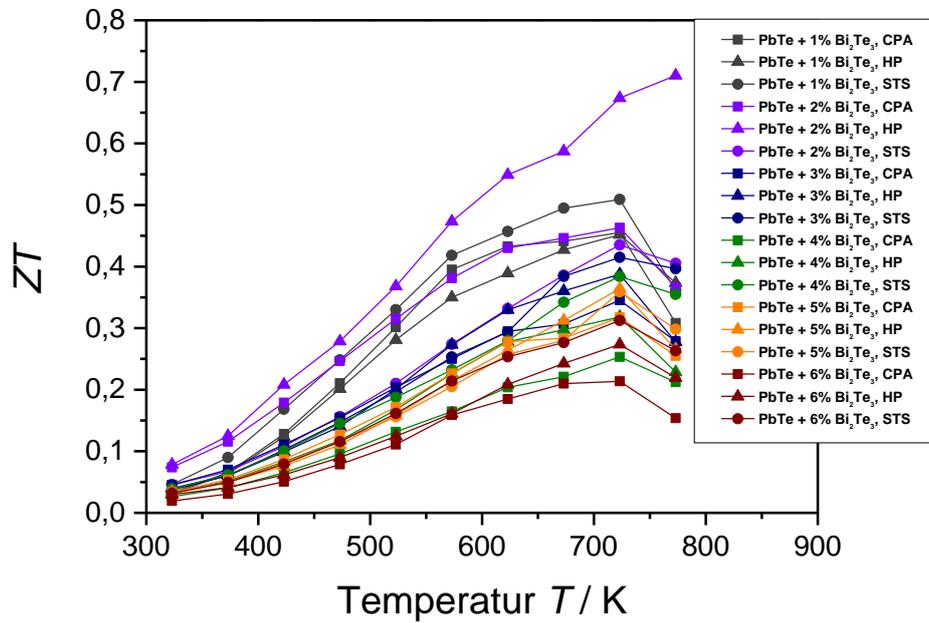


Abb. 25. Gütezahlen der Presslinge von $PbTe + Bi_2Te_3$.

6.2 Das System Ag-Pb-(Sb/Bi)-Te

6.2.1 Stand der Forschung

Bleitellurid ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke zwischen $E_g = 0,32 \text{ eV}$ ^[140-142] und $E_g = 0,36 \text{ eV}$ ^[138,143] bei Raumtemperatur. Dieser Wert kommt unter allen thermoelektrisch relevanten Materialklassen dem Optimum am nächsten in Bezug auf die daraus resultierende intrinsische Ladungsträgerkonzentration in der Größenordnung um $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.^[36,140,144] Diese kann leicht durch Dotierung mit einem Donator oder Akzeptor eingestellt werden, da Bleitellurid nur eine geringe Phasenbreite besitzt.^[144] Tellur ist die volatilere Komponente in diesem binären System. Je nach Stöchiometrie liegen entweder Elektronen oder Löcher als Majoritätsladungsträger vor, ein Tellurdefizit führt zu n -Leitung, ein Tellurüberschuss ruft p -leitendes Verhalten hervor.

In den späten 1950er Jahren und frühen 1960er Jahren wurde, unter anderem von Fleischmann *et al.*, erstmals das Potential der Mischkristalle des quasi-binären Materialsystems zwischen Bleitellurid und Silber-Antimon-Tellurid als thermoelektrisches Material erkannt.^[145-148] Dies gilt ebenso für das Bismut-Analogon dieser Verbindung.^[146,147] In Untersuchungen an diesen quaternären Systemen konnten die hohe Komplexität der Struktur offengelegt und zahlreiche stabile Zwischenphasen aufgeklärt werden.^[135,149-154] Die kubisch kristallisierende Verbindung mit der Zusammensetzung AgPbBiTe_3 mit einer Gitterkonstante von $a = 6,263 \text{ \AA}$ wurde früh als Bestandteil der Mischkristallreihe identifiziert.^[150]

Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an Proben mit einem variierendem Anteil an Minoritätsphase lieferten vielversprechende Ergebnisse.^[116,155-162] In Arbeiten von Borisova *et al.* wurden zumeist die Transporteigenschaften bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Zusammensetzung von Bleitellurid bei der Legierung mit Silber-Antimon-Tellurid^[116,157,159-162] bzw. Silber-Bismut-Tellurid^[158] bestimmt. Die Bandlücke in dem erstgenannten Mischkristallsystem kann mit zunehmendem Anteil an Minoritätsphase ausgehend von Bleitellurid abgesenkt werden.^[160]

Im Jahre 2004 sorgte eine Arbeit von Kanatzidis *et al.* für Aufsehen, die für dieses Materialsystem mit der Zusammensetzung $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (LAST-18) einen ZT -Wert von 2.2 bei 800 K präsentierte.^[51] Der Grund für diese hohe Effizienz liegt vor allem in der drastisch reduzierten Wärmeleitfähigkeit durch die Nanostrukturierung des Materials.^[52] Daneben besitzt es aber auch exzellente elektronische Eigenschaften,

die mit der Gegenwart von Resonanzzuständen in der Nähe des Fermi-Niveaus erklärt werden können.^[163]

In den Jahren danach folgten Arbeiten über zahlreiche Varianten dieses Typs, die die selbe strukturelle Besonderheit aufweisen und daher eine sehr effektive Materialklasse darstellen.^[53] Durch den Ersatz des monovalenten Elements Silber mit Natrium (Sodium-Antimony-Lead-Tellurium, SALT-*m*, NaPb_{*m*}SbTe_{2+*m*}) konnte für die Zusammensetzung Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂ ein *ZT*-Wert von 1,7 bei 650 K erzielt werden.^[164] Auch dessen schwereres Analogon Kalium (Potassium-Lead-Antimony-Tellurium, PLAT-*m*, KPb_{*m*}SbTe_{2+*m*}) erwies sich mit einem vergleichbar hohen *ZT*-Wert von 1,6 bei 750 K für die Zusammensetzung K_{0,95}Pb₂₀Sb_{1,2}Te₂₂ als außerordentlich effizient, wobei dessen Bandlücke mit $E_g = 0,32$ eV bei Raumtemperatur sehr nahe der von Bleitellurid selbst liegt, was die günstigen thermoelektrischen Eigenschaften erklärt.^[165] Ausgehend von der ursprünglichen Zusammensetzung wurde das Antimon durch Bismut (Bismuth-Lead-Silver-Tellurium, BLST-*m*, AgPb_{*m*}BiTe_{2+*m*}) ausgetauscht.^[166] Für die stöchiometrischen Zusammensetzungen von BLST-18 und LAST-18 sowie für deren Silber-defizitäre Derivate wurde die Bandlücke zwischen $E_g = 0,26$ eV und $E_g = 0,28$ eV bei Raumtemperatur bestimmt. Darüber hinaus wurde die Position des Pnicogens mit dem Seltenerdmetall Lanthan besetzt.^[167] Auch das quaternäre Materialsystem mit dem Schwermetall Thallium, das durch den Effekt des inerten Elektronenpaares ($6s^2$) bevorzugt in der Oxidationsstufe +I vorliegt, sowie Antimon (Thallium-Antimony-Tellurium-Lead, TATL-*m*, TIPb_{*m*}SbTe_{2+*m*}) und Bismut als Bestandteil der Minoritätsphase wurde bereits bezüglich seiner strukturellen^[168] und thermoelektrischen Eigenschaften^[169,170] untersucht. Die kubisch kristallisierenden Verbindungen mit der Zusammensetzung TIPb₄BiTe₆ mit einer Gitterkonstante von $a = 6,465$ Å und TIPbBiTe₃ mit einer Gitterkonstante von $a = 6,469$ Å stellen zwei Ausschnitte eines solchen Mischkristalls dar. Diese beiden Systeme bilden jedoch keine vollständige Mischkristallreihe, da die Minoritätskomponenten Thallium-Antimon-Tellurid bzw. Thallium-Bismut-Tellurid trigonal-rhomboedrisch kristallisieren.^[171] Durch den teilweisen Ersatz der Hauptkomponente Blei durch das ungiftige Element Zinn (Lead-Antimony-Silver-Tin-Tellurium, LASTT-*m*, Ag(Pb_{1-*x*}Sn_{*x*})_{*m*}SbTe_{2+*m*})^[172-176] sowie dem zusätzlichen Austausch des Edelmetalls Silber durch das leichter verfügbare und günstigere Alkalimetall Natrium (Sodium-Antimony-Lead-Tin-Tellurium, SALTT-*m*, Na(Pb_{1-*x*}Sn_{*x*})_{*m*}SbTe_{2+*m*}) sowie dessen

Bismut-Analogen^[177] konnte das Spektrum aussichtsreicher thermoelektrischer Materialien um quaternäre Materialsysteme erweitert werden.

Bei hydrothermal synthetisierten, passivierten Nanopartikeln mit Größen im einstelligen Nanometerbereich wurde bei LAST-*m* beobachtet, dass sich bei Raumtemperatur ein realer Mischkristall mit einer hohen Ordnung auf der atomaren Skala bildet und die nanoskalige Segregation der Minoritätsphase nicht auftritt.^[178] Bei moderatem Erhitzen kommt es stattdessen bereits zu einer vollständigen Phasenseparation in die beiden korrespondierenden Randkomponenten.

Arbeiten am mikrokristallinen Material zeigen, dass die strukturellen Eigenschaften des Materialsystems sehr anfällig und die thermoelektrischen Eigenschaften in hohem Maße abhängig von der Synthesemethode und den Präparationsbedingungen sind. Bei der Schmelzsynthese ist der Temperaturverlauf, und hier vor allem eine langsame Abkühlrate, von entscheidender Bedeutung, um die Ausordnung der nanoskaligen Präzipitate aus der homogenen Schmelze zu ermöglichen, aber eine gänzliche Entmischung von Matrix und Minoritätsphase zu verhindern, da letztere thermodynamisch bevorzugt ist.^[51-53]

Bei den hohen Temperaturgradienten, denen ein thermoelektrisches Material unterworfen ist, kommt es unweigerlich zur Diffusion von Ionen (Ludwig-Soret-Effekt). Mikrostrukturuntersuchungen zu Beständigkeit und Langzeitstabilität des Materials unter Hitzeeinwirkung zeigen die Ausordnung zahlreicher Mischphasen als Reaktion auf die Temperaturbehandlung, was die thermoelektrischen Eigenschaften erheblich beeinflusst.^[179-183] Insbesondere der Seebeck-Koeffizient unterscheidet sich lokal deutlich.^[179,180,182,183] In diesen Fällen werden die Proben bei einer konstanten Temperatur erwärmt bzw. einem konstanten Temperaturgradienten entlang der Probe gehalten. Aspekte der Zyklisierung mit einer ständig wechselnden Umgebungstemperatur, wie es bei einer Anwendung auftreten kann, werden allerdings außer Acht gelassen, was unweigerlich Fragen nach der Verlässlichkeit des Materials aufwirft.

Ebenfalls sehr sensitiv reagiert das Material bezüglich des thermoelektrischen Transports auf Abweichungen von der Stöchiometrie, was sich anbietet um beispielsweise die Ladungsträgerkonzentration einzustellen. Hierzu wurden Untersuchungen an Silber-defizitärem^[184,185] sowie zusätzlich Blei-reichem oder Tellur-reichem^[184] und Antimon-defizitärem^[186] LAST-*m* angestellt. Auch die

Auswirkungen eines Silberdefizits bei gleichzeitigem Antimonüberschuss^[187] sowie der teilweise Austausch von Tellur mit Selen^[188] wurden schon studiert.

Über Mechanisches Legieren synthetisiertes und mittels Funkenplasmasintern (Spark Plasma Sintering, SPS) oder Plasma-aktiviertem Sintern (Plasma-Activated Sintering, PAS) kompaktiertes, stöchiometrisches LAST-*m* erwies sich als ineffizient, da es durch den Herstellungsprozess bedingt zu einer Entmischung kommt, bei der nur ein gewisser Teil des Silber-Antimon-Tellurid in das Bleitellurid eingebaut wird und sich der Rest stattdessen als Nebenphase ausscheidet, die sich in erheblichem Maße vor allem negativ auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkt.^[176,189] Durch stöchiometrische Variation kann dieser Vorgang unterbunden werden, andererseits darf jedoch der Überschuss einer Komponente nicht zu groß sein, da sich sonst erneut Nebenphasen bilden. Als äußerst vorteilhaft erwies sich die Zusammensetzung $\text{Ag}_{0,8}\text{Pb}_{22,5}\text{SbTe}_{20}$ mit einem *ZT*-Wert von 1,5 bei 673 K, nachdem das Kompaktmaterial einem Langzeittempersschritt zur Homogenisierung unterworfen wurde.^[190] Für dieses Material wurde zudem experimentell bewiesen, dass die Annahme, für mechanisch legierte Bleitellurid-basierte Nanokomposite Literaturwerte der Wärmekapazität nutzen zu können, gerechtfertigt ist.^[190c] Die Abweichung von LAST-*m* zu undotiertem Bleitellurid ist sehr gering, zumal in dieser Arbeit auch der Anteil an Minoritätsphase explizit mit einbezogen wurde.

Das gleiche Resultat lieferte die noch Silber-ärmere Zusammensetzung $\text{Ag}_{0,4}\text{Pb}_{22,5}\text{SbTe}_{20}$ bei 700 K.^[191] Ebenfalls in Arbeiten von Li *et al.* wurden ähnliche Ergebnisse für Zusammensetzungen mit zusätzlicher Substitution des Anions durch Schwefel^[192] sowie einem Überschuss an Blei^[189,193] erzielt.

Darüber hinaus existieren inzwischen auch hydrothermale Synthesemethoden zur Herstellung von nanoskaligen Pulvern.^[178,180,194,195]

Schon früh nach der Entdeckung von LAST-*m* wurden auch dessen Minoritätskomponenten eingehend untersucht.^[87-90,135,147,156,196-233] Strukturelle Untersuchungen ergaben, dass kubisches Silber-Antimon-Tellurid keineswegs einphasig vorliegt, sondern es sich stattdessen um ein eutektoides Gemisch aus einer Phase mit der Zusammensetzung $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}$ ^[200,213] bzw. $\text{Ag}_{22}\text{Sb}_{28}\text{Te}_{50}$ ^[218] und Silbertellurid handelt. Als Konsequenz dieser strukturellen Besonderheit weist es selbst vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften auf, darunter vor allem eine niedrige Wärmeleitfähigkeit mit einem sehr kleinen Gitteranteil.^[87,90,103-105,147,156,196,198,199,204,205,208] Diese wird in Halbleitern des Typs I-V-VI₂ durch das ungebundene

s-Elektronenpaar verursacht, das eine hohe akustische Anharmonizität hervorruft.^[103] Silber-Antimon-Tellurid ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 0,20$ eV bei Raumtemperatur.^[210] Abhängig von den Präparationsbedingungen bilden sich in dem Material *in-situ* nanoskalige Ausscheidungen aus Silbertellurid^[218-220] oder Antimontellurid^[221,222]. So ist Silber-Antimon-Tellurid selbst ein effektives thermoelektrisches Material.^[219,220,222-227] Durch die hohe Fehlordnung und seine natürliche Nanostrukturierung bedingt kann in Silber-Antimon-Tellurid sogar eine fast schon glasartige Gitterwärmeleitfähigkeit erreicht werden, was dem Minimum des Phononentransports in einem Festkörper entspricht.^[228]

Silber-Bismut-Tellurid dagegen existiert in seiner kubischen Kristallstruktur nur als Hochtemperaturmodifikation, die nur durch zügiges Abschrecken der Schmelze in Kombination mit anschließendem Langzeittempern zum Ausheilen der starken Fehlordnung erhalten werden kann.^[85-87,135,205,229,230,233] Die kubische Modifikation ist jedoch thermodynamisch äußerst instabil und zerfällt rasch in die Randphasen Silbertellurid und Bismuttellurid.^[88,89,135,153,233] Dennoch gelang es bereits, die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Phase zu messen.^[87,146,147,158,205,230] Wie bei Silber-Antimon-Tellurid handelt es sich auch bei kubischem Silber-Bismut-Tellurid um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 0,17$ eV bzw. $E_g = 0,18$ eV bei Raumtemperatur.^[230] Bei tieferen Temperaturen geht es bevorzugt in eine trigonal-primitive Phase (Raumgruppe 164, $P\bar{3}m1$, Tetradymit-Strukturtyp, Tsumoit-Untergruppe) oder eine trigonal-rhomboedrische Phase (Raumgruppe 166, $R\bar{3}m$, Tetradymit-Strukturtyp, Tetradymit-Untergruppe) über, was nicht zweifelsfrei geklärt ist.^[87-89,135,153,205,231-233] In erstgenannter Phase wird Silber-Bismut-Tellurid mineralogisch als „Volynskit“ bezeichnet.^[231] Letztere Kristallstruktur ist jene, die auch Bismuttellurid einnimmt.^[86]

Darüber hinaus existieren analog zu Silber-Antimon-Tellurid und Silber-Bismut-Tellurid auch andere verwandte ternäre Telluride, die eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur einnehmen und so zu einer Mischkristallbildung mit Bleitellurid befähigt sind (Tab. 3).

Die Unterschiede in den Gitterkonstanten der Verbindungen ergeben sich jeweils aus dem Verhältnis der effektiven Ionenradien der beteiligten Elemente.^[81,234,235]

Tab. 3. Literaturwerte zu Gitterkonstanten des Volumenmaterials isostruktureller Verbindungen, gemessen bei Raumtemperatur.

Verbindung	Gitterkonstante a / Å [Referenz]
PbTe	6,459 ^[69a,82] ; 6,4611 ^[69b] ; 6,454 ^[81] ; 6,4606 (Mineral) ^[81] ; 6,452 ^[135] ; 6,457 ^[146,147]
SnTe	6,313 ^[81] ; 6,3275 ^[236] ; 6,314 (Einkristall) ^[84]
AgSbTe ₂	6,078 ^[81,88,89] ; 6,0816 ^[90] ; 6,08 ^[147,206,237] ; 6,076 ^[196] ; 6,03 ^[209]
AgBiTe ₂	6,155 ^[81,88,89,146] ; 6,154 ^[135] ; 6,16 ^[229] ; 6,15 ^[230]
NaSbTe ₂	6,317 ^[238] ; 6,3471 ^[239]
NaBiTe ₂	6,366 ^[238]
LiSbTe ₂	6,10906 (Einkristall) ^[240]

Ob – neben den bereits untersuchten Materialsystemen – beispielsweise zwischen Bleitellurid bzw. Zinntellurid und Lithium-Antimon-Tellurid auch Mischkristallbildung möglich ist, wurde noch nicht herausgefunden. Wie sich all diese Materialsysteme verhalten, wenn sie durch externe Einflüsse nanostrukturiert werden, ist genauso wenig bekannt. Möglich ist, dass Lithium als Kation zu klein ist, um sich in die Kristallstruktur einzufügen, was das quaternäre System destabilisieren würde. Darüber hinaus wäre es, unter anderem auch bei Natrium, denkbar, dass thermodynamische Prozesse wie im Falle von nanostrukturiertem LAST-*m* zur Bildung von Nebenphasen führen. Da Alkalimetalle sich nicht für die Synthese in einem Mahlbecher eignen, bietet sich in diesem Zusammenhang an, deren ternäre Telluride über die Schmelze darzustellen und im Rahmen des Co-Kugelmahlens mit Bleitellurid oder Zinntellurid zu nanostrukturieren. Auch wäre es interessant zu erfahren, wie sich ternäre Telluride in Kombination mit binären Telluriden sowohl strukturell als auch thermoelektrisch verhalten, wenn auf der Position des trivalenten Elements als Substituent für das Pnicogen die gesamte Reihe der Metalle der Seltenen Erden eingesetzt wird. Berechnungen zu ternären Chalkogeniden mit variierendem, einfach-positiv geladenen Kation sagen jedenfalls voraus, dass es einige weitere Kandidaten gibt, für die eine Kristallstruktur des gleichen Typs, die unter Standardbedingungen die stabilste ist, in Frage kommt.^[241]

6.2.2 Strukturelle Eigenschaften

Silber-Antimon-Tellurid kristallisiert, in erster Näherung, ebenfalls kubisch-flächenzentriert (Raumgruppe 225, $Fm\bar{3}m$, Steinsalz-Strukturtyp).^[237] Dabei wird eine gleichmäßige Verteilung von Silber und Antimon auf dem Kationenuntergitter angenommen. Grundsätzlich bildet es daher, zumindest im ausgedehnten Festkörper, mit Bleitellurid einen Substitutionsmischkristall, der der Vegardschen Regel folgt.^[242] Diese beschreibt eine lineare Änderung der Gitterparameter zwischen zwei (oder mehreren) identisch kristallisierenden Verbindungen, wobei die konstituierenden Elemente auf kationischer bzw. anionischer Seite als statistisch verteilt vorausgesetzt werden. Die Gitterkonstante eines solchen quaternären Mischkristalls ergibt sich demnach anteilig aus einer Interpolation der Gitterkonstanten der binären bzw. ternären Randverbindungen des jeweiligen Phasendiagramms, das häufig auch in der Schmelze eine unbegrenzte Löslichkeit der Verbindungen ineinander aufweist.

Schmelzsynthetisch hergestelltes Silber-Antimon-Tellurid konnte durch das zügige Abschrecken wiederholt makroskopisch phasenrein erhalten und eine Entmischung in die thermodynamisch stabileren konstituierenden binären Nebenphasen unterbunden werden (Abb. 26). Daher liegen auch die bestimmten Gitterkonstanten nahe an den Literaturwerten (Tab. A7)

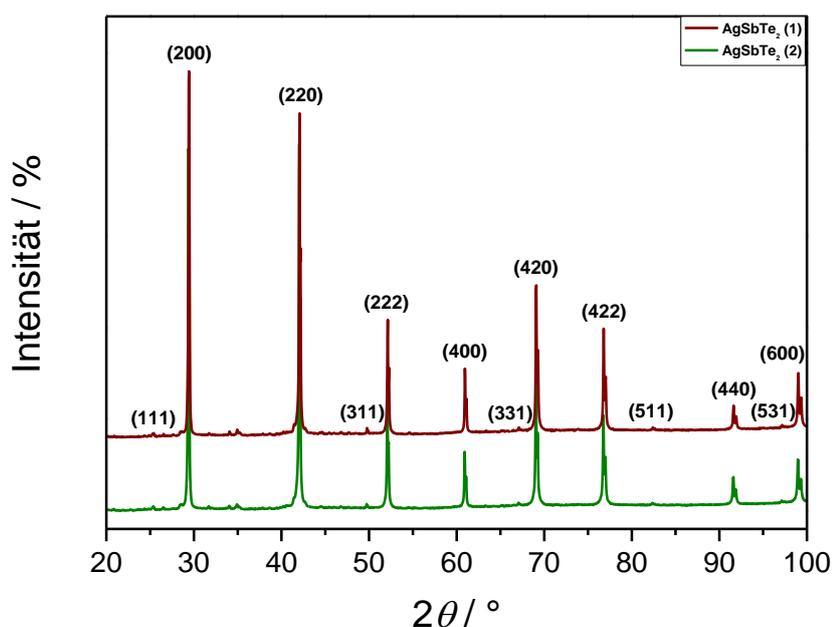


Abb. 26. Röntgenpulverdiffraktogramme der polykristallinen Pulver von Silber-Antimon-Tellurid; indiziert nach [237].

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von mittels Co-Kugelmahlen nanostrukturiertem LAST-*m* mit – ebenfalls über die Schmelzsynthese hergestelltem – Bleitellurid, zeigt vor der Temperaturbehandlung in der Tat einen pseudo-binären Mischkristall mit verbreiterten Reflexen, die ein Hinweis auf die hohe synthesebedingte mechanische Gitterverspannung sind (Abb. A3). Der angeschlossene Kurzzeittempersschritt baut diese Spannung ab, was an der Schärfung der Reflexe zu erkennen ist, verursacht jedoch auch die Ausordnung einer Nebenphase, was anhand von zwei Fremdreflexen deutlich wird (Abb. 27). Auf Grund ihrer Lage konnten diese als die beiden intensivsten Reflexe höherer Ordnung von Silber-Antimon-Tellurid identifiziert werden, das nicht vollständig in den Mischkristall eingebaut wurde.

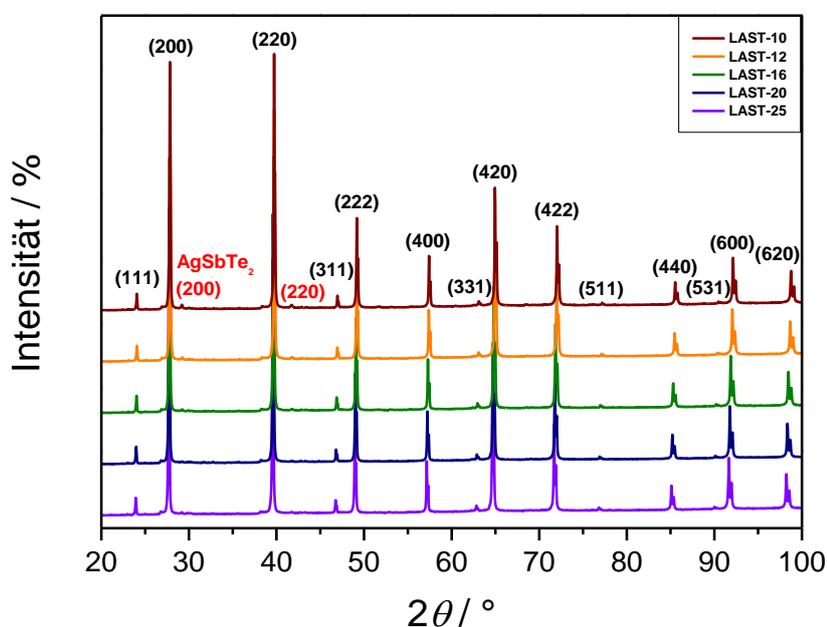


Abb. 27. Röntgenpulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von LAST-*m*; indiziert nach [82].

Auf Grund der thermodynamischen Instabilität des strukturell komplexen Systems ist Silber-Antimon-Tellurid in Bleitellurid nur begrenzt löslich, was nur aus der Schmelze heraus kontrolliert werden kann. Genauso wie die Bildung der nanoskaligen Präzipitate, die in kugelgemahlenem LAST-*m* nicht nachgewiesen wurden und die stattdessen zu größeren Domänen anwachsen. Unter moderateren Mahlbedingungen mit einer geringeren Umdrehungsrate (450 min^{-1} statt 500 min^{-1}) und einem niedrigeren Kugel-zu-Pulver-Verhältnis (4:1 statt 8:1) steigt sogar die Intensität der Reflexe dieser Zweitphase (Abb. A4). Durch Variation der

Syntheseparameter hin zu extremeren Mahlbedingungen, bei denen die Pulver einer teils deutlich höheren mechanischen Belastung ausgesetzt sind, sinkt zwar der Anteil an nicht umgesetztem Silber-Antimon-Tellurid, ein vollständiger Einbau konnte jedoch selbst unter drastischen Bedingungen nicht erreicht werden (Abb. A5). Offensichtlich ist, dass die Reflexe der Zweitphase erst ab der Zusammensetzung LAST-16 hin zu höheren Anteilen von Silber-Antimon-Tellurid auftreten, obwohl auch bei weniger Zusatz an Silber-Antimon-Tellurid ein Phasengemisch vorliegen muss, was der mangelnden Sensitivität dieser Analysetechnik geschuldet ist.

Erwartungsgemäß zeigt auch das Bismut-Analogon dieses Systems in den Röntgenpulverdiffraktogrammen von thermisch unbehandeltem BLST-*m* breite Reflexe als Resultat der mechanischen Verspannung in den Körnern (Abb. A6). Im Gegensatz zu LAST-*m* liegen alle untersuchten Zusammensetzungen von BLST-*m* nach dem Kurzzeittempern röntgenographisch einphasig vor (Abb. 28).^[243]

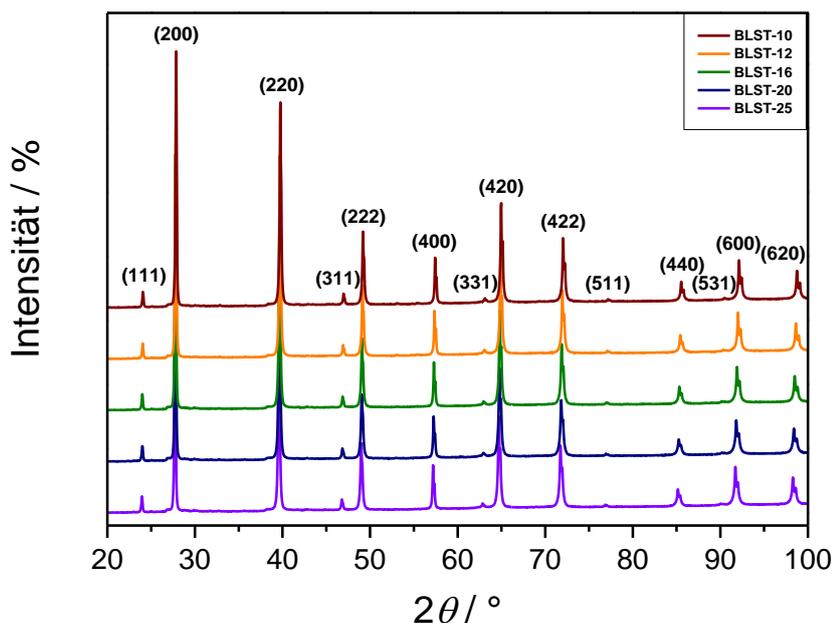


Abb. 28. Röntgenpulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von BLST-*m*; indiziert nach [82].

Grundsätzlich müsste dessen Elementarzelle im Vergleich zu LAST-*m* leicht aufgeweitet sein, was sich durch den geringen Anteil an Minoritätsphase in einer minimal größeren Gitterkonstante äußern sollte. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die leichte Abweichung von der Vegardschen Geraden bei LAST-*m* rührt von dem vor allem bei höheren Legierungsgraden mangelnden Anteil an

substituiertem Silber-Antimon-Tellurid her (Abb. 29, Tab. A10). Auch Literaturwerte zur Gitterkonstanten von über Mechanisches Legieren nanostrukturiertem, stöchiometrischen LAST-18 mit $a = 6,471 \text{ \AA}^{[176]}$ nach Plasma-aktiviertem Sintern sowie $a = 6,442 \text{ \AA}^{[189]}$ nach Funkenplasmasintern weisen eine gewisse Varianz auf. Dies lässt einen direkten Vergleich mit BLST- m nur näherungsweise zu, das sich seinerseits dagegen linear im gesamten betrachteten Zusammensetzungsbereich verhält.^[243]

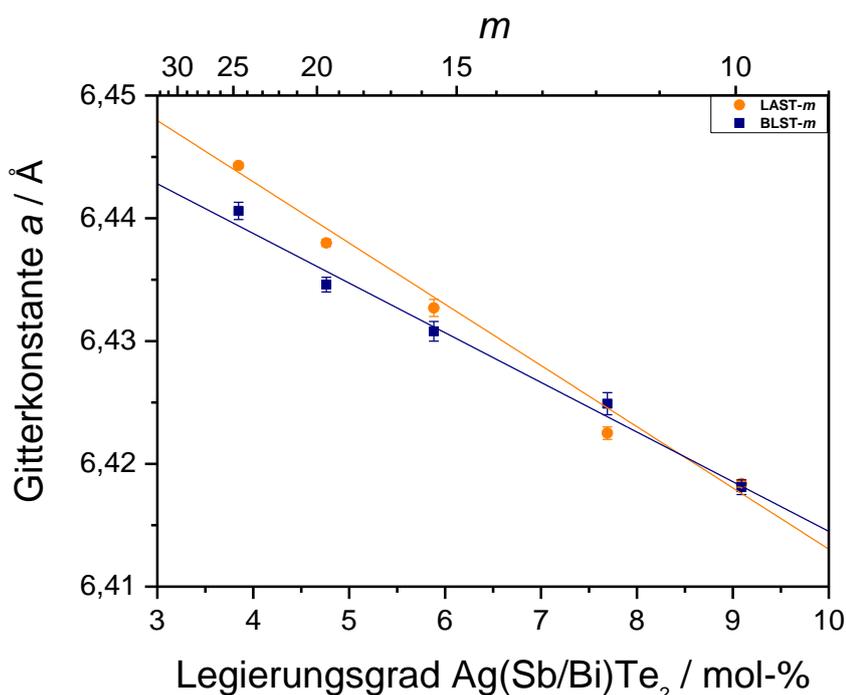


Abb. 29. Gitterkonstanten der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von LAST- m und BLST- m (Gerade: linearer Fit).

Bei dem ersten thermischen Zyklus, den die nanoskaligen Pulver von LAST-10, LAST-25 und BLST-10 im Rahmen der Messung mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie durchlaufen, können die exothermen Prozesse als Relaxieren der Gitterverspannung gedeutet werden (Abb. 14). Im Falle von LAST-10 handelt es sich bei dem Signal bei 594,1 K wahrscheinlich um das Aufschmelzen von Blei (Literaturwert: $T_S = 600,61 \text{ K}^{[81]}$), das auf Grund der teilweisen Entmischung des quaternären Materialsystems nicht mehr in der Matrix gelöst ist. Untermuert wird diese These durch die Tatsache, dass diese Beobachtung bei LAST-25 nicht gemacht wurde, da hier durch den geringeren Anteil an Minoritätsphase weniger Silber-Antimon-Tellurid als Zweitphase vorliegt. Die Abweichung von der Literatur kann dadurch zu Stande kommen, da das Vorliegen von Phasengemischen die

Schmelzpunkte einzelner enthaltener Komponenten absenkt. Dieselben Messungen bis zu höheren Temperaturen an Proben von BLST-*m*, die das Kurzzeittempern bereits durchlaufen hatten, weisen ein inkongruentes Schmelzverhalten nach, was sich in mehr als nur einem einzelnen exothermen Prozess äußert (Abb. 30).

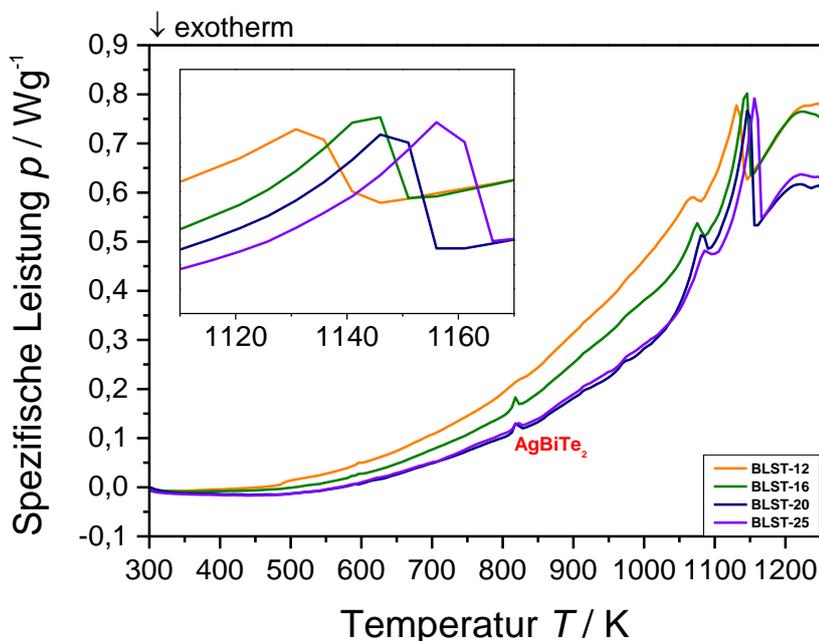


Abb. 30. Dynamische Differenzkalorimetrie der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von BLST-*m*.

Unterhalb der Temperatur des größten Maximums, das den Schmelzpunkt des Hauptbestandteils darstellt, deuten mehrere lokale, weniger ausgeprägte Maxima auf weitere, ebenfalls exotherme Vorgänge hin. Das lokale Maximum, das in Abhängigkeit des Anteils der Minoritätskomponente zwischen 817,7 K und 821,2 K wandert, kann als Schmelzpunkt von Silber-Bismut-Tellurid interpretiert werden (Literaturwert $T_S = 815 \text{ K}^{[88]}$; $T_S = 828 \text{ K}^{[153]}$; $T_S = 830 \text{ K}^{[135,233]}$). Dieses besitzt offenbar trotz makroskopischer Phasenreinheit mit Bleitellurid keine vollständige Mischbarkeit. Bei den anderen, kleineren Maxima zwischen 1070,2 K und 1087,2 K handelt es sich um das Aufschmelzen komplexerer Phasen in dem quaternären Materialsystem, deren Schmelzprozess sich in Abhängigkeit der Zusammensetzung mit der Temperatur konstant verschiebt, was Untersuchungen am mikrokristallinen Material bestätigen.^[135] Das Aufschmelzen der binären Verbindungen Silbertellurid (Literaturwert: $T_S = 1228 \text{ K}^{[81]}$), Bismuttellurid (Literaturwert: $T_S = 853 \text{ K}^{[81]}$) und Bleitellurid (Literaturwert: $T_S = 1197 \text{ K}^{[81,135]}$) kann dagegen ausgeschlossen werden.

Der Schmelzpunkt des Mischkristalls selbst variiert erwartungsgemäß linear mit der Zusammensetzung (Abb. 31). Die einzelnen Werte liegen denen des mikrokristallinen Materials sehr nahe (Tab. A11).^[135,153]

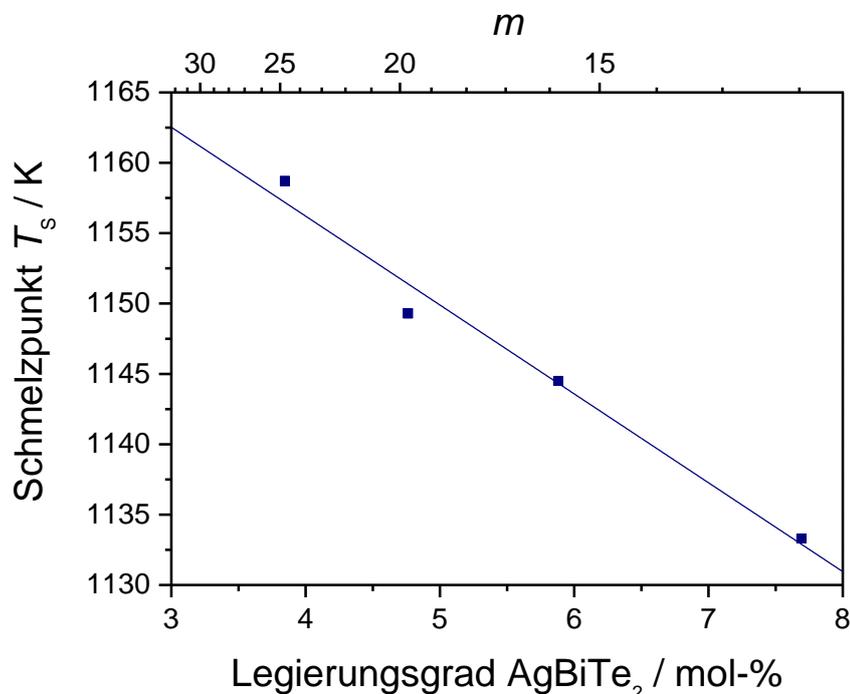


Abb. 31. Schmelzpunkte der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von BLST-*m* (Gerade: linearer Fit).

Die Größe der unregelmäßig geformten, stellenweise agglomerierten Nanopartikel von BLST-10 kann mit etwa 50 nm bis 100 nm angegeben werden.^[243] Dies deckt sich grob mit den Berechnungen der Kristallitgröße (Tab. A10). Eine Kartierung der enthaltenen Elemente im Rahmen von EDX-Messungen offenbart eine homogene Verteilung in verriebenem, kurzzeitgesinterten BLST-10 (Abb. 32). Diese Beobachtung bestätigt die röntgenographischen Befunde.

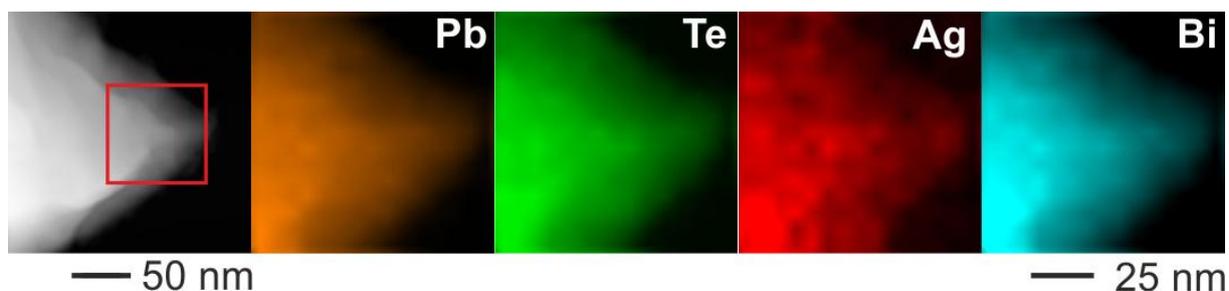


Abb. 32. Elementkartierung von verriebenem, kurzzeitgesintertem nanoskaligen Pulver von BLST-10.

Auch Elektronenbeugung von verriebelem, kurzzeitgesintertem BLST-10 weist zunächst auf das Vorliegen eines hochkristallinen Mischkristalls mit hoher Symmetrie hin, da das Beugungsmuster dem einer kubisch-flächenzentrierten Phase entspricht (Abb. 33).

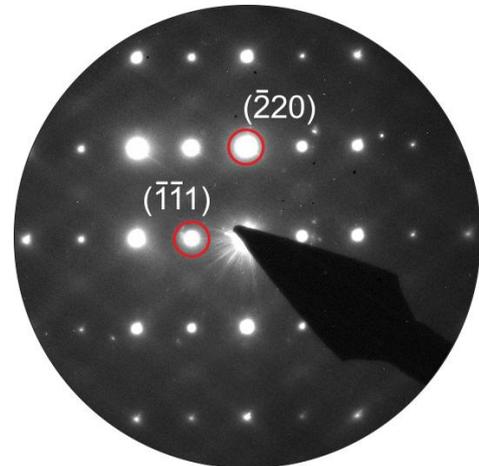


Abb. 33. Elektronenbeugung von verriebelem, kurzzeitgesintertem nanoskaligen Pulver von BLST-10.

HRTEM-Untersuchungen von verriebelem, kurzzeitgesintertem BLST-10 zeigen allerdings Bereiche mit Mustern unterschiedlicher Kristallorientierungen (Abb. A7), die einen ersten Hinweis auf mögliche Fremdphasen liefern, aber genauso gut auch das Resultat der Überlagerung mehrerer Körner sein können (Moiré-Effekt). Tatsächlich wurde jedoch auch die Existenz von Fremdphasen unbekannter Zusammensetzung mit einigen Nanometern Größe ausgemacht, was durch lokale Elektronenbeugung an diesen Verzerrungen eindeutig bestätigt werden konnte (Abb. 34).^[243]

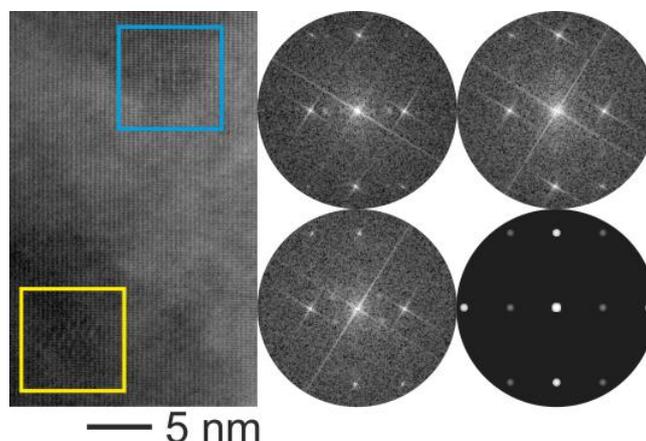


Abb. 34. HRTEM-Aufnahme von verriebelem, kurzzeitgesintertem nanoskaligen Pulver von BLST-10, mit Beugungsmustern.

Die Beugungsmuster unterscheiden sich klar von dem der Hauptphase und weisen zudem diffuse Reflexe auf. Diffuse Streuung, die ein Zeichen von Fehlordnung auf der Nanometerskala ist, wurde auch an heißgepresstem BLST-10 beobachtet (Abb. A8). Ein direkter Vergleich mit verriebeitem, kaltgepresstem / langzeitgetemperten BLST-10 zeigt ebenfalls nanoskalige Ausscheidungen unterschiedlicher Form und Größe, deren Elektronenbeugungsmuster der trigonal-rhomboedrischen Phase von Silber-Bismut-Tellurid zugeordnet und auch mittels Simulation des Beugungsbildes dieser Struktur bestätigt werden konnte (Abb. 35). Diese Befunde beweisen, dass die Nanostrukturierung unabhängig von der Kompaktierungsmethode in diesem Material auftritt.

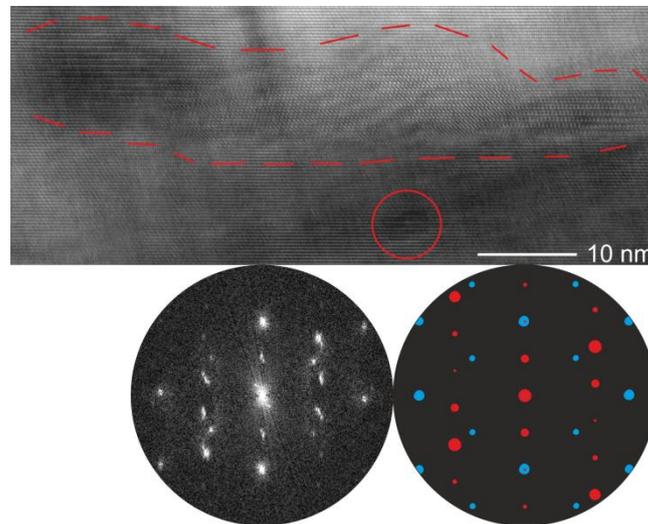


Abb. 35. HRTEM-Aufnahme von verriebeitem, kaltgepresstem / langzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von BLST-10, mit Beugungsmustern.

Zudem wurde beobachtet, dass sich diese Präzipitate unter Einwirkung von Elektronenbestrahlung verändern können (Abb. A9). Über ein ähnliches Phänomen unter Hitzeeinwirkung wurde schon zuvor in LAST-*m* berichtet.^[190c]

6.2.3 Thermoelektrische Eigenschaften

Die Wärmeleitfähigkeit von nanostrukturiertem LAST-*m* ist extrem niedrig (Abb. 36). Das Vorliegen der Nebenphase dominiert dabei den Effekt der Phononenstreuung im Verhältnis zum Massenkontrast durch den substituierten Teil der Minoritätskomponente. Bei den Proben mit höherem Anteil an Silber-Antimon-Tellurid, darunter vor allem LAST-10, sorgt darüber hinaus das Vorliegen von Blei als

weiterer Nebenphase, die durch ihren geringen Anteil röntgenographisch jedoch nicht sichtbar ist, für eine dramatisch abgesenkte Wärmeleitfähigkeit.

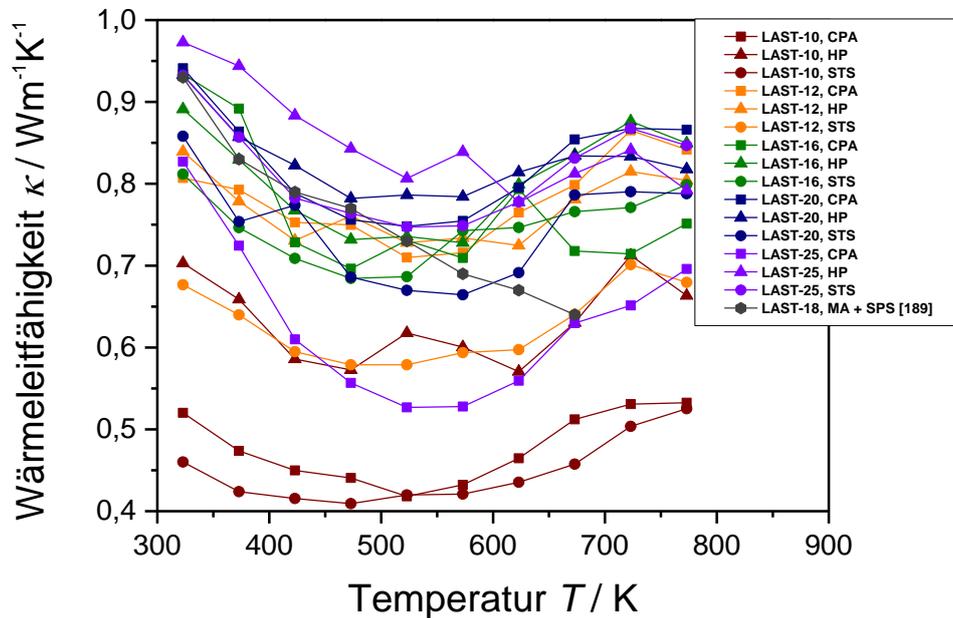


Abb. 36. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von LAST-*m*.

Es konnte stellenweise sogar beobachtet werden, dass die Messungen der Wärmeleitfähigkeit zu erheblichen mechanischen Schäden an einigen Presslingen führten, was höchstwahrscheinlich durch das Aufschmelzen und Erstarren des Bleis verursacht wird. Die Wärmeleitfähigkeit sinkt mit zunehmender Temperatur, steigt bei höheren Temperaturen aber wieder stark an, möglicherweise verursacht durch bipolare Leitung. Auch nanostrukturiertes BLST-*m* weist eine im Vergleich zum mikrokristallinen Material um bis 50% reduzierte Wärmeleitfähigkeit auf (Abb. 37).^[243] Vor allem einige Proben mit höherem Anteil an Minoritätskomponente besitzen eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit. Dies ist aber auch zu einem gewissen Teil der mangelnden Dichte der Presslinge geschuldet (Tab. A6). Dennoch ist ein deutlicher Trend zu erkennen, dass ein erhöhter Legierungsgrad die Phononen stärker streut und zu einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit führt. Der asymptotische Abfall der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur näherungsweise gemäß der mathematischen Funktion T^{-1} weist darauf hin, dass diese sich zu einem Großteil aus einem verbleibenden Gitteranteil zusammensetzt und der elektronische Anteil im Gegensatz dazu vernachlässigbar klein ist. Die in manchen Proben beobachtete unverhältnismäßig starke Abnahme in der Wärmeleitfähigkeit ab 523 K kann auf

Phasenumwandlungen hindeuten, die den Phononentransport beeinträchtigen. Es gibt jedoch keinen systematischen Zusammenhang, was Zusammensetzung oder Präparation der Proben betrifft. Mit zunehmendem Anteil an Silber-Bismut-Tellurid wird der Verlauf der Kurve der Wärmeleitfähigkeit deutlich flacher. Der leichte Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen wird höchstwahrscheinlich von bipolarem Wärmetransport verursacht.

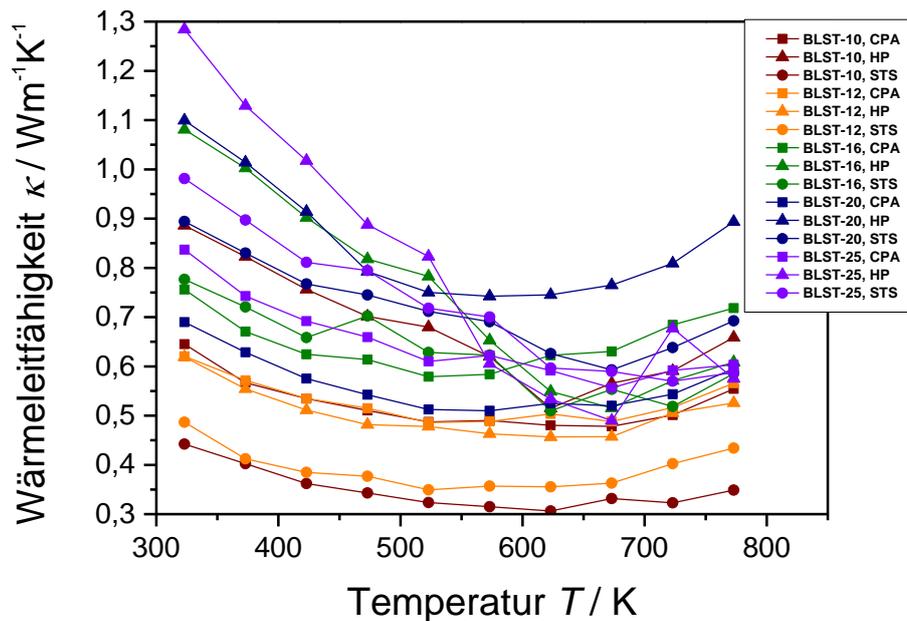


Abb. 37. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von BLST-*m*.

Möglicherweise zeigen die stellenweise geringen Dichten bei LAST-*m* und BLST-*m*, dass Bleitellurid unter den gewählten Kompaktierungsbedingungen beim Heißpressen und Kurzzeitsintern etwas anfälliger für Porenbildung und Sinterprozesse ist. Kaltgepresste / langzeitgetemperte Presslinge sind dagegen etwas brüchiger und neigen mehr zum Zersplittern. Die strukturelle Instabilität dieser Verbindungen bzw. Nebenphasen, die für eine starke Verzerrung und Aufweitung im Kristallverbund sorgen, könnten aber auch ein Grund für die mangelnde Güte in der Kompaktierung sein. Bei mechanisch legiertem, nanostrukturierten LAST-*m* mit ähnlichen Parametern für Plasma-aktiviertes Sintern wurden vergleichbare relative Dichten der Presslinge von um die 90%^[176] bzw. für Funkenplasmasintern von etwa 92%^[189] erzielt.

Die elektrische Leitfähigkeit von nanostrukturiertem LAST-*m* ist ebenfalls als Folge der Phasenseparation ungewöhnlich niedrig und weicht völlig von dem ab, was für Bleitellurid üblich ist (Abb. 38).

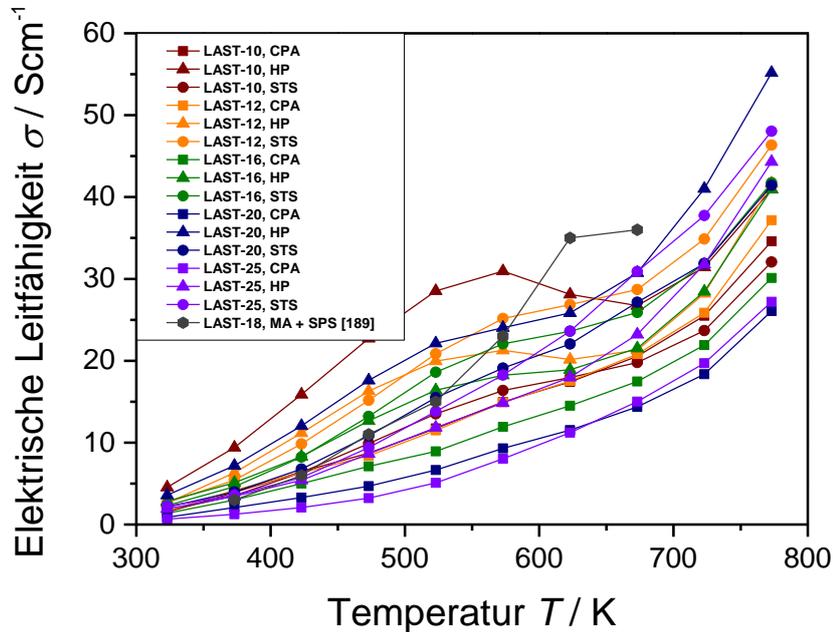


Abb. 38. Elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge von LAST-*m*.

Der Grund liegt in einer stark reduzierten Mobilität der Ladungsträger, da diese an den Grenzflächen der Nebenphase gestreut werden. Generell scheinen die kurzzeitgesinterten und heißgepressten Presslinge durch eine durchschnittlich etwas höhere Dichte eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufzuweisen. Bezüglich der Zusammensetzung kann kein Einfluss herausgelesen werden.

Die elektrische Leitfähigkeit bei nanostrukturiertem BLST-*m* ist um fast eine ganze Größenordnung niedriger im direkten Vergleich zum mikrokristallinen Material (Abb. 39).^[243]

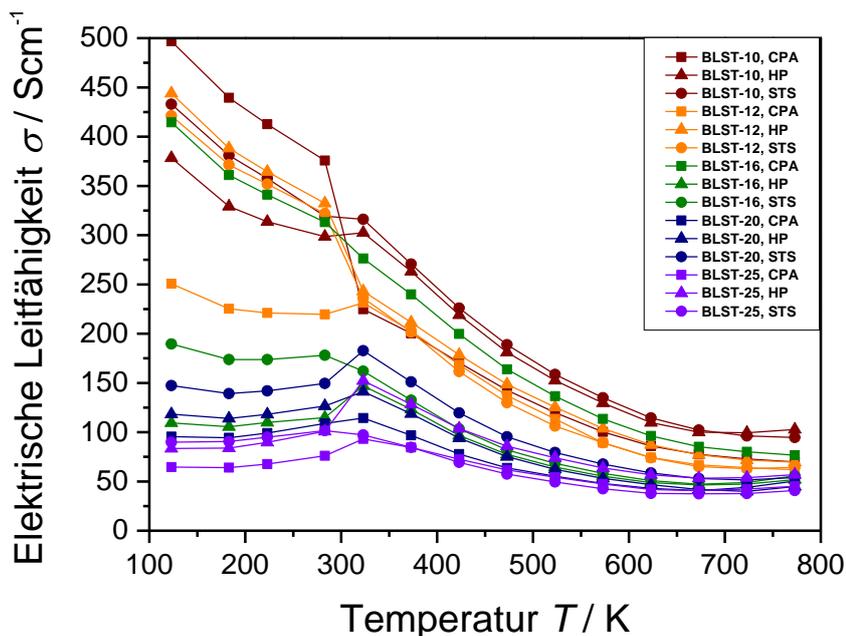


Abb. 39. Elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge von BLST- m .

Mit steigendem Legierungsgrad nimmt die elektrische Leitfähigkeit zu, wobei ab der Zusammensetzung von BLST-16 hin zu höheren Anteilen an Minoritätskomponente dieser Anstieg sprunghaft verläuft (Abb. 40).

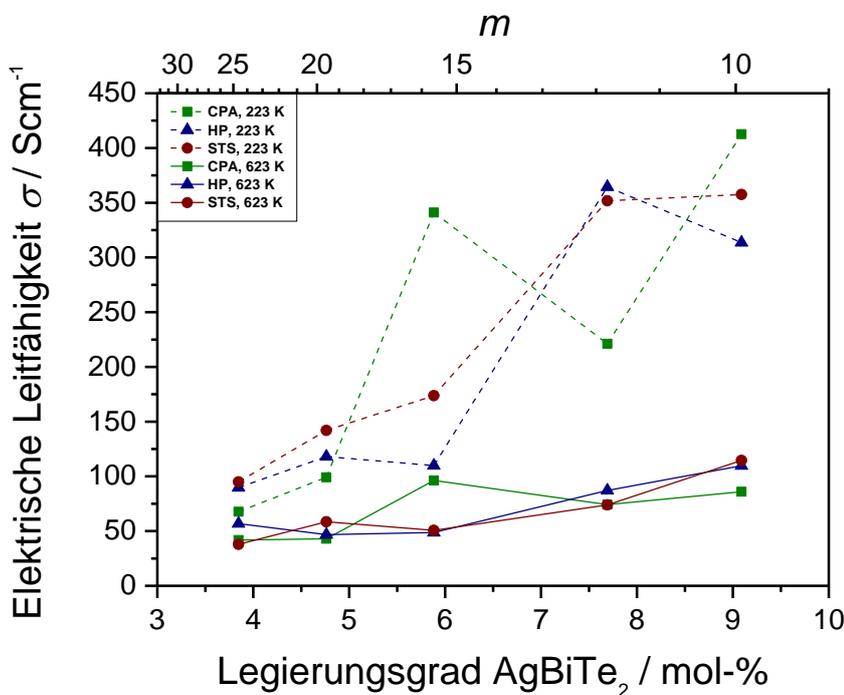


Abb. 40. Elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge von BLST- m , konzentrationsabhängig.

Einen Hinweis auf die niedrigere elektrische Leitfähigkeit liefern Hall-Messungen. Die Ladungsträgerkonzentration ist niedriger als im mikrokristallinen Material bei vergleichbarer Zusammensetzung (Abb. 41). Ab der Zusammensetzung von BLST-16 steigt die Ladungsträgerkonzentration ungewöhnlich steil an. Dies deckt sich mit dem Verlauf in der elektrischen Leitfähigkeit unterhalb Raumtemperatur (Abb. 40). Auffällig ist, dass auch die relativen Dichten der Presslinge ab dieser Zusammensetzung einen Sprung von im Schnitt etwa 85% auf etwa 90% machen (Tab. A6). Es kann vermutet werden, dass der Grund in einer deutlich höheren Konzentration an nanoskaligen Präzipitaten in den Proben mit höherem Anteil an Silber-Bismut-Tellurid liegt, die einerseits für eine starke Phononenstreuung und damit eine erhebliche Absenkung der Wärmeleitfähigkeit sorgen und andererseits durch eine höhere Ladungsträgerkonzentration die elektrische Leitfähigkeit steigert. Gleichzeitig ist es auch denkbar, dass solche Veränderungen in der Mikrostruktur wie die Bildung stabiler lokal-begrenzter Nebenphasen die Sinteraktivität herabsetzen, was zu niedrigeren Dichten führt. Die Annahme einer vermehrten Anreicherung nanoskaliger Präzipitate könnte auch die insgesamt niedrigere Konzentration und Mobilität der Ladungsträger im Vergleich zum mikrokristallinen Material erklären.

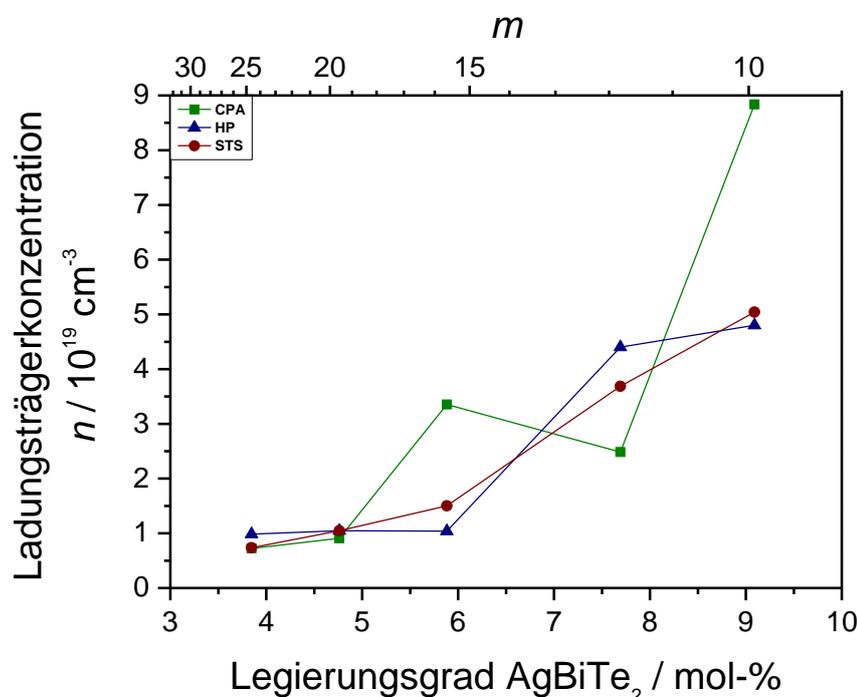


Abb. 41. Ladungsträgerkonzentrationen der Presslinge von BLST-*m*, bei 280 K.

Auch liegt eine deutlich geringere Ladungsträgermobilität vor (Abb. 42). Die Nanostrukturierung des Materials schränkt die Beweglichkeit der Ladungsträger stark ein.

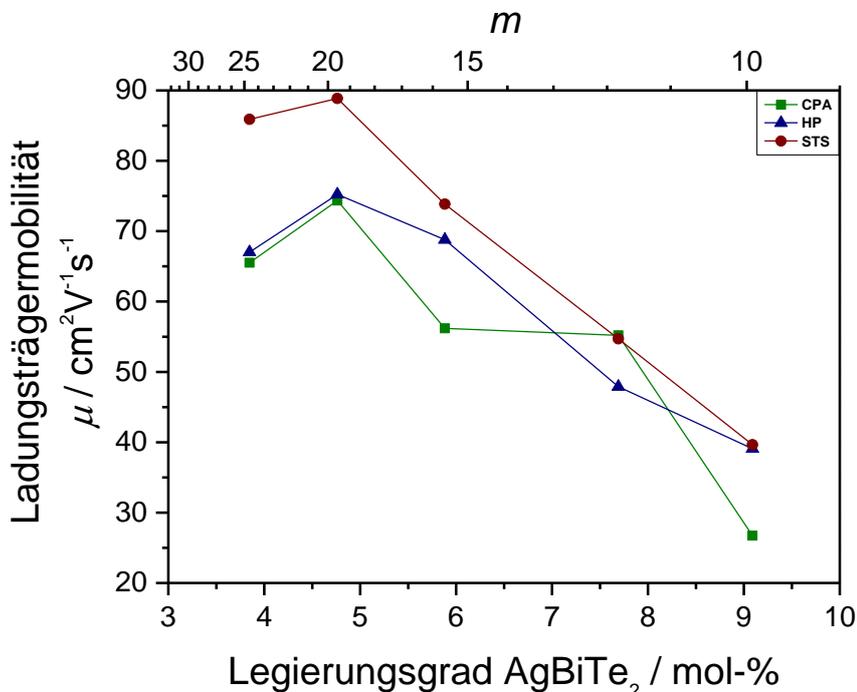


Abb. 42. Ladungsträgermobilitäten der Presslinge von BLST-*m*, bei 280 K.

Die Seebeck-Koeffizienten von nanostrukturiertem LAST-*m* und BLST-*m* zeigen *n*-leitendes Verhalten, was für Elektronen als Majoritätsladungsträger spricht, deren Konzentration jedoch nicht über den Anteil an stöchiometrischer Minoritätskomponente eingestellt werden kann, da sich die Wirkung der beiden Kationen Silber (Akzeptor) und Antimon (Donator) offensichtlich gegenseitig aufhebt. Bezüglich der Herstellungsmethode zeigt sich ein deutlicher Einfluss. Der Seebeck-Koeffizient von kaltgepresstem / langzeitgetempertem LAST-*m* zeigt mit einem Durchgang durch ein betragsmäßiges Minimum ein sehr ungewöhnliches, nicht-monotones Verhalten (Abb. 43). Dies kann abermals auf das vorliegende Phasengemisch mit dessen störenden Einfluss auf den Ladungsträgertransport zurückgeführt werden und weist auf eine sehr niedrige extrinsische Ladungsträgerkonzentration bei einsetzender bipolarer Leitung hin. Größtenteils liegt intrinsische Leitung vor. Die kurzzeitgesinterten Proben weisen über den gesamten betrachteten Temperaturbereich den durchweg größten Seebeck-Koeffizienten auf, der mit steigender Temperatur im Betrag zwar leicht abnimmt, aber nicht durch ein

solches Minimum verläuft. Die heißgepressten Proben reihen sich in ihrem Verhalten zwischen denen aus dem Kaltpressen / Langzeittempern und dem Kurzzeitsintern ein. Die Beobachtungen sprechen dafür, dass die Konstitution sowie der Anteil an Nebenphase in Abhängigkeit der Kompaktierungsmethode variiert.

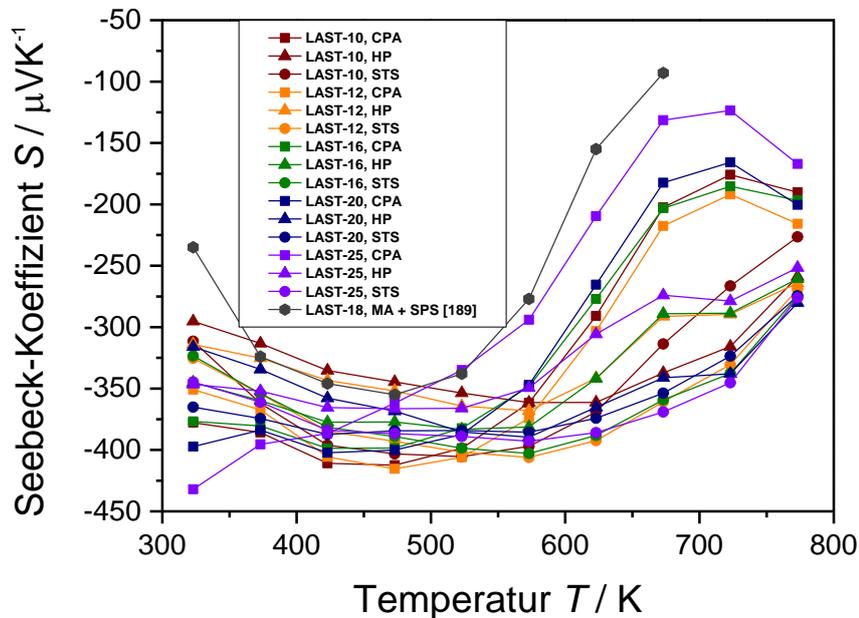


Abb. 43. Seebeck-Koeffizienten der Presslinge von LAST- m .

Dagegen führt bei BLST- m die niedrigere Ladungsträgerkonzentration zu einem erheblich erhöhten Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zum mikrokristallinen Material, wobei dieser für Proben mit dem niedrigsten gewählten Legierungsgrad knapp $S = -300 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ erreicht (Abb. 44).^[243] Der Absolutwert des Seebeck-Koeffizienten steigt mit zunehmender Temperatur und weist somit ein der elektrischen Leitfähigkeit entgegengesetztes Verhalten auf, was im Einklang mit physikalischen Erklärungsmodellen steht. Das Maximum bei hohen Temperaturen kann als Übergang vom extrinsischen zum intrinsischen Leitungsgebiet und einem damit verbundenen Wechsel von der Einträgerleitung zur bipolaren Leitung gedeutet werden, der von der Breite der Bandlücke abhängig ist und bei den Materialklassen für den mittleren Temperaturbereich häufig in diesem Bereich stattfindet.

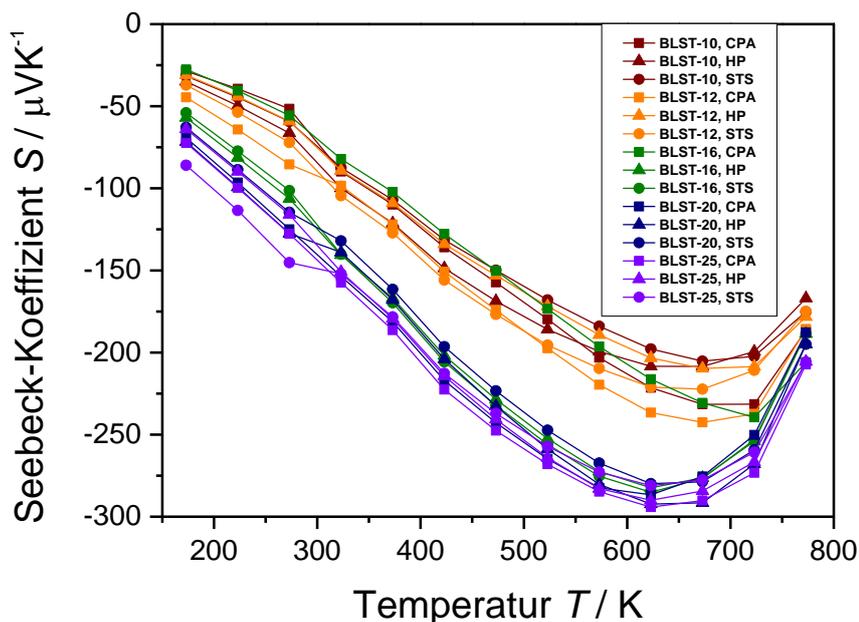


Abb. 44. Seebeck-Koeffizienten der Presslinge von BLST-*m*.

Der Absolutwert des Seebeck-Koeffizienten sinkt mit höherem Anteil an Minoritätskomponente (Abb. 45). Deutlich erkennbar ist auch hier eine Gruppierung der Proben mit niedrigerem Anteil an Silber-Bismut-Tellurid (BLST-25, BLST-20, BLST-16) sowie der Proben mit höherem Anteil (BLST-12, BLST-10).

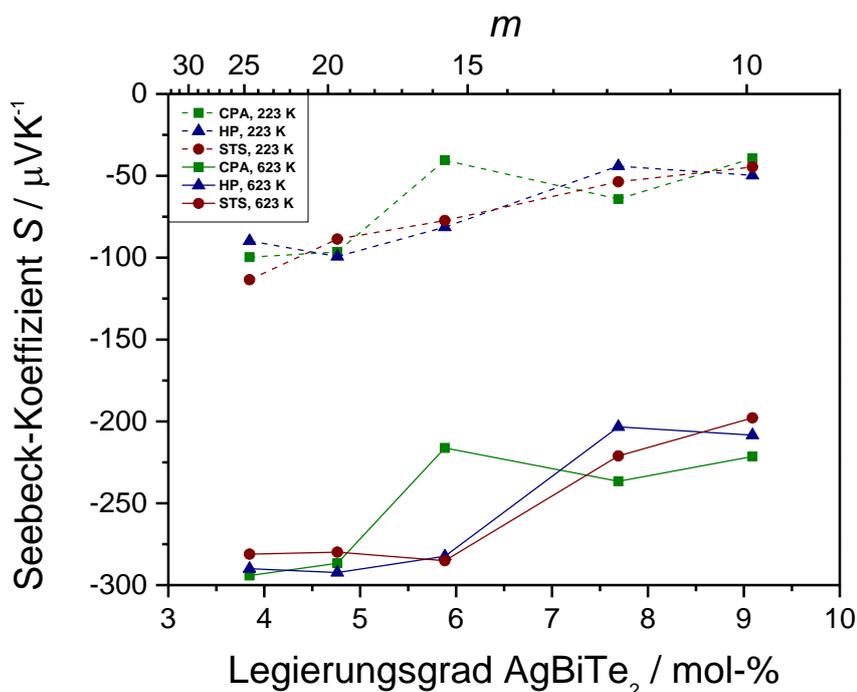


Abb. 45. Seebeck-Koeffizienten der Presslinge von BLST-*m*, konzentrationsabhängig.

Da der Seebeck-Koeffizient weitestgehend unempfindlich gegenüber der Dichte einer Probe ist, kann auch hier die vermehrte Bildung nanoskaliger Ausscheidungen, die zur einer erhöhten elektrisch Leitfähigkeit beitragen und so den Seebeck-Koeffizienten reduzieren, als mögliche Erklärung dienen.

Die Leistungsfaktoren von nanostrukturiertem LAST-*m* liegen weit unter denen des mikrokristallinen Materials (Abb. A10). Gleiches gilt für das Bismut-analoge System (Abb. A11).

In der Folge dessen weist LAST-*m* für ein Bleitellurid-basiertes Material sehr stark mit der Zusammensetzung streuende, niedrige Gütezahlen auf, die nicht über *ZT*-Werte von 0,4 im gesamten mittleren Temperaturbereich hinauskommen (Abb. 46).

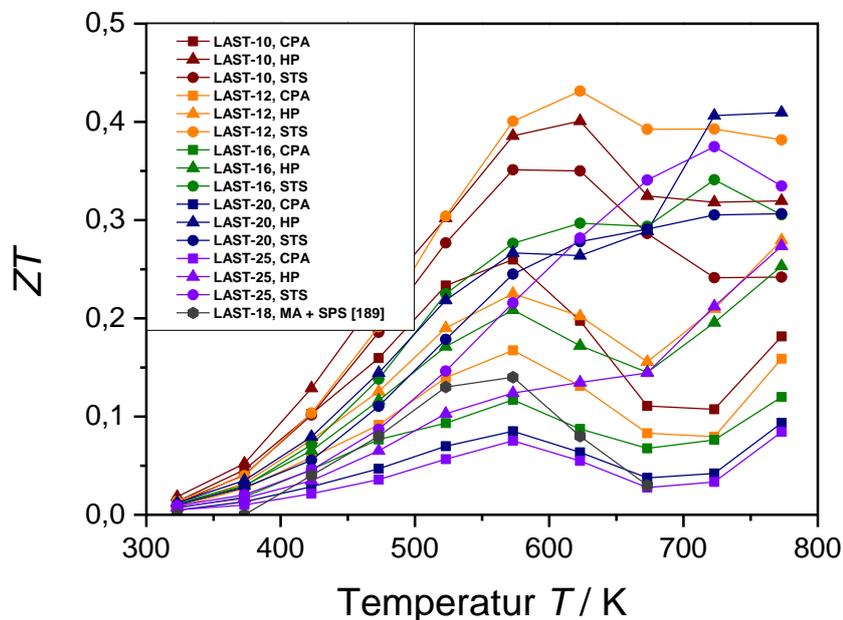


Abb. 46. Gütezahlen der Presslinge von LAST-*m*.

Jene von BLST-*m* liegen im Durchschnitt mit *ZT*-Werten von bis zu 0,6 bei 673 K etwas höher (Abb. 47).^[243] Der gleiche Wert bei ähnlicher Zusammensetzung wurde auch für mikrokristallines Material von BLST-18 ermittelt, der sich allerdings mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit, einer deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeit und einem niedrigeren Seebeck-Koeffizienten völlig anders zusammensetzt.^[166]

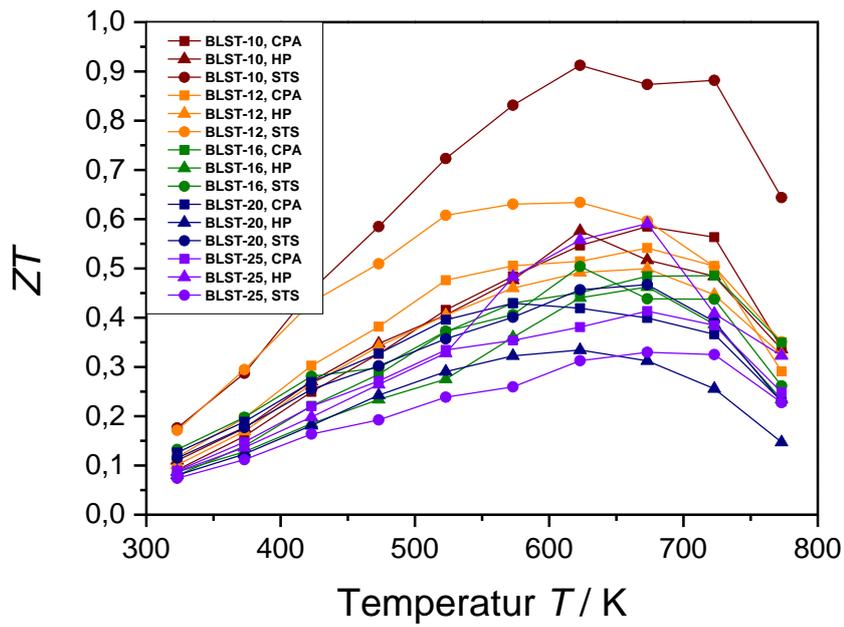


Abb. 47. Gütezahlen der Presslinge von BLST-*m*.

Dem allgemeinen Trend innerhalb der Probenserie folgend, kann interpretiert werden, dass sich die Effizienz – unabhängig von der Nanostrukturierung – weiter steigern ließe, wenn der Anteil an Silber-Bismut-Tellurid erhöht würde.

6.3 Das System Ag-Sn-(Sb/Bi)-Te

6.3.1 Stand der Forschung

Da es an Alternativen zu den seit Jahrzehnten etablierten Materialsystemen Bleitellurid und Germaniumtellurid für den mittleren Temperaturbereich mangelt, der sich von Raumtemperatur bis etwa 800 K erstreckt und in dem die meiste nutzbare Abwärme zur Verfügung steht, besteht derzeit vor allem auf dem Gebiet bleifreier thermoelektrischer Materialien großes Forschungsinteresse.

Zinntellurid ist ein Halbleiter, der bei Raumtemperatur eine schmale Bandlücke im Bereich von $E_g = 0,18 \text{ eV}^{[141,244,245]}$ bis $E_g = 0,26 \text{ eV}^{[246]}$ besitzt, die sich zwischen zwei Valenzbändern und einem Leitungsband aufspannt. Eine hohe strukturelle Eigenfehlordnung durch Zinn-Leerstellen, selbst in Einkristallen, ruft durch diese Eigendotierung eine starke Löcherleitung mit einer für einen Halbleiter sehr hohen intrinsischen Ladungsträgerkonzentration von $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bis $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ hervor.^[84,138,245-251] Dies geht mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit einher, was in einem niedrigen Seebeck-Koeffizienten resultiert. Bei der – für einen Halbleiter – relativ hohen Wärmeleitfähigkeit um $\kappa = 9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur entfällt etwa die Hälfte auf die elektronische Komponente.^[138,251] Abhängig von der Stöchiometrie und der damit stark variierenden Ladungsträgerkonzentration, die einen direkten Einfluss auf den elektronischen Anteil nimmt, streuen die Werte relativ stark. Undotiertes Zinntellurid ist aus diesen Gründen als thermoelektrisches Material grundsätzlich ungeeignet, es erreicht lediglich einen ZT -Wert von 0,07 bei 700 K.^[138] In den letzten Jahren haben sich allerdings Mischkristalle auf Basis von Zinntellurid als konkurrenzfähiges Substitutionsmaterial für bleifreie Thermoelektrika erwiesen.^[252-269] Mittels geeigneter Dotierung konnte eine Verschiebung beider Valenzbänder gemeinsam hin an die oberste Kante der besetzten Zustände hervorgerufen werden, was zu einer niedrigeren Energiedifferenz zwischen ihnen führt (Valenzbandkonvergenz). Dies erhöht den Seebeck-Koeffizienten signifikant.

Mit der Entdeckung der kubischen Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{SnSb}_2\text{Te}_5$ und der Bestimmung der Gitterkonstanten von $a = 6,131 \text{ \AA}$ wurde erstmals ein Teil der Mischkristallreihe zwischen Zinntellurid und Silber-Antimon-Tellurid nachgewiesen.^[150] Bereits kurz darauf wurde das System ausführlicher untersucht.^[146,154,155,156,270] Auch die Existenz des Bismut-Analogons wurde früh postuliert.^[146] Ebenso sind zwischen Thallium-Antimon-Tellurid bzw. Thallium-

Bismut-Tellurid und Zinntellurid Phasen bekannt, die jedoch nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich Mischkristallbildung zeigen.^[168,271]

In aktuellen Arbeiten ist das mikrokristalline, quaternäre Materialsystem Zinn-Antimon-Silber-Tellur (Tin-Antimony-Silver-Tellurium, TAST- m , $\text{AgSn}_m\text{SbTe}_{2+m}$) Gegenstand detaillierter Untersuchungen, wobei überwiegend Mischkristalle mit einem hohen Anteil an Silber-Antimon-Tellurid im Fokus stehen, die wie die verwandten Materialsysteme eine interne Nanostrukturierung aufweisen.^[272-276] Für die Zusammensetzung $\text{AgSn}_4\text{SbTe}_6$ wurde ein ZT -Wert von 1,0 bei 710 K berichtet.^[276] Durch eine lückenlose Mischkristallbildung, die es mit Silber-Antimon-Tellurid zeigt, konnte, je nach Anteil dieser Minoritätskomponente, bereits eine erhebliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit etwa um den Faktor drei gegenüber Zinntellurid selbst erreicht werden, die einerseits aus der stärkeren Streuung der Phononen auf Grund der Massenunterschiede sowie andererseits aus einem deutlich gesunkenen elektronischen Anteil durch die abnehmende elektrische Leitfähigkeit resultiert.^[275,276]

Bei TAST- m beträgt der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit etwa ein Drittel bis ein Viertel.^[270,274,276] Einschränkend muss darauf hingewiesen werden, dass dies auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit der Lorenz-Zahl, die für TAST- m ^[276] bestimmt wurde, nur eine grobe Schätzung darstellt. Außerdem konnte in Mischkristallen dieses Typs der Seebeck-Koeffizient im Hinblick auf Zinntellurid signifikant erhöht werden.^[272-276] Hall-Messungen an TAST- m ergaben eine Ladungsträgerkonzentration im Bereich von $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.^[274,275] Diese Werte befinden sich damit in derselben Größenordnung wie jene von Zinntellurid. Sie steigen mit zunehmendem Anteil an Silber-Antimon-Tellurid und mit zunehmender Temperatur. Gleichzeitig sinkt aber die elektrische Leitfähigkeit, was darin begründet liegt, dass die Konzentration an Ladungsträgern so groß ist, dass durch deren Streuung zu hohen Temperaturen hin die Mobilität stärker sinkt als die Konzentration steigen kann. Dies führt in der Konsequenz dazu, dass mit zunehmender Temperatur der Seebeck-Koeffizient größer wird. Ein Grund für diesen Effekt könnte in der starken Nichtparabolizität der Bänder liegen. Die Studien am mikrokristallinen Material von TAST- m bestätigen darüber hinaus, dass sich die in dieser Arbeit getroffenen Annahmen für die Wärmekapazität mit Messungen an den Mischkristallen decken.^[273,274]

Kürzlich wurden erstmals die thermoelektrischen Eigenschaften des Analogons mit dem schwereren Homologen Bismut (Bismuth-Tin-Silver-Tellurium, BTST- m , $\text{AgSn}_m\text{BiTe}_{2+m}$) bestimmt, das sich gegenüber dem Antimon-haltigen Material als noch vorteilhafter erwies.^[277] Für die Zusammensetzung $\text{AgSn}_{15}\text{BiTe}_{17}$ wurde ein ZT -Wert von 1,1 bei 775 K ermittelt. Die Ladungsträgerkonzentration für BTST- m liegt deutlich niedriger als die für TAST- m , zeigt aber ein ähnliches Verhalten. Zudem weicht es unter allen verwandten Materialsystemen dieses Typs als einziges bei Zusammensetzungen mit hohem Anteil der ternären Minoritätskomponente von der idealisierten Gitterkonstanten gemäß der Vegardschen Regel ab, was auf Entmischungsprozesse durch die instabile Verbindung Silber-Bismut-Tellurid hinweist.

Alle einzelnen thermoelektrischen Parameter von über Mechanisches Legieren nanostrukturiertem TAST- m unterscheiden sich nur bedingt gegenüber dem mikrokristallinen Material.^[176,278,279] Am stärksten wurde die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst, die durch die Nanostrukturierung nochmals weiter abgesenkt werden konnte.^[176,279]

Es konnte zudem gezeigt werden, dass auch Zinntellurid bzw. Zinntellurid-basierte Nanokomposite über Mechanisches Legieren darstellbar sind und bereits nach einer Stunde des Vermahlens der Elementpulver eine röntgenographisch phasenreine Zielphase bilden, dessen Gitterkonstante sich geringfügig in Abhängigkeit der Mahldauer, vermutlich durch unterschiedlich starke Verspannungen im Kristallgitter, ändert.^[278]

6.3.2 Strukturelle Eigenschaften

Zinntellurid kristallisiert ebenfalls kubisch-flächenzentriert (Raumgruppe 225, $Fm\bar{3}m$, Steinsalz-Strukturtyp).^[236] Aus der Schmelze konnte Zinntellurid phasenrein und hochkristallin gewonnen werden (Abb. 48).^[280] So konnte auch die Gitterkonstante für Zinntellurid sehr präzise bestimmt werden (Tab. A7).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt weniger Reflexe als beispielsweise Bleitellurid. Da die Elemente Zinn und Tellur eine ähnliche Masse und Elektronendichte aufweisen, sind sie durch Beugung von Röntgenstrahlung an deren Elektronenwolken kaum unterscheidbar. Dies täuscht eine höhere Symmetrie in dem Kristall vor, weshalb höher indizierte Reflexe sehr schwach ausfallen und im

Untergrund verrauschter Diffraktogramme nanoskaliger Pulver übersehen werden können.

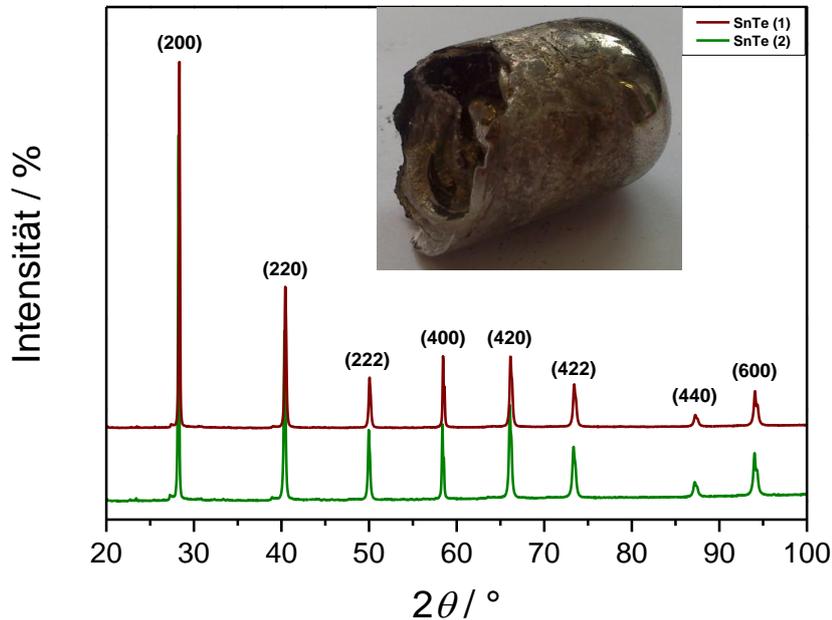


Abb. 48. Röntgenpulverdiffraktogramme der polykristallinen Pulver von Zinntellurid; indiziert nach [236], Inset: erstarrte Schmelze von Zinntellurid.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von nanostrukturierten Mischkristallen von Zinntellurid zeigen direkt nach der Synthese ebenfalls nur Reflexe, die Zinntellurid zugewiesen werden können, da der Anteil an Minoritätskomponente offensichtlich zu gering ist, um röntgenographisch aufgelöst zu werden. Dies gilt für die Umsetzung mit Silber-Antimon-Tellurid, das sowohl über Mechanisches Legieren (Abb. A12) als auch mittels Co-Kugelmahlen (Abb. A13) hergestellt wurde, wie auch für die formale Vermischung mit Silber-Bismut-Tellurid (Abb. A14). Die verbreiterten Reflexe sind ein Zeichen für die direkt nach dem Mahlvorgang vorliegende teilweise Amorphie in dem Produkt. Nach dem Schritt des Kurzzeittemperns sind die Reflexe deutlich schmaler und es liegt in allen Fällen das Reflexmuster einer einzigen Phase vor, wobei es im Falle von TAST-*m* keinen Unterschied macht, ob es mechanisch legiert (Abb. 49) oder co-kugelgemahlen (Abb. A15) wurde.^[280]

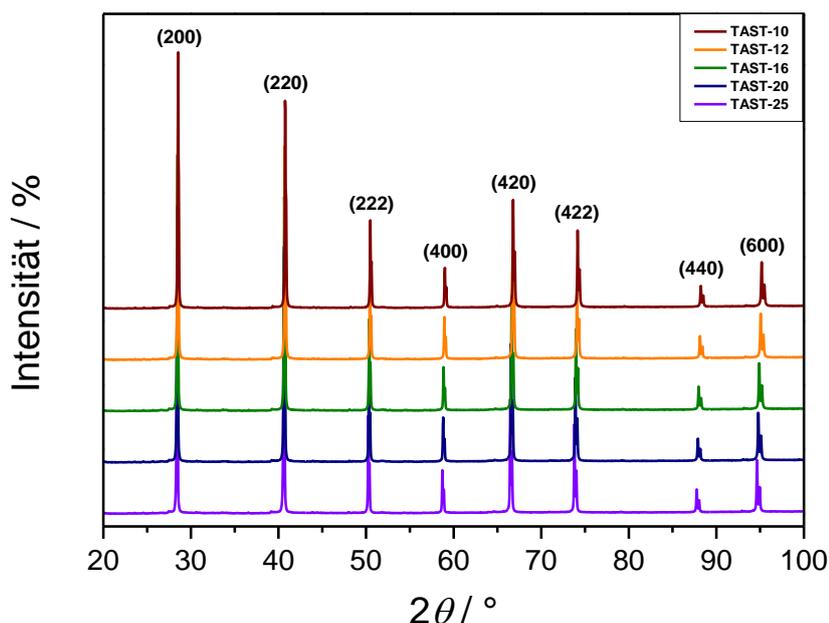


Abb. 49. Röntgenpulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren; indiziert nach [236].

Auch im Röntgenpulverdiffraktogramm von BTST-*m* sind keinerlei Zweitphasen vorhanden, auch nicht solche die beispielsweise auf Nebenphasen des instabilen Silber-Bismut-Tellurids zurückgeführt werden könnten (Abb. A16).^[281] Eine Verschiebung der Reflexe hin zu einem kleineren Bragg-Winkel, die bei höher indizierten Reflexen zunimmt, lässt auf Grundlage der Braggschen Gleichung auf eine im Vergleich zu TAST-*m* vergrößerte Elementarzelle schließen (Gl. 19).

Die Beobachtungen deuten zunächst darauf hin, dass sich diese ternären Telluride in Zinntellurid zumindest auf makroskopischer Ebene vollständig lösen und somit eine typische „feste Lösung“ bilden. Auch die auf Grund der mit variierendem Anteil an Minoritätskomponente auftretenden Reflexverschiebung weist auf die Bildung eines lückenlosen Mischkristalls hin, dessen Gültigkeit damit auch für nanostrukturiertes TAST-*m*, zumindest für den betrachteten Zusammensetzungsbereich, validiert werden konnte. Die Gitterkonstanten verlaufen zwar linear zwischen Zinntellurid und dem jeweiligen konstituierenden ternären Tellurid, jedoch unterscheidet sich die Steigung zwischen TAST-*m* und BTST-*m* geringfügig (Abb. 50).^[280,281] Dieses Verhalten steht zumindest bei TAST-*m* im Einklang mit der Vegardschen Regel.^[242] Die Werte der Gitterkonstanten von mechanisch legiertem und co-kugelgemahlenem TAST-*m* sind ähnlich und deren Verlauf nahezu identisch.

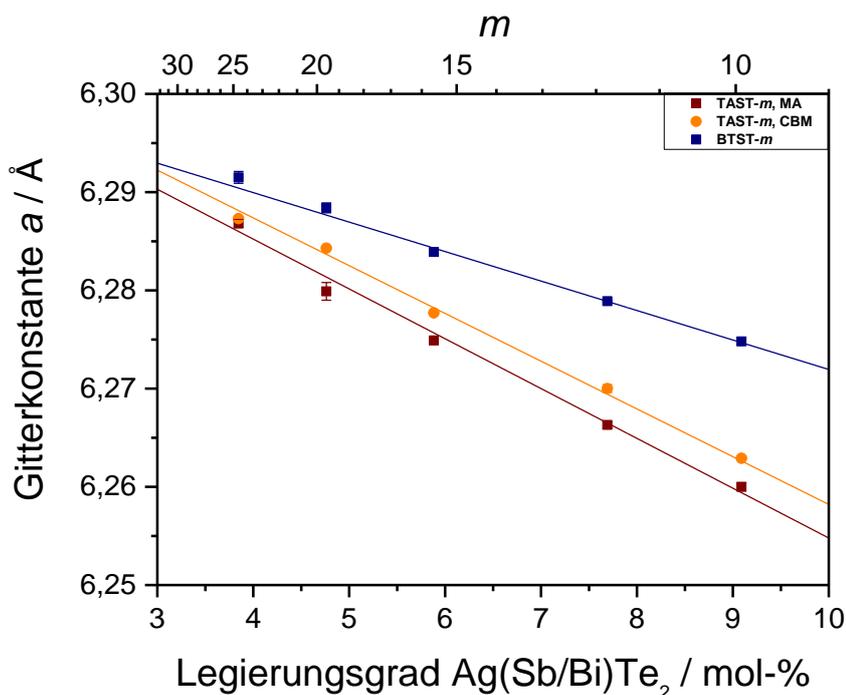


Abb. 50. Gitterkonstanten der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von TAST-*m* und BTST-*m* (Gerade: linearer Fit).

Die minimalen Unterschiede können mit einer geringfügigen Abweichung bei der Einwaage erklärt werden, bedingt durch die beiden unterschiedlichen Synthesewege. Während beim Mechanischen Legieren die einzelnen Elementpulver in den Mahlbecher gefüllt werden, werden beim Co-Kugelmahlen zunächst die Eduktverbindungen in der Schmelze hergestellt. Durch diesen Zwischenschritt kann es zu leichten Abweichungen in der Stöchiometrie kommen. In der Literatur sind mit $a = 6,295 \text{ \AA}$ ^[176] und $a = 6,273 \text{ \AA}$ ^[278] für mittels Mechanischem Legieren in Kombination mit Plasma-aktiviertem Sintern hergestelltes nanostrukturiertes stöchiometrisches TAST-18 deutlich größere Abweichungen bei der Gitterkonstanten an Proben derselben formalen Zusammensetzung festzustellen, wobei hier ein geringer Einfluss der Mahldauer berücksichtigt werden muss. Stattdessen weicht BTST-*m* mit steigendem Gehalt an Silber-Bismut-Tellurid zunehmend von der idealisierten Vegardschen Geraden hin zu größeren Werten ab, wie es bereits für das Volumenmaterial dargestellt wurde.^[277] Generell besitzt BTST-*m* im Vergleich zu TAST-*m* durch die Substitution des Antimons mit Bismut für identische Anteile an Minoritätsphase im betrachteten Zusammensetzungsbereich jeweils eine etwas größere Gitterkonstante (Tab. A12).

Die Elementarzelle von Silber-Bismut-Tellurid ist gegenüber dem Antimon-Analogen leicht aufgeweitet, da Bismut einen größeren Ionenradius als Antimon hat (Tab. 3).^[81,234,235]

Dynamische Differenzkalorimetrie zeigt auch im Falle der Zinntellurid-basierten Nanokomposite, am Beispiel der Proben mit dem höchsten Anteil an Minoritätskomponente je Serie, den Abbau der Gitterspannung durch Wärmezufuhr (Abb. 14).

Die Größe der meist linsenförmigen Nanopartikel schwankt sehr stark zwischen etwa 20 nm und 100 nm, wobei keinerlei Unterschied zwischen ungetempertem (Abb. 51), kurzzeitgetempertem (Abb. A17), kaltgepresstem / langzeitgetemperten (Abb. A18) und heißgepresstem (Abb. A19) nanoskaligen Pulver von TAST-10 erkennbar ist.^[280] Gleiches gilt auch für die beiden angewandten Synthesemethoden.

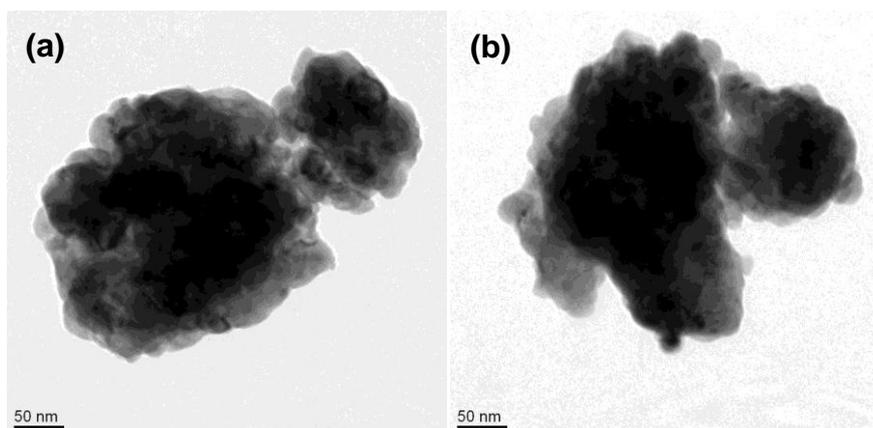


Abb. 51. TEM-Aufnahmen von ungetempertem nanoskaligen Pulver von TAST-10 aus dem Mechanischen Legieren.

Der Durchschnittswert für die Kristallitgröße von um die 60 nm, der sich aus der Scherrer-Gleichung ergibt, liegt auch in diesem Bereich (Tab. A12). Die Partikel bilden teils große Agglomerate. Die breite Größenverteilung und der hohe Agglomerationsgrad sind Resultat der Synthesemethode und treffen generell auf alle Zinntellurid-basierten Nanokomposite dieser Art zu. Elementkartierungen von mechanisch legiertem, unkompaktierten TAST-10 (Abb. 52) sowie verriebenen, heißgepressten BTST-10 (Abb. 53) zeigen makroskopisch eine homogene Verteilung der jeweils enthaltenen vier Elemente.^[280,281]

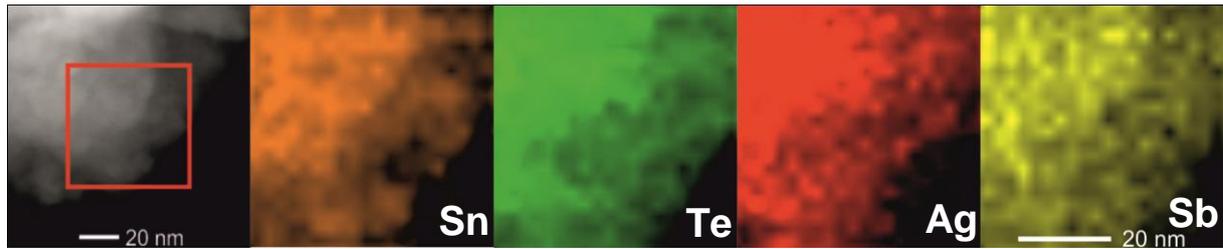


Abb. 52. Elementkartierung von kurzzeitgetempertem nanoskaligen Pulver von TAST-10 aus dem Co-Kugelmahlen.

Die Intensität der Elemente aus den Minoritätskomponenten ist auf Grund des deutlich geringeren Gehalts im Verhältnis zu den Hauptbestandteilen Zinn und Tellur schwächer. An manchen Stellen könnte es Anreicherungen geben, doch dies ist auf Grundlage der lateralen Auflösung der Aufnahmen schwer zu sagen.

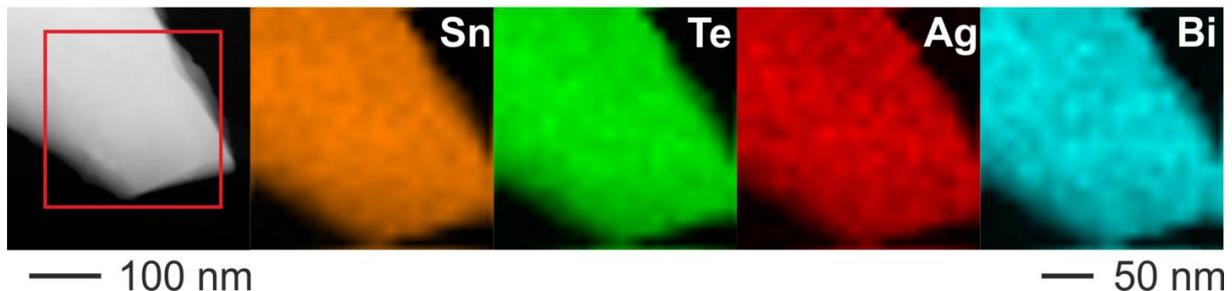


Abb. 53. Elementkartierung von verriebe-nem, heißgepresstem nanoskaligen Pulver von BTST-10.

In EDX-Punktanalysen wurde für kurzzeitgetempertes, mechanisch legiertes TAST-10 eine Zusammensetzung von $\text{Ag}_{1,36}\text{Sn}_{11,49}\text{Sb}_{1,42}\text{Te}_{12,00}$, für kurzzeitgetempertes, co-kugelmahlenes eine Zusammensetzung von $\text{Ag}_{1,56}\text{Sn}_{11,64}\text{Sb}_{0,90}\text{Te}_{12,00}$ (beide nominell: $\text{AgSn}_{10}\text{SbTe}_{12}$) und für heißgepresstes BTST-10 eine Zusammensetzung von $\text{Ag}_{1,90}\text{Sn}_{13,14}\text{Bi}_{2,31}\text{Te}_{12,00}$ (nominell: $\text{AgSn}_{10}\text{BiTe}_{12}$) bestimmt. Der Mangel an Tellur bzw. der daraus resultierende Überschuss der anderen Komponenten kann mit dem Ausdampfen des volatilen Tellurs unter dem Elektronenstrahl erklärt werden. Auch mögliche Inhomogenitäten auf der Nanometerskala sowie die starken Intensitätsunterschiede der einzelnen Elemente können die Bestimmung der exakten Zusammensetzung mittels Mittelwertbildung stören.

Elektronenbeugung an verriebe-nem, heißgepresstem BTST-10 bestätigt zunächst das Vorliegen eines Mischkristalls, da das Beugungsmuster ausschließlich Reflexe zeigt, die einer kubisch-flächenzentrierten Phase zugewiesen werden können

(Abb. 54).^[281] Jedoch tauchen auch bei einigen Reflexen diffuse Streifen auf, die eine vorhandene Fehlordnung vermuten lassen.

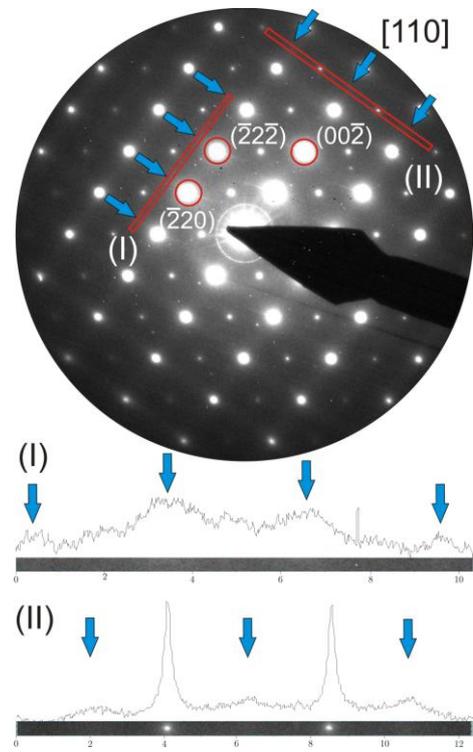


Abb. 54. Elektronenbeugung von verriebelem, heißgepresstem nanoskaligen Pulver von BTST-10.

Während kurzzeitgetempertes TAST-10 in HRTEM-Aufnahmen keine auffällige Nanostrukturierung, sondern lediglich das Beugungsmuster gemäß einer kubischen Flächenzentrierung zeigt (Abb. 55),^[280] wurden in BTST-10 nach dem Heißpressen nanoskalige Verzerrungen ausgemacht (Abb. 56).^[281]

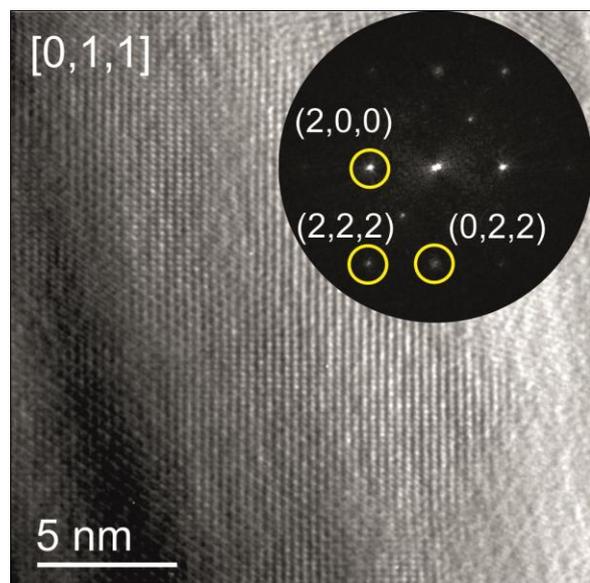


Abb. 55. HRTEM-Aufnahme von kurzzeitgetempertem nanoskaligen Pulver von TAST-10 aus dem Co-Kugelmahlen.

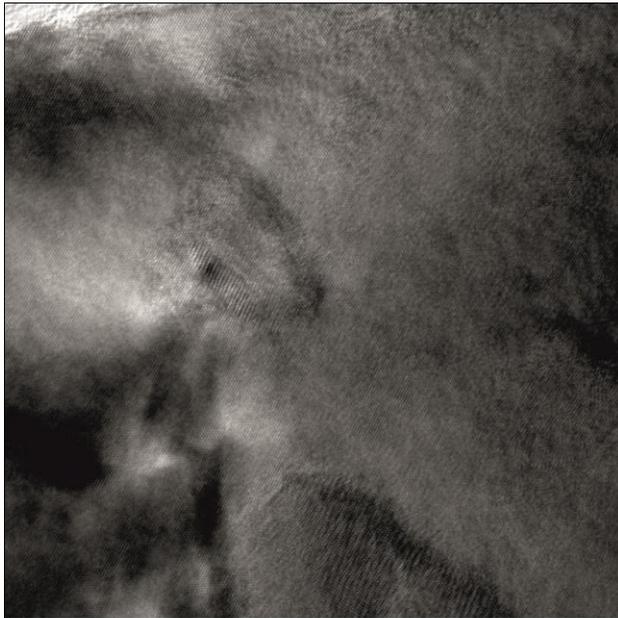


Abb. 56. HRTEM-Aufnahme von verriebe-nem, heißgepresstem nanoskaligen Pulver von BTST-10.

— 5 nm

Deren Ausdehnung liegt bei genauer Betrachtung im Bereich von 15 nm bis 25 nm (Abb. 57). Von diesen Regionen konnten allerdings keine lokalen EDX-Messungen gemacht werden, um die genaue Zusammensetzung zu bestimmen, da das Auflösungsvermögen des Transmissionselektronenmikroskops dafür zu begrenzt ist und die Daten damit nicht belastbar wären. Auf Grund der nur gering aussagekräftigen Statistik, was die zeitlich aufwändige Suche nach diesen lokal stark begrenzten Strukturelementen betrifft, kann dies nicht als Beweis, aber zumindest als ein erster Indikator dafür angesehen werden, dass sich während des Kompaktierens strukturelle Veränderungen ergeben.

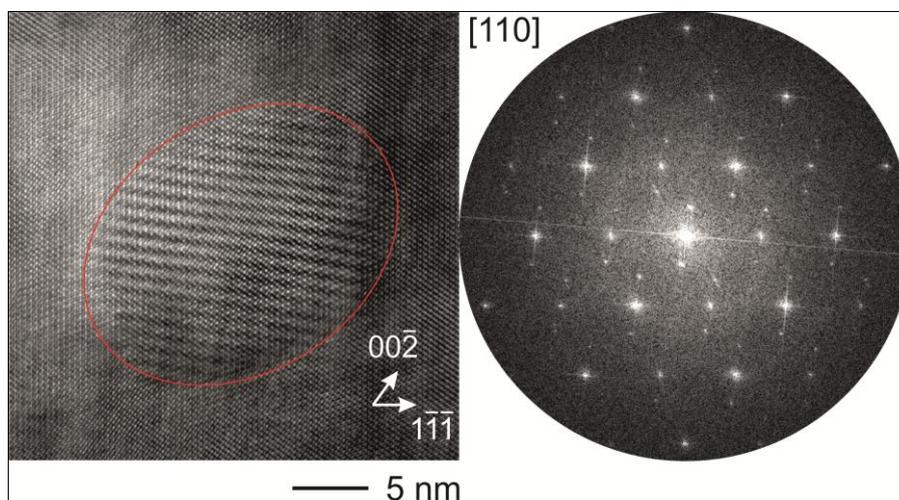


Abb. 57. HRTEM-Aufnahme von verriebe-nem, heißgepresstem nanoskaligen Pulver von BTST-10, mit Beugungsmuster.

Mittels Elektronenbeugung wurden Verwachsungen entlang der Phasengrenze zwischen der kubischen Struktur des Zinntellurid-basierten Mischkristalls und einer Mischphase unbekannter Zusammensetzung gefunden, deren Beugungsmuster dem einer trigonalen Phase (entweder rhomboedrisch oder primitiv) entspricht (Abb. 58). Dies legt nahe, dass die vorliegenden Präzipitate aus Silber-Bismut-Tellurid bestehen, das neben seiner kubischen Modifikation auch in einer solchen Struktur kristallisiert. Theoretisch denkbar ist auch das Vorliegen des strukturell eng verwandten Bismuttellurid.^[86] Dann müsste es aber auch an anderer Stelle Ausscheidungen geben, die reich an Silbertellurid sind. Eine solche vollständige Phasentrennung kann jedoch als unwahrscheinlich angesehen werden.

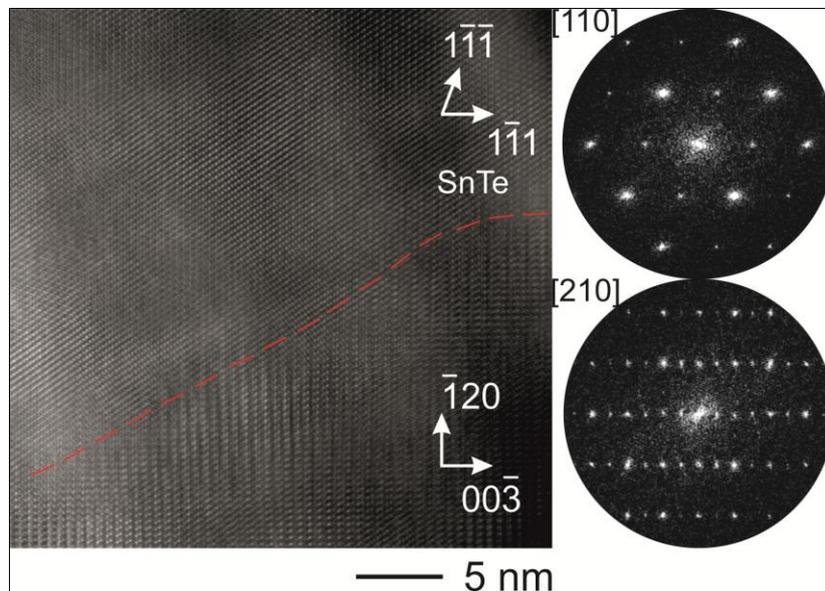


Abb. 58. HRTEM-Aufnahme von verriebe-nem, heißgepresstem nanoskaligen Pulver von BTST-10 an einer Phasengrenze, mit Beugungsmustern.

Darüber hinaus wurden die gleichen Beobachtungen bereits bei mit Antimontellurid dotiertem Bleitellurid dokumentiert.^[282] Dort zeigte sich, dass in dessen kubischer Matrix eine trigonal-rhomboedrische Phase aus Antimontellurid kohärent eingewachsen war und sich die Phasengrenze durch schichtartige Verwerfungen auf der Nanometerskala bemerkbar machte.

Vergleichende SEM-Aufnahmen an BTST-10 zeigen, dass nach dem Kaltpressen / Langzeittempern überwiegend Körner mit mehreren hundert Nanometern Größe vorliegen, die mehr oder weniger aneinander gedrückt sind und daher zahlreiche Korngrenzen aufweisen (Abb. 59).^[281]

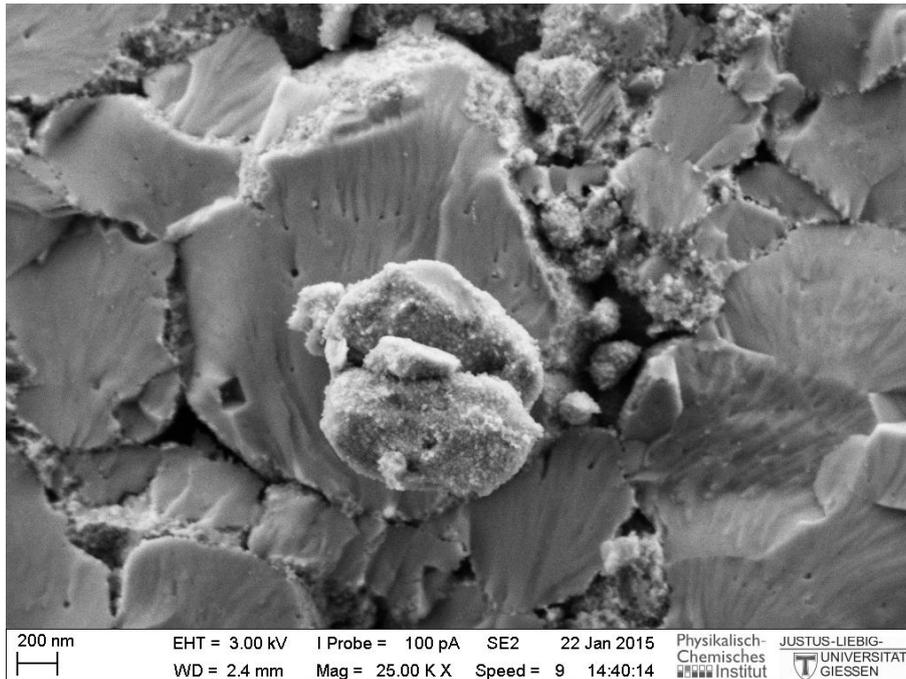


Abb. 59. SEM-Aufnahme von einem kaltgepressten / langzeitgetemperten Pressling von BTST-10.

Heißpressen führt stattdessen zu größeren, zusammengewachsenen Körnern mit klar definierten Abbruchkanten (Abb. A20). BTST-10, das mittels Kurzzeitsintern verdichtet wurde, ähnelt in seiner Mikrostruktur sehr dem heißgepressten Pressling (Abb. 60).

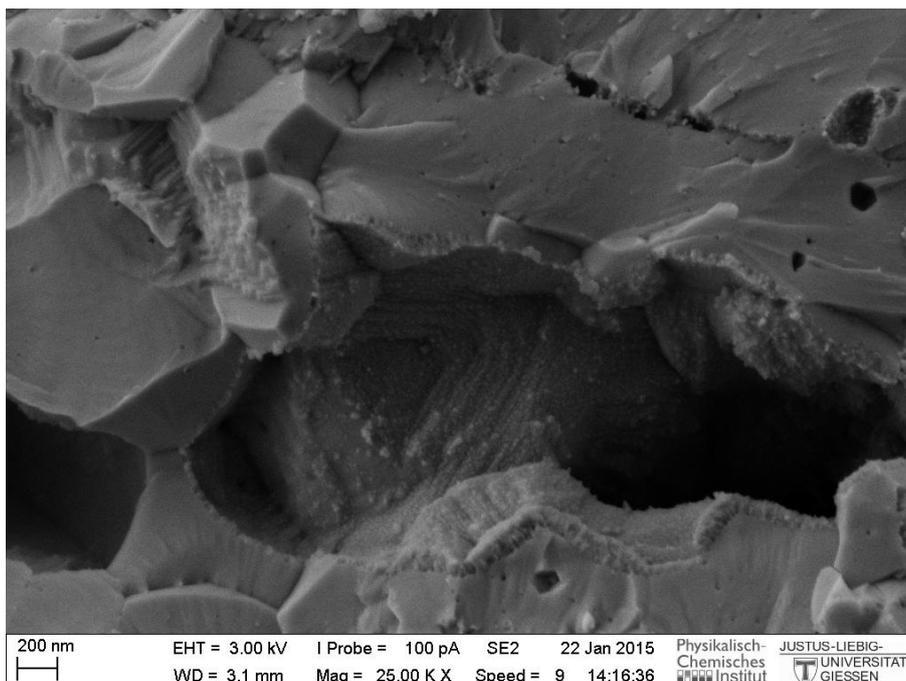


Abb. 60. SEM-Aufnahme von einem kurzzeitgesinterten Pressling von BTST-10.

Zudem treten vor allem bei der kurzzeitgesinterten Probe stellenweise Poren auf, was die etwas geringere Dichte der Presslinge dieser Probenserie im Verhältnis zu denen aus dem Kaltpressen / Langzeittempern erklärt. Das Verwachsen einzelner Körner und die Porenbildung können – trotz der moderaten Bedingungen beim Heißpressen und Kurzzeitsintern – durch begrenzte Sinterprozesse und einem damit einhergehenden Wachstum der Partikel hervorgerufen worden sein.

HRSEM-Aufnahmen zeigen im Falle von kaltgepresstem / langzeitgetemperten BTST-10 eine ausgedehnte Nanostrukturierung (Abb. 61). Die Oberfläche der Körner wirkt fein-granular texturiert und ist vollständig bedeckt mit Nanopartikeln von etwa 10 nm Größe.

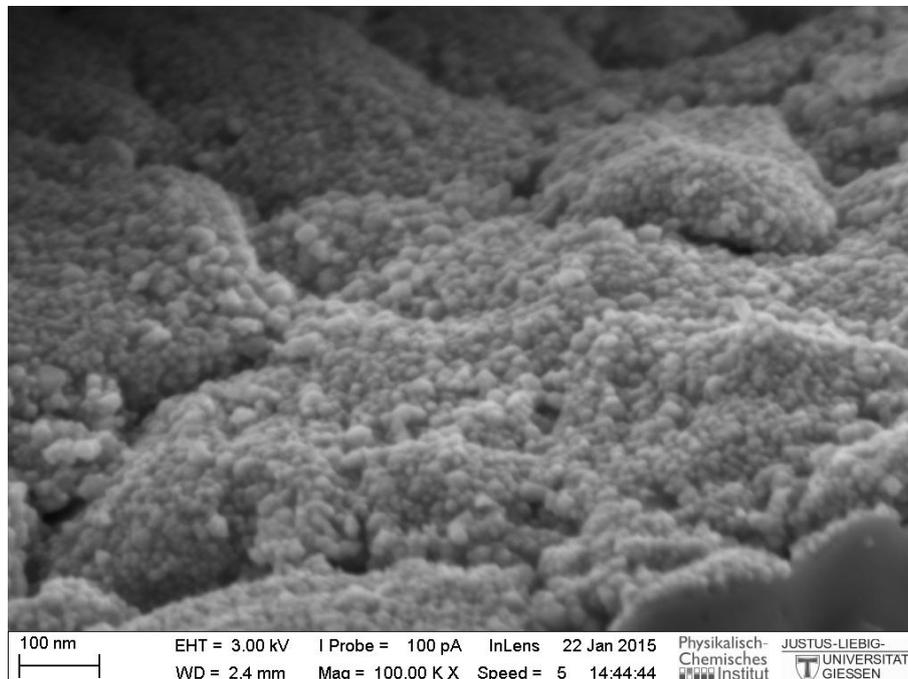


Abb. 61. HRSEM-Aufnahme von einem kaltgepresstem / langzeitgetemperten Pressling von BTST-10.

Diese Nanostrukturierung tritt bei heißgepresstem BTST-10 nicht mehr in diesem Ausmaße auf, da hier eine deutlich geringere Anzahl an kleinen Nanopartikeln zu finden ist (Abb. 62). Ein ähnliches Bild zeigt sich für den Pressling aus dem Kurzzeitsintern (Abb. A21). Möglicherweise wird diese Nanostrukturierung der Körneroberfläche durch die gleichzeitige Einwirkung von Hitze und Druck zerstört, wodurch diese Proben strukturell mehr mit dem mikrokristallinen Material gemeinsam haben als die kaltgepressten / langzeitgetemperten Proben.

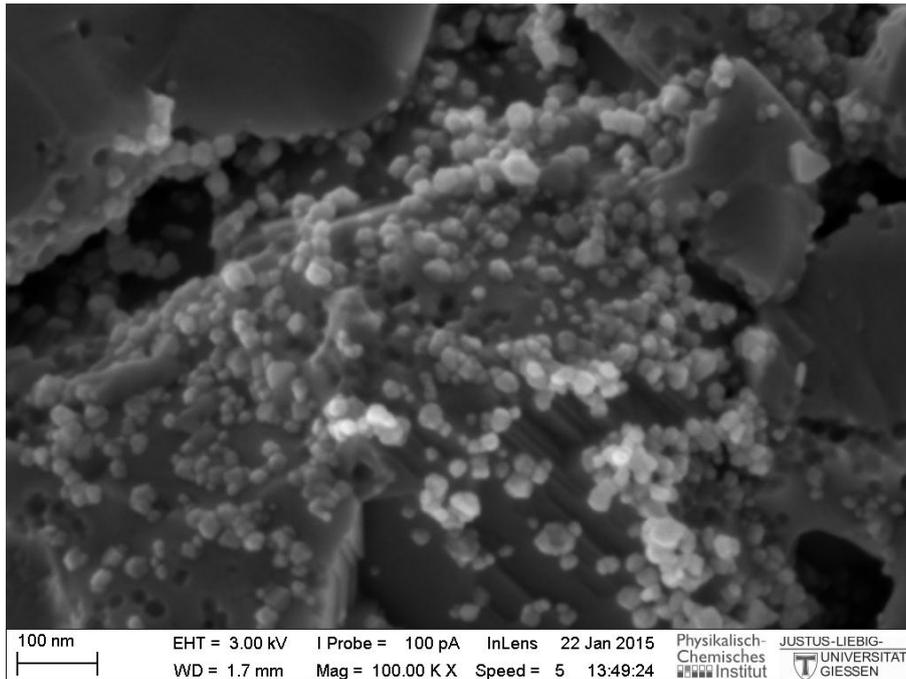


Abb. 62. HRSEM-Aufnahme von einem heißgepressten Pressling von BTST-10.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass zumindest ein Teil dieser feinkörnigen Oberflächenstruktur das Resultat von Sublimation und Rekondensation von Material an freien, ungesättigten Oberflächen durch eine niedrige lokale Dichte ist. Um mehr über die Mikrostrukturentwicklung durch Wärmebehandlung zu erfahren, sind ergänzende SEM-Schliffaufnahmen nötig.

6.3.3 Thermoelektrische Eigenschaften

Die im ersten Messzyklus zunächst weitgehend konstante und dann abrupt bei höheren Temperaturen einbrechende Wärmeleitfähigkeit nanostrukturierter quaternärer Zinntellurid-basierter Nanokomposite exklusiv für die Presslinge aus dem Heißpressen sowie dem Kurzzeitsintern entspricht einem höchst ungewöhnlichen Verlauf, was ausnahmslos sowohl für TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren (Abb. A22) und aus dem Co-Kugelmahlen (Abb. A23) wie auch für BTST-*m* (Abb. 63) beobachtet wurde.^[280,281] Alle Presslinge, die über Kaltpressen / Langzeittempern hergestellt wurden, zeigen dagegen, wie für das Materialsystem üblich, eine mit steigender Temperatur leicht sinkende Wärmeleitfähigkeit auf.

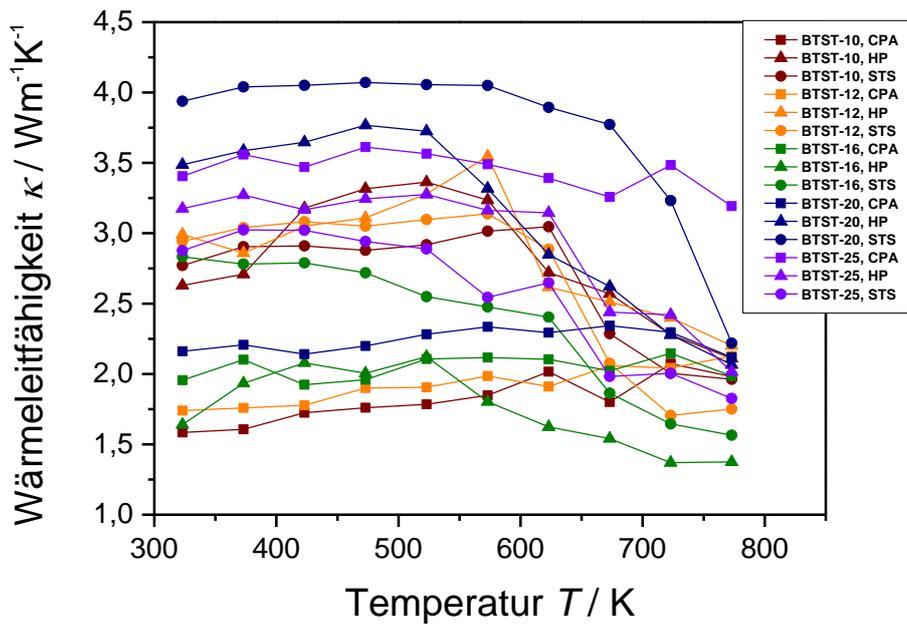


Abb. 63. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von BTST-*m*, erster Messzyklus.

Im zweiten Messzyklus der Wärmeleitfähigkeit verhalten sich dann alle Presslinge von mechanisch legiertem TAST-*m* (Abb. 64), co-kugelgemahlenem TAST-*m* (Abb. 65) sowie BTST-*m* (Abb. 66) in ihrer Tendenz gleich, wobei die Werte zum Teil deutlich niedriger liegen als zu Beginn des ersten Messzyklus.

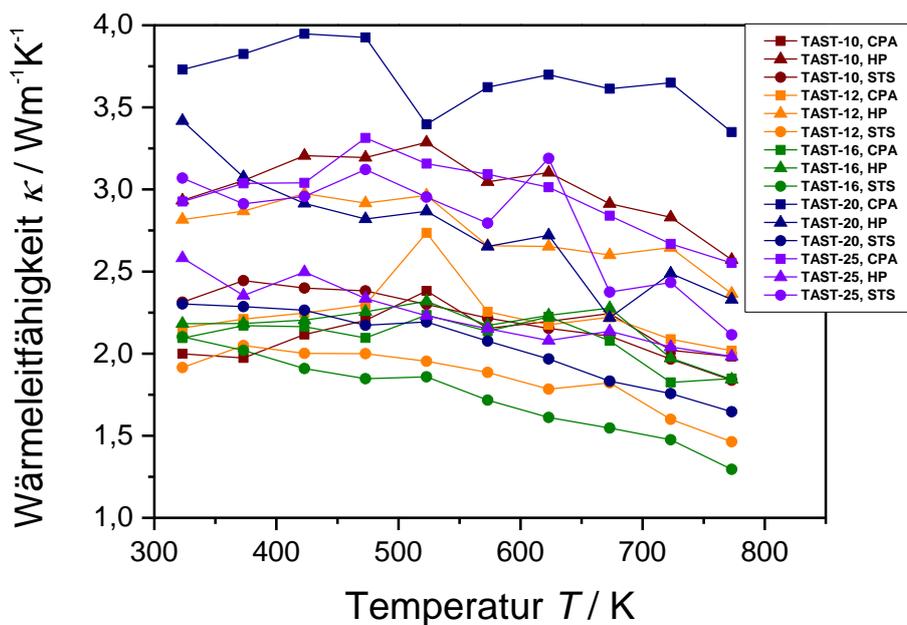


Abb. 64. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren, zweiter Messzyklus.

Bei hohen Temperaturen hingegen, nach dem Einbruch in der Wärmeleitfähigkeit, nähern sich die Kurven dann den Werten aus dem ersten Messzyklus an. Dass manche Messwerte selbst bei hohen Temperaturen im zweiten Messzyklus geringfügig niedriger liegen als im ersten Durchlauf ist zwischenzeitlichen Präparierungsschritten wie dem Zuschneiden der Presslinge für die Messungen der anderen thermoelektrischen Eigenschaften geschuldet.

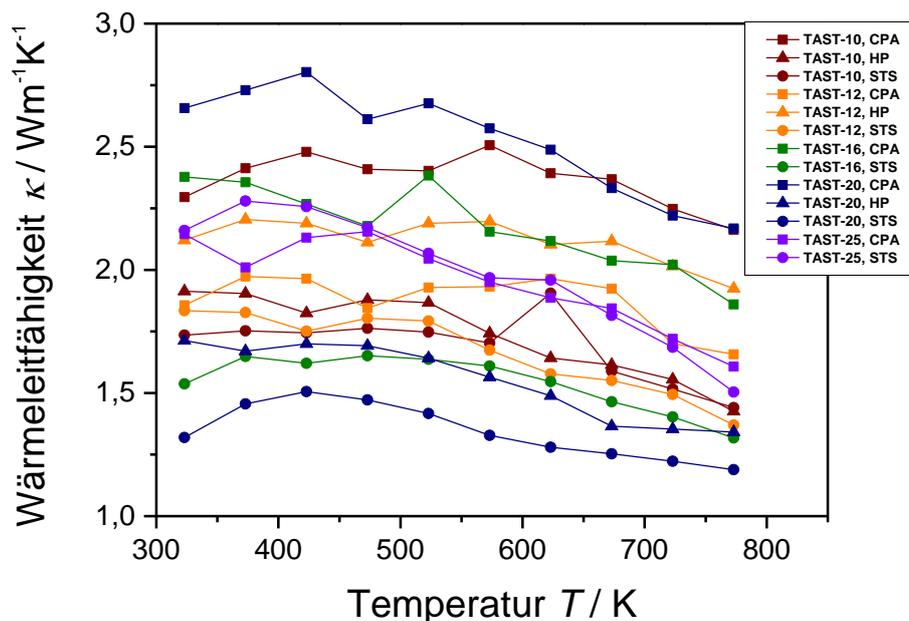


Abb. 65. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von TAST-*m* aus dem Co-Kugelmahlen, zweiter Messzyklus.

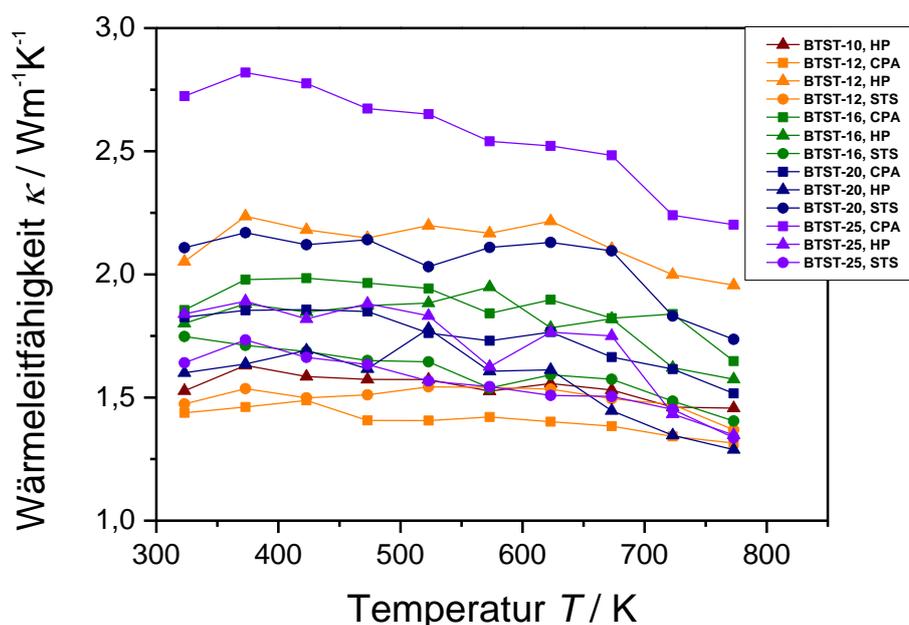


Abb. 66. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von BTST-*m*, zweiter Messzyklus.

Der Grund für die stark streuenden Werte im ersten Messzyklus muss in einer sich verändernden Mikrostruktur der Proben als Folge der thermisch angeregten Ausordnungsprozesse liegen, sodass nicht die absoluten Werte der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit, sondern vielmehr ihre zeitliche Entwicklung dargestellt ist. In Zusammenhang mit den gemachten Beobachtungen zur Mikrostruktur des Materials, für das in unkompaktiertem nanoskaligen Pulver von TAST-*m* keine solcher Verzerrungen gefunden wurden, in heißgepresstem BTST-*m* jedoch durchaus, kann geschlossen werden, dass während des ersten Temperaturimpulses nach der Herstellung der heißgepressten und kurzzeitgesinterten Presslinge die Ausscheidung der nanoskaligen Präzipitate als Folge einer temperaturaktivierten Diffusion stattfindet. Dies erklärt auch die im zweiten Messzyklus deutlich niedrigere Wärmeleitfähigkeit und die Tatsache, dass dieser Effekt bei den kaltgepressten / langzeitgetemperten Presslingen nicht auftritt, da diese durch die Temperaturbehandlung des Langzeittempers bereits konsolidiert sind. In nanoskaligen Pulvern relaxieren die immanenten Verspannungen der Gitterstruktur über die Korngröße. Dies geschieht jedoch nicht bei dem Schritt des Kurzzeittempers in loser Schüttung, da die Körner nicht dicht genug gepackt sind. Die Dauer von einer Stunde und die Temperatur von 773 K müssten im Hinblick auf die Messung der Wärmeleitfähigkeit dafür hingegen ausreichen. Im Falle der kaltgepressten / langzeitgetemperten Presslinge genügt offensichtlich bereits eine Temperatur von 573 K, da auch der Abfall der Kurven während des ersten Messzyklus in diesem Bereich beginnt. Nach der Kompaktierung benötigen die Proben schließlich den Vorgang der Entmischung als „energetisches Ventil“ zur strukturellen Konsolidierung. Als Möglichkeit, das Verändern der Probe durch diese Gitterrelaxation während der ersten Messung zu verhindern, bietet es sich an, eine thermische Nachbehandlung bei höheren Temperaturen an die Kompaktierung auch für die Presslinge aus dem Heißpressen und dem Kurzzeitsintern anzuschließen, ähnlich jener beim Kaltpressen. Alternativ kommt eine Anhebung der Temperatur während des Heißpressens und Sinterns in Frage. Als Auslöser dieses Relaxationsprozesses dienen möglicherweise Effekte der Gitterdynamik, die in kubisch kristallisierenden IV-VI-Verbindungen im mittleren Temperaturbereich auftreten.^[283] Schon geringe Symmetriebrechungen, die in solchen Kristallen als Konsequenz einer lokalen Fehlordnung vorkommen, können dafür sorgen, dass die Ausordnung solcher Nanostrukturen thermodynamisch begünstigt wird. Dies macht

die Gruppe der Chalkogenide so empfänglich für eine intrinsische Nanostrukturierung. Um die thermisch induzierten strukturellen Vorgänge in dem Material genauer zu verstehen, wären temperaturabhängige Beugungsexperimente an thermisch unbehandelten Presslingen mittels Synchrotron-Röntgenstrahlung nötig.

Ein Vergleich unter den konsolidierten Proben zeigt eine grobe Tendenz, dass ein höherer Legierungsgrad mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit einhergeht. Der Grund ist eine erhöhte Streuungsrate von Phononen am Gitter sowie ein – durch die niedrigere elektrische Leitfähigkeit – reduzierter elektronischer Anteil. Die Ausreißer einiger Messkurven können auf den Einfluss der individuellen Dichte der Presslinge zurückgeführt werden, die durch die unterschiedlichen Kompaktierungsmethoden um bis zu 10% schwanken (Tab. A6). Die Wärmeleitfähigkeit von BTST-*m* ist etwas niedriger im Verhältnis zu dem jeweils korrespondierenden TAST-*m* mit gleichem Anteil an Minoritätsphase, da Bismut schwerer als Antimon ist und daher eine stärkere Massenfluktuation hervorruft, was mit einer erhöhten Phononenstreuung einhergeht. Die kaltgepressten / langzeitgetemperten Presslinge weisen eine etwas niedrigere Wärmeleitfähigkeit auf als die heißgepressten und kurzzeitgesinterten. Dies liegt höchstwahrscheinlich an der noch stärker ausgeprägten Nanostrukturierung in dem Material, die als Folge ihrer Kompaktierung konserviert wurde. Da das Kaltpressen ohne Hitzeeinwirkung auskommt und das Langzeittempern deutlich unterhalb des Schmelzpunktes stattfand, konnten Sinterprozesse vollständig verhindert werden – im Gegensatz zum Heißpressen und Kurzzeitsintern, die der Wärmeleitfähigkeit im Volumenmaterial noch am nächsten kommen. Die Wärmeleitfähigkeit von nanostrukturiertem TAST-*m* deckt sich mit Literaturwerten von mechanisch legiertem und mittels Plasma-aktiviertem Sintern^[176] bzw. Funkenplasmasintern^[279] kompaktierten Material vergleichbarer Zusammensetzung. Auch wurden ähnliche relative Dichten von um die 90%^[176] bzw. 95,2%^[279] erreicht.

Nanostrukturiertes TAST-*m* weist eine, wie für Zinntellurid zu erwartende, relativ hohe elektrische Leitfähigkeit auf, wobei kein Unterschied zwischen Mechanischem Legieren (Abb. 67) und Co-Kugelmahlen (Abb. A24) ausgemacht werden kann.^[280]

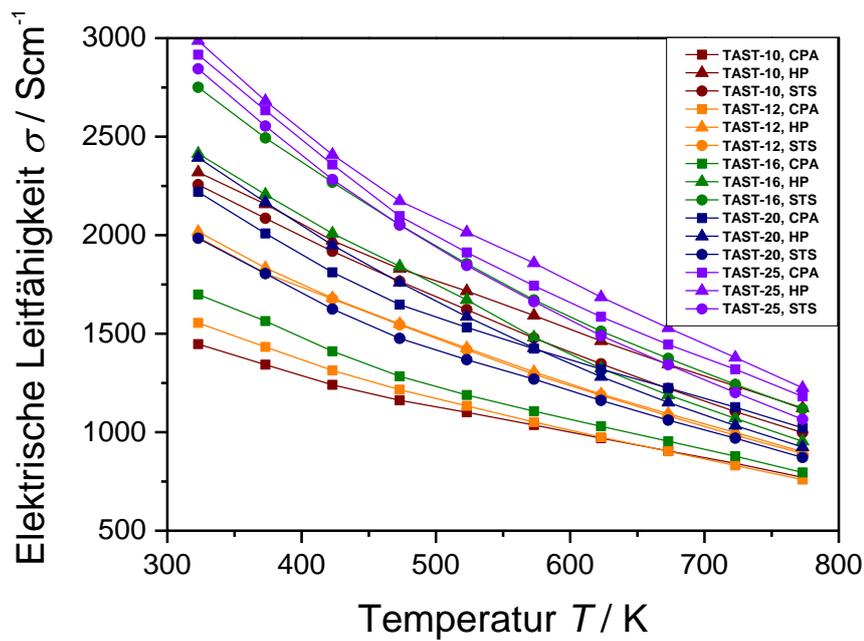


Abb. 67. Elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge von TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren.

Die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Anteil an Silber-Antimon-Tellurid ab. Sie sinkt näherungsweise linear mit steigender Temperatur, wofür als Auslöser bei niedrigeren Temperaturen zunächst die Umklappstreuung in Frage kommt. Mit steigenden Temperaturen kann dieser für Halbmetalle bzw. Metalle typische Verlauf auch der hohen Ladungsträgerkonzentration in Kombination mit dem verstärkten Auftreten von Wechselwirkungsphänomenen geschuldet sein, denn bei hohen Temperaturen nehmen die Ladungsträger mehr kinetische Energie auf und kollidieren häufiger miteinander. Außerdem sorgt die Anregung zusätzlicher Schwingungsmoden im Kristallgitter für eine Restriktion des Ladungstransports. Somit sorgen der Gitteranteil und der elektronische Anteil gleichermaßen für eine nahezu konstante Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Die elektrische Leitfähigkeit von nanostrukturiertem BTST-*m* ist der des Antimon-Analogons sehr ähnlich (Abb. 68).^[281]

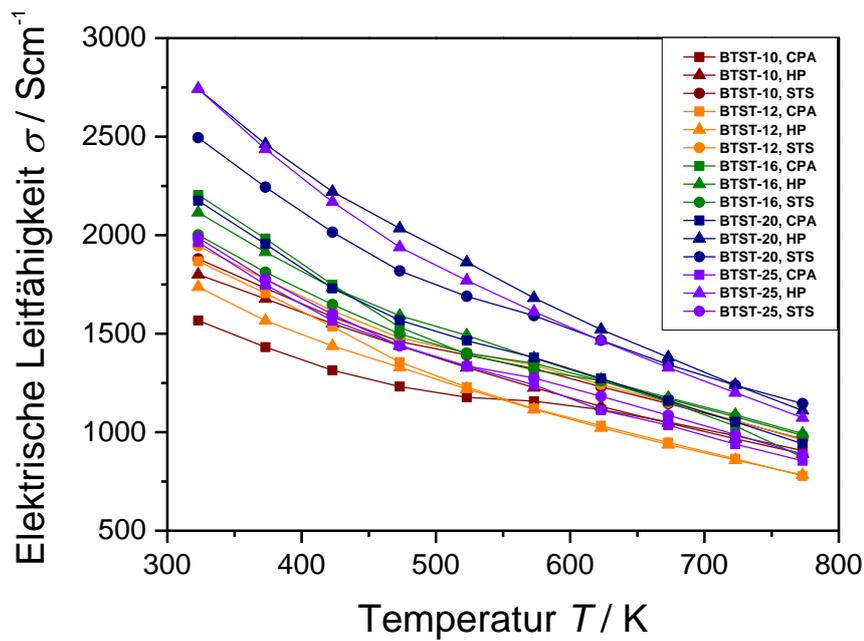


Abb. 68. Elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge von BTST-*m*.

Mit dem Ziel einer Senkung der hohen Leerstellenkonzentration zur weiteren Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten in Zinntellurid-basierten Nanokompositen wäre es ratsam, im System BTST-*m* das Verhältnis zwischen den beiden Kationen der Minoritätskomponente, Silber und Bismut, zu verändern. Möglicherweise würde, wenn mit einem Überschuss von Bismut als Donator gegendotiert wird, sich ein stabiles Gleichgewicht mit dem Akzeptor Silber bezüglich der Abweichung in der Stöchiometrie einstellen.

Einen erheblichen Einfluss in beiden Systemen hat die Kompaktierungsmethode. Für heißgepresste und kurzzeitgesinterte Proben gleicher Zusammensetzung wurde eine teils deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit gemessen als für kaltgepresste / langzeitgetemperte Presslinge. Der Grund hierfür kann erneut in der sich unterscheidenden Mikrostruktur gefunden werden. Die stärker vorhandene oberflächliche Nanostrukturierung der Körner lässt keinen effizienten Transport der Ladungsträger zu und streut sie stattdessen stärker. Der Schlenker im Verlauf einiger weniger Messkurven beider Materialsysteme könnte durch noch nicht vollständig abgeklungene Relaxationsprozesse oder, da er unabhängig von der Kompaktierungsmethode auftritt, durch die beiden sich überlappenden Valenzbänder in Zinntellurid hervorgerufen worden sein.

Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit nimmt der Seebeck-Koeffizient linear mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum bei 723 K zu, sowohl für TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren (Abb. 69) und dem Co-Kugelmahlen (Abb. A25) als auch für das Bismut-Analogon (Abb. 70).^[280,281] Unabhängig von der Minoritätskomponente handelt es sich um einen *p*-Leiter, wie es in Zinntellurid strukturbedingt zu erwarten ist. Ebenfalls gegenläufig zur elektrischen Leitfähigkeit wurden im Allgemeinen die höchsten Seebeck-Koeffizienten bei Proben mit höherem Anteil an Minoritätskomponente gemessen. Ein Vergleich der Kompaktierungsmethoden bei Proben mit vergleichbarem Anteil an Minoritätskomponente zeigt außerdem, dass das Kaltpressen / Langzeittempern zu einem deutlich niedrigeren Seebeck-Koeffizienten führt. Auch hier scheint die Mikrostruktur der Schlüssel zu sein.

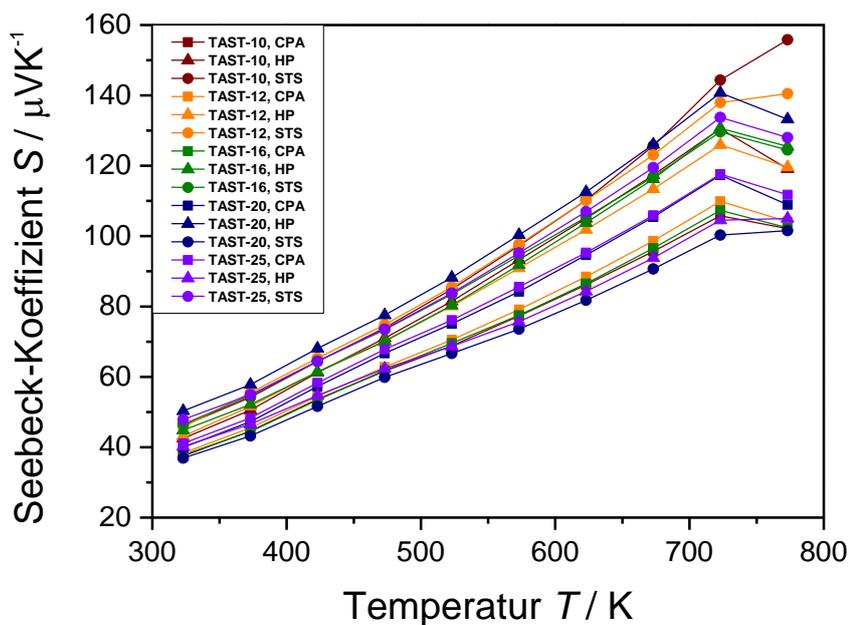


Abb. 69. Seebeck-Koeffizienten der Presslinge von TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren.

Der Einbruch des Seebeck-Koeffizienten bei 723 K kann entweder mit einer reversiblen Phasenumwandlung oder einem Messfehler erklärt werden. Zwar findet in den Materialsystemen dieses Typs in diesem Temperaturbereich auch ein Wechsel des Leitungsmechanismus von extrinsischer zu bipolarer Leitung statt, der sich mit zunehmendem Anteil an Minoritätskomponente zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, jedoch äußert sich dieser in einem sanfteren Übergang generell über einen größeren Temperaturbereich mit einem weniger abrupten Knick in den

Messkurven.^[272,274-277] Ein bipolarer Effekt kann ausgeschlossen werden, da dieser auch in der Wärmeleitfähigkeit und elektrischen Leitfähigkeit zu sehen wäre, was jedoch nicht beobachtet wurde. Unter Umständen überlagern sich hier auch mehrere dieser Effekte, die die Auswirkung auf die Messung verstärken.

Der Seebeck-Koeffizient von nanostrukturiertem BTST-*m* ist gegenüber dem des jeweils korrespondierenden Antimon-Analogons leicht erhöht, da Bismut effizienter dazu in der Lage ist, die starke intrinsische Fehlordnung in Zinntellurid zu relaxieren und somit den deutlichen Überschuss an Löchern zumindest teilweise zu neutralisieren.^[277]

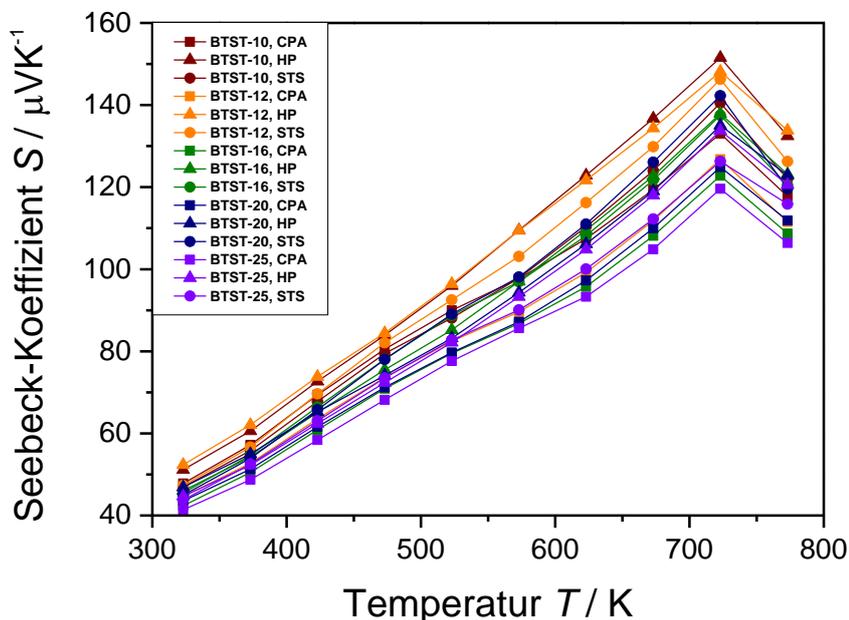


Abb. 70. Seebeck-Koeffizienten der Presslinge von BTST-*m*.

Da alle Presslinge zum Zeitpunkt der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten bereits durch die thermische Behandlung strukturell konsolidiert sind, haben die Relaxationseffekte, die bei der ersten Messung der Wärmeleitfähigkeit auftraten, auf diese Messungen keine Auswirkungen mehr. Zudem wurde durch Wiederholungsmessungen die Reproduzierbarkeit bestätigt. Um dennoch den Einfluss der Ausordnung der Nanostruktur auf diese Messungen zu verstehen, müssten mehrere identische Proben hergestellt und in mehreren Messzyklen untersucht werden.

Die Leistungsfaktoren, die für mechanisch legiertes TAST-*m* (Abb. A26), co-kugelmehlenes TAST-*m* (Abb. A27) sowie BTST-*m* (Abb. A28) berechnet

wurden, sind für die Presslinge aus dem Heißpressen und Kurzzeitsintern mit bis zu $S^2 \cdot \sigma = 25 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ für einige Proben relativ hoch, was bei einem Einsatz dieser Materialien in ein Modul eine hohe elektrische Ausgangsleistung verspricht und Zinntellurid-basierte Nanokomposite für den Einsatz in einem Thermoelektrischen Generator empfiehlt. Die kaltgepressten / langzeitgetemperten Presslinge liegen dagegen mit ihren Leistungsfaktoren deutlich darunter, bedingt durch eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit in Kombination mit einem niedrigeren Seebeck-Koeffizienten. Bezüglich der Effizienz auf Basis der Wärmeleitfähigkeit aus dem ersten Messzyklus wurden für einige wenige Presslinge von TAST-*m*, sowohl aus dem Mechanischen Legieren (Abb. A29) als auch aus dem Co-Kugelmahlen (Abb. A30), *ZT*-Werte von bis zu 0,7 bzw. 0,9 bei 723 K bzw. 773 K erreicht.^[280] Die Steigerung der Effizienz gilt vor allem für jene Zusammensetzungen mit höherem Anteil an Silber-Antimon-Tellurid, da der Zusatz dieser Komponente die Wärmeleitfähigkeit senkt und zusätzlich den Seebeck-Koeffizienten erhöht, lediglich die elektrische Leitfähigkeit nimmt ab. Für das Bismut-Analogon wurden durch Nutzung der Wärmeleitfähigkeit aus dem ersten Messzyklus ein *ZT*-Wert von bis zu 1,1 bei 723 K erzielt (Abb. A31).^[281] Da die Wärmeleitfähigkeit der nicht konsolidierten Proben auch bei hohen Temperaturen auf Grund der dynamischen strukturellen Prozesse jedoch nur bedingt aussagekräftig ist, wurden auch die Gütezahlen auf Grundlage der Wärmeleitfähigkeit aus dem zweiten Messzyklus berechnet. Hier zeigt sich durch den nahezu linearen Abfall der Wärmeleitfähigkeit nun auch ein gleichmäßigerer Anstieg der Effizienz in Abhängigkeit der Temperatur. Dies ist im Hinblick auf eine Anwendung des Materials bedeutsam, da in Kombination mit einem korrespondierenden *n*-leitenden Schenkel der durchschnittliche *ZT*-Wert bei der mittleren Betriebstemperatur ZT_m entscheidend ist und die Effizienz des gesamten Moduls bestimmt (Gl. 8 + 9). Die Effizienz wurde im Rahmen dieser Wiederholungsmessungen noch etwas gesteigert, für mechanisch legiertes TAST-*m* auf einen *ZT*-Wert von bis zu 1,0 bei 773 K (Abb. 71) und für co-kugelmahlenes TAST-*m* auf bis zu 1,2 bei 723 K (Abb. 72). Letzteres gilt ebenso für BTST-*m* (Abb. 73).

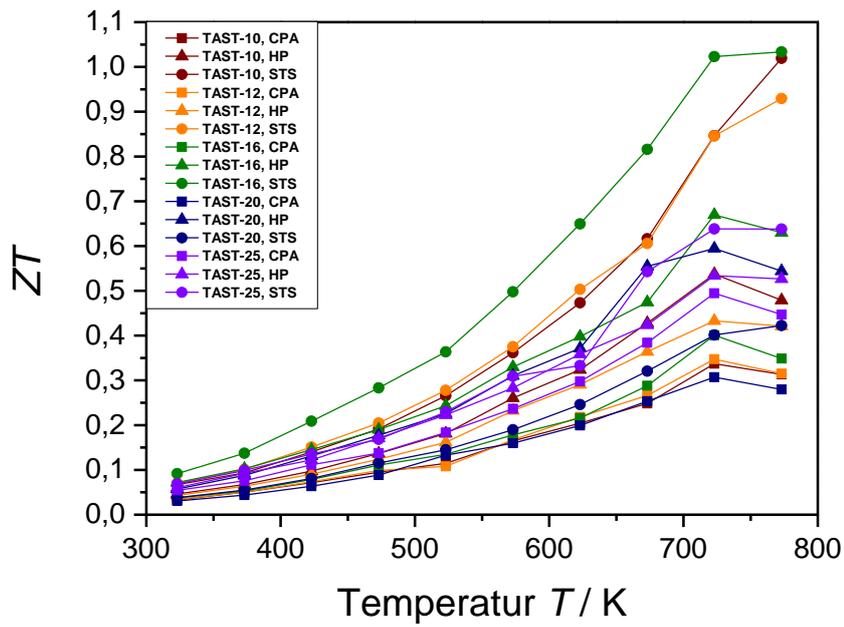


Abb. 71. Gütezahlen der Presslinge von TAST- m aus dem Mechanischen Legieren, berechnet mit der Wärmeleitfähigkeit aus dem zweiten Messzyklus.

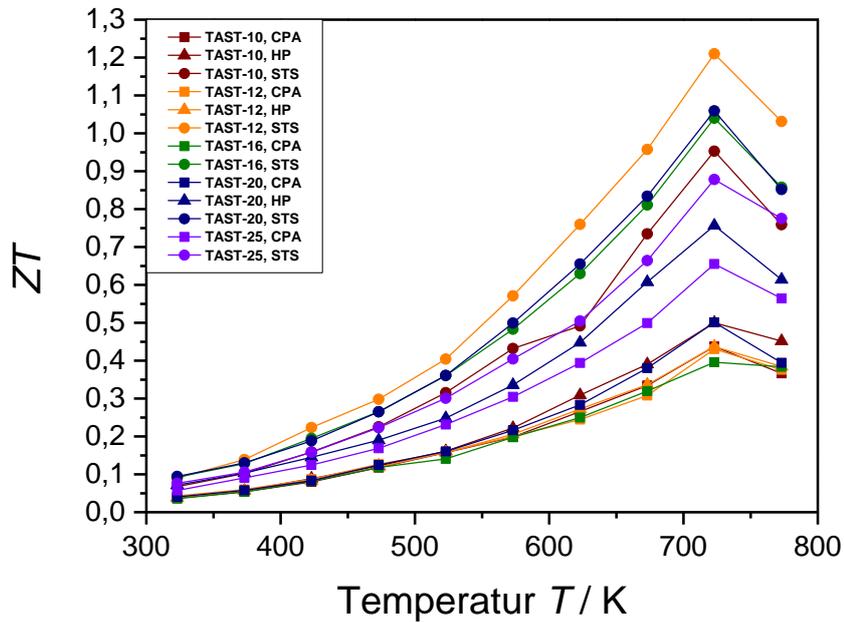
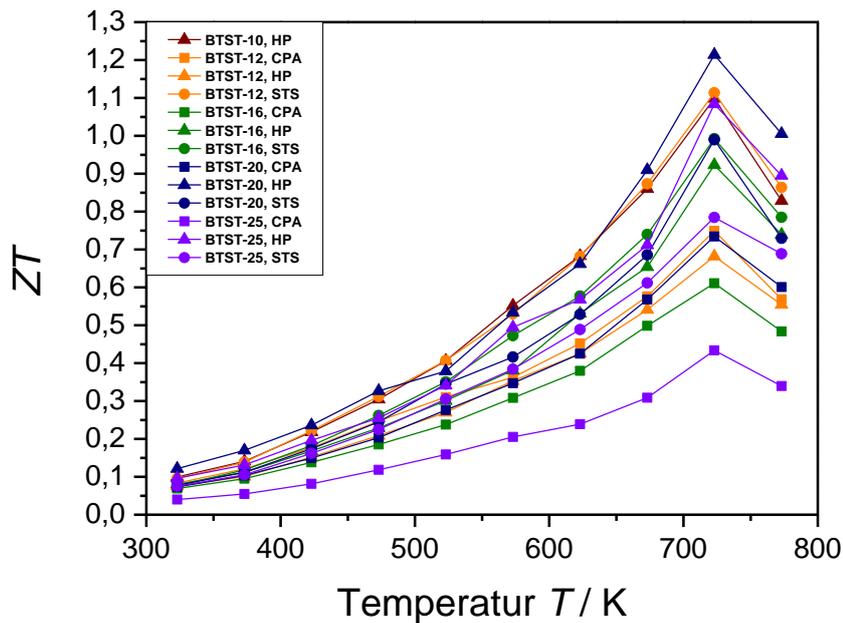


Abb. 72. Gütezahlen der Presslinge von TAST- m aus dem Co-Kugelmahlen, berechnet mit der Wärmeleitfähigkeit aus dem zweiten Messzyklus.



**Abb. 73. Gütezahlen der Presslinge von BTST-*m*,
berechnet mit der Wärmeleitfähigkeit aus dem zweiten Messzyklus.**

Die ermittelten ZT -Werte stellen eine geringfügige Erhöhung gegenüber dem mikrokristallinen Material dar, sowohl für TAST- m ^[274-276] als auch BTST- m ^[277]. Die einzelnen thermoelektrischen Eigenschaften konnten im direkten Vergleich mit vorangegangenen, aktuellen Arbeiten an mechanisch legiertem und anschließend mittels ähnlicher Sintermethoden kompaktierten TAST- m ^[176,278,279] im Rahmen der Fehlertoleranz reproduziert werden.

Zwar wurden Einflüsse der Nanostrukturierung auf die einzelnen thermoelektrischen Parameter festgestellt, der überschaubare Effekt der Effizienzsteigerung kann jedoch – zumindest zu gewissen Teilen – auch der Restporosität im Vergleich zu einer erstarrten, kompakten Schmelze zugeschrieben werden, was eine weitere Reduktion in der Wärmeleitfähigkeit und damit eine zusätzliche Erhöhung der Effizienz hervorruft. Die für Zinntellurid relativ hohen Gütezahlen wurden ausnahmslos bei den heißgepressten und kurzzeitgesinterten Presslingen erzielt. Jene Proben gleicher Zusammensetzung aus dem Kaltpressen / Langzeittempern erreichen als Konsequenz des deutlich niedrigeren Leistungsfaktors lediglich etwa die Hälfte des ZT -Wertes. Eine vergleichende Betrachtung der Kompaktierungsmethoden legt nahe, dass Kaltpressen / Langzeittempern für thermoelektrische Materialien auf Basis von Zinntellurid gänzlich ungeeignet ist, da deren thermoelektrischen Eigenschaften

durch partiell auftretende Störungen in der Mikrostruktur, insbesondere an den Grenzflächen der Körner, schwerer zu kontrollieren sind. Vor allem die Mobilität der Ladungsträger wird dadurch stark beeinträchtigt. Da deren Konzentration für einen Halbleiter sehr hoch ist, was unter anderen durch den hohen elektronischen Anteil an der Wärmeleitfähigkeit deutlich wird, hat die Mikrostruktur als Resultat der Kompaktierung einen erheblichen Einfluss auf die Effizienz des Materials.

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kugelmahlsynthesen nanokompositische Pulver auf der Basis von Bleitellurid und Zinntellurid dargestellt. Diese wurden mittels Press- und Sinter Techniken zu Kompaktmaterialien verarbeitet, um die thermoelektrischen Parameter messen und zu den strukturellen Eigenschaften in Bezug zu setzen.

Im ternären System Blei-Bismut-Tellur wurden bei der Zugabe von Bismut und BiTe zu Bleitellurid ein nicht-monotoner Verlauf der Gitterkonstanten und eine inhomogene Verteilung des Bismuts in der Matrix festgestellt. Ab einem Gehalt von etwa 5 mol-% Bismut steigt die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft an und die Verbindungen gehen von einem halbleitenden in einen metallisch-leitenden Zustand über. Dies kann mit der Ausprägung von Perkolations-effekten assoziiert werden, die bereits im mikrokristallinen Material gefunden wurden. Mit Bismuttellurid variieren die strukturellen wie auch thermoelektrischen Parameter in Abhängigkeit vom Legierungsgrad dagegen linear. Wenn sich das Verhältnis zwischen Kationen und Anionen ändert, kommt es zu einer homogenen Verteilung des Bismuts. Die Messungen des Seebeck-Koeffizienten sowie der elektrischen Leitfähigkeit decken einen großen Temperaturbereich ab und wurden mit verschiedenen Instrumenten durchgeführt, wodurch Verlässlichkeit und Reproduzierbarkeit der Messwerte bewiesen werden konnten.

In dem quaternären Materialsystem Blei-Antimon-Silber-Tellur (Lead-Antimon-Silver-Tellurium, LAST-*m*), das ein sehr effizientes thermoelektrisches mikrokristallines Material ist, bildet sich auf Grund der Nanostrukturierung mittels Top-Down-Methode eine makroskopische Ausordnung der Minoritätsphase Silber-Antimon-Tellurid. Die elektrische Leitfähigkeit wird drastisch herabgesetzt. In diesem Phasengemisch können die thermoelektrischen Eigenschaften nicht kontrolliert eingestellt werden. Somit eignet sich stöchiometrisches LAST-*m*, das über diesen Syntheseweg hergestellt wurde, nicht als thermoelektrisches Material.

In dem verwandten Materialsystem Bismut-Blei-Silber-Tellur (Bismuth-Lead-Silver-Tellurium, BLST-*m*), das hier erstmals über Mechanisches Legieren synthetisiert wurde, verändern sich die thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Minoritätskomponente Silber-Bismut-Tellurid dagegen systematisch. Im Vergleich zum mikrokristallinen Material, das im Gegensatz zum nanostrukturierten Material

bereits untersucht wurde, ist die Wärmeleitfähigkeit deutlich reduziert, da die Einführung zusätzlicher Korngrenzen durch die Nanostrukturierung eine erhöhte Phononenstreuung hervorruft. Diese ist auch eine Folge der kohärent in die Bleitellurid-Matrix eingewachsenen nanoskaligen Präzipitate der Minoritätsphase. Die Nanostrukturierung auf verschiedenen Längenskalen drückt sich in Mobilitätseffekten aus, denn auch die Ladungsträger werden gestreut und ihre Mobilität einschränkt. Dies resultiert in einer erheblich niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit, auch bedingt durch eine niedrigere Ladungsträgerkonzentration, was jedoch zu einem erhöhten Seebeck-Koeffizienten führt. Die entdeckten Effekte lassen weiterführende Studien zur Korrelation zwischen Mikrostruktur und Funktion in diesem speziellen Material lohnenswert erscheinen.

Des Weiteren gelang es, die Entwicklung Zinntellurid-basierter Systeme als lohnenswerte Ersatzmaterialien zu bleihaltigen Thermoelektrika voranzutreiben. Durch Nanostrukturieren und Legieren von Zinntellurid mit Silber-Antimon-Tellurid (Tin-Antimony-Silver-Tellurium, TAST-*m*) bzw. Silber-Bismut-Tellurid (Bismuth-Tin-Silver-Tellurium, BTST-*m*) konnte die thermoelektrische Effizienz im Vergleich zu Zinntellurid um eine ganze Größenordnung gesteigert werden. Während das erst genannte System bereits im Zentrum intensiver Forschung stand, sind zu Letzterem bislang nur die thermoelektrischen Eigenschaften des mikrokristallinen Materials bekannt gewesen. Strukturell bilden die beiden quaternären Systeme jeweils eine pseudo-binäre Mischkristallreihe. Analog zu verwandten Systemen, die auf Bleitellurid- und Zinntellurid basieren, wurden auch in kugelmahlenem TAST-*m* und BTST-*m* nanoskalige Verzerrungen beobachtet, die durch die jeweilige Minoritätsphase hervorgefunden werden und für die niedrige Wärmeleitfähigkeit verantwortlich sind. Diese Nanostrukturen bilden sich in Zinntellurid erst nach der Kompaktierung der nanoskaligen Pulver im Rahmen der ersten Temperaturbehandlung aus.

Die auf diese Materialien angewandte Top-Down-Methode des Mechanischen Legierens polykristalliner Elementpulver kombiniert deren intrinsische Nanostrukturierung mit der Einführung zusätzlicher Defekte, was die Wärmeleitfähigkeit deutlich reduziert. Mit der Methode des Co-Kugelmahlens wurde eine Alternative eingeführt, mit der sich gleichermaßen nanostrukturierte Kompositmaterialien herstellen lassen. Es konnte gezeigt werden, dass sich die

Produkte im Vergleich zum konventionellen Mechanischen Legieren weder in ihren strukturellen noch in ihren thermoelektrischen Eigenschaften unterscheiden.

Bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften ist hingegen der Einfluss der Kompaktierungsmethode entscheidend, wozu systematische Untersuchungen durchgeführt wurden. Kaltpressen in Kombination mit einem Langzeittemper-Schritt ist lediglich für Bleitelluride geeignet, jedoch nicht für Zinntelluride, da Letztere sensitiver auf mikrostrukturelle Veränderungen als Resultat der Präparationsbedingungen reagieren. Stattdessen kann in allen Fällen Heißpressen als konkurrenzfähig zu Kurzzeitsintern angesehen werden, zudem ist es gegenüber den häufig angewandten Sintertechniken weniger energieintensiv. Die teilweise starke Prozessabhängigkeit jedes einzelnen Parameters eröffnet neue Wege eines allgemeinen Ansatzes zur Optimierung nanostrukturierter thermoelektrischer Materialien. Es nährt auch die Hoffnung, durch Auswahl geeigneter Dotanden weitere effektive Zinntellurid-basierte Materialien zu finden, um aus ihnen schließlich p -leitende Schenkel für Testmodule zu bauen. Zu diesem Zweck muss allerdings der Einfluss der Kompaktierungsmethode noch genauer verstanden werden.

8 SUMMARY AND OUTLOOK

Within the scope of this work, nanocompositic powders on the basis of lead telluride and tin telluride were produced using ball-milling syntheses. These powders were processed to compact materials using pressing and sintering techniques in order to measure the thermoelectric parameters which need to be correlated the structural properties.

In the ternary system lead-bismuth-tellurium a non-monotonic trend in the lattice constants and an inhomogeneous distribution of bismuth in the matrix were found for lead telluride added with bismuth and BiTe. Starting at an amount of about 5 at.-% of bismuth the electrical conductivity of the compounds rises rapidly and a transition from a semiconducting to a metallic conducting behavior is observed. This can be associated with the formation of percolation effects which have been already found in the bulk material. In contrast, with bismuth telluride the structural as well as the thermoelectric parameters vary linearly in dependence of the alloying rate. When the ratio between cations and anions changes a homogeneous distribution of bismuth atoms occurs. The measurements of the Seebeck coefficient as well as the electrical conductivity cover a broad temperature range and were performed using different instruments whereby reliability and reproducibility of the values could be proven.

In the quaternary material system lead-antimony-silver-tellurium (LAST-*m*) which is a very efficient thermoelectric bulk material a macroscopic precipitation of the minority phase forms when it is nanostructured by a top-down method. The electrical conductivity is being reduced drastically. In this phase mixture the thermoelectric properties cannot be adjusted in a controlled manner. Thus, stoichiometric LAST-*m* which was manufactured via this synthesis route is not suitable as thermoelectric material.

Contrastingly, in the related material system bismuth-lead-silver-tellurium (BLST-*m*) which was synthesized here via mechanical alloying for the first time the thermoelectric properties change systematically in dependence of the minority component silver-bismuth-telluride. In comparison to the bulk material which was already studied the thermal conductivity is significantly reduced because the insertion of additional grain boundaries by nanostructuring causes an increased rate of phonon scattering. This is also a result of nanoscale precipitations of the minority

phase coherently ingrown in the lead telluride matrix. Nanostructuring on different length scales is expressed in mobility effects because the charge carriers are also scattered and their mobility is being reduced. This results in a substantially lower electrical conductivity, also caused by a lower carrier concentration which, however, leads to an increased Seebeck coefficient. These discovered effects encourage further studies on the correlation between microstructure and function of this particular material.

Furthermore, we succeeded developing tin telluride-based systems as hopeful substitute materials to lead-containing thermoelectrics. By nanostructuring and alloying of tin telluride with silver antimony telluride (tin-antimony-silver-tellurium, TAST-*m*) and silver bismuth telluride (bismuth-tin-silver-tellurium, BTST-*m*), respectively, the thermoelectric efficiency could be increased by about one order of magnitude in comparison to tin telluride. While the first mentioned system has already been in the focus of research, only the thermoelectric properties of the bulk material of the latter have been known so far. Structurally, each of these quaternary systems forms a pseudo-binary solid solution. Analogously to related systems based on lead telluride and tin telluride, in ball-milled TAST-*m* and BTST-*m* nanoscale distortions caused by the respective minority phase were also observed and held responsible for the low thermal conductivity. Those nanostructures do initially form in tin telluride during the first thermal treatment after the compacting of the nanoscale powders.

The top-down method of mechanical alloying of polycrystalline elemental powders applied on these materials combines their intrinsic nanostructuring with the insertion of additional defects reducing the thermal conductivity significantly. Using the method of co-ball-milling an alternative was established for manufacturing of equally nanostructured composite materials. It could be proven that the products do not differ from those of conventional mechanical alloying, neither in their structural nor in their thermoelectric properties.

On the other hand, regarding their thermoelectric properties the influence of the compacting method is crucial for the kind of systematic investigations that were performed. Cold pressing combined with a long term annealing step is only suitable for lead tellurides, but not for tin tellurides since the latter react more sensitively on microstructural changes as result of the preparation conditions. Instead, in all cases hot pressing can be considered competitive to short term sintering, moreover it is less

energy-intensive compared to the commonly applied sintering techniques. The partly strong process dependency of each single parameter offers new ways of a general approach for optimization of nanostructured thermoelectric materials. It nurtures the hope to find further effective tin telluride-based materials by selection of appropriate dopants to finally construct *p*-type legs for test modules from these materials. For this purpose, however, the influence of the compacting method needs to be understood in more detail.

9 CHEMIKALIENVERZEICHNIS

Chemikalie, Form	Reinheit / %	Maximale Korngröße / μm	Hersteller
Antimon, Pulver	99,5	44	ChemPur
Bismut, Pulver	99,5	74	Roth
Blei, Pulver	99,9	74	Alfa Aesar
Silber, Pulver	99,999	787	Alfa Aesar
Tellur, Pulver	99,999	250 – 1000	Alfa Aesar
Zinn, Pulver	99,85	149	Alfa Aesar

10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] (a) J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Phys. J.* **2007**, 6 (5), 35 – 41.
(b) S. Schlecht, H. Böttner, *Nachr. Chem.* **2008**, 56 (2), 136 – 139.
- [2] C. B. Vining, *Nat. Mater.* **2009**, 8 (2), 83 – 85.
- [3] T. J. Seebeck, *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin* **1822**, 265 – 373.
- [4] J. C. A. Peltier, *Ann. Chem.* **1834**, 56, 371 – 387.
- [5] (a) W. Thomson, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1851**, 3, 48 – 52; **1854**, 3, 255 – 256.
(b) W. Thomson, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1851**, 20, 261 – 268; 289 – 298; 475 – 482; **1854**, 21, 123 – 171.
- [6] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch Limited, London, **1957**.
- [7] D. M. Rowe, *Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, **1995**.
- [8] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [9] G. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, Berlin, **2001**.
- [10] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, **2009**.
- [11] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, 7 (2), 105 – 114.
- [12] E. Altenkirch, *Phys. Z.* **1909**, 10 (16), 560 – 568; **1911**, 12, 920 – 924.
- [13] G. J. Snyder, T. S. Ursell, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91 (14), 148301-1 – 148301-4.
- [14] Y.-C. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, Z.-F. Ren, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20 (3), 357 – 376.
- [15] A. Shakouri, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, 41, 399 – 431.
- [16] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou, *NPG Asia Mater.* **2010**, 2 (4), 152 – 158.
- [17] G. Wiedemann, R. Franz, *Ann. Phys.* **1853**, 165 (8), 497 – 531.
- [18] (a) L. Lorenz, *Ann. Phys.* **1872**, 223 (11), 429 – 452.
(b) L. Lorenz, *Ann. Phys.* **1881**, 249 (7), 422 – 447; (8), 582 – 606.
- [19] P. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, 306 (3), 566 – 613; 308 (11), 369 – 402.

- [20] (a) A. Sommerfeld, *Naturwissenschaften* **1927**, 15 (41), 825 – 832; **1928**, 16 (21), 374 – 381.
(b) A. Sommerfeld, *Z. Phys.* **1928**, 47, 1 – 32; 43 – 60.
- [21] G. S. Kumar, G. Prasad, R. O. Pohl, *J. Mater. Sci.* **1993**, 28 (16), 4261 – 4272.
- [22] M. Orihashi, Y. Noda, H. T. Kaibe, I. A. Nishida, *Mater. Trans., JIM* **1998**, 39 (6), 672 – 678.
- [23] E. Flage-Larsen, Ø. Prytz, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99 (20), 202108-1 – 202108-3.
- [24] H.-S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G. J. Snyder, *APL Mater.* **2015**, 3 (4), 041506-1 – 041506-5.
- [25] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z.-F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2 (5), 466 – 479.
- [26] J. W. Sharp, S. J. Poon, H. J. Goldsmid, *Phys. Status Solidi A* **2001**, 187 (2), 507 – 516.
- [27] J. R. Sootsman, H.-J. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, C.-I Wu, T. P. Hogan, T. Caillat, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2008**, 120 (45), 8746 – 8750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (45), 8618 – 8622.
- [28] S. V. Airapetyants, M. N. Vinogradova, I. N. Dubrovskaya, N. V. Kolomoets, I. M. Rudnik, *Sov. Phys. – Sol. State* **1966**, 8 (5), 1069 – 1072.
- [29] J. Androulakis, I. Todorov, D.-Y. Chung, S. Ballikaya, G. Wang, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2010**, 82 (11), 115209-1 – 115209-8.
- [30] E. S. Toberer, L. L. Baranowski, C. Dames, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2012**, 42, 179 – 209.
- [31] D. P. Spitzer, *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, 31 (1), 19 – 40.
- [32] Y.-Z. Pei, H. Wang, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2012**, 24 (46), 6125 – 6135.
- [33] Y. I. Ravich, B. A. Efimova, V. I. Tamarchenko, *Phys. Status Solidi B* **1971**, 43 (1), 11 – 33; (2), 453 – 469.
- [34] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2010**, 22 (36), 3970 – 3980.
- [35] J. Bardeen, W. Shockley, *Phys. Rev.* **1950**, 80 (1), 72 – 80.
- [36] Y. I. Ravich, B. A. Efimova, I. A. Smirnov, *Semiconducting Lead Chalcogenides*, Plenum Press, New York, **1970**.

- [37] J. P. Heremans, V. Jovovich, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science* **2008**, 321 (5888), 554 – 557.
- [38] Y.-Z. Pei, A. D. LaLonde, S. Iwanaga, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (9), 2085 – 2089.
- [39] Y.-Z. Pei, A. D. LaLonde, H. Wang, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (7), 7963 – 7969.
- [40] (a) Y.-Z. Pei, X. Shi, A. D. LaLonde, H. Wang, L.-D. Chen, G. J. Snyder, *Nature* **2011**, 473 (7345), 66 – 69.
(b) H. Wang, A. D. LaLonde, Y.-Z. Pei, G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23 (12), 1586 – 1596.
- [41] Q. Zhang, F. Cao, W. Lu, K. Lukas, B. Yu, S. Chen, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, Z.-F. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (24), 10031 – 10038.
- [42] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47 (19), 12727 – 12731; (24), 16631 – 16634.
- [43] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M.-Y. Tang, R.-G. Yang, H.-Y. Lee, Z.-F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.* **2007**, 19 (8), 1043 – 1053.
- [44] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, D. T. Morelli, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8 (7), 471 – 473.
- [45] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, 413 (6856), 597 – 602.
- [46] (a) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, 297 (5590), 2229 – 2232.
(b) T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. LaForge, G. W. Turner, *J. Electron. Mater.* **2005**, 34 (5), L19 – L22.
- [47] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y.-C. Lan, A. J. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.-Y. Chen, J.-M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z.-F. Ren, *Science* **2008**, 320 (5876), 634 – 638.
- [48] S.-I. Kim, K.-H. Lee, H.-A. Mun, H.-S. Kim, S.-W. Hwang, J.-W. Roh, D.-J. Yang, W.-H. Shin, X.-S. Li, Y.-H. Lee, G. J. Snyder, S.-W. Kim, *Science* **2015**, 348 (6230), 109 – 114.
- [49] (a) D.-Y. Chung, T. P. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Science* **2000**, 287 (5455), 1024 – 1027.

- (b) D.-Y. Chung, T. P. Hogan, M. Rocci-Lane, P. Brazis, J. R. Ireland, C. R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (20), 6414 – 6428.
- [50] B. Wölfing, C. Kloc, J. Teubner, E. Bucher, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86* (19), 4350 – 4353.
- [51] K.-F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. P. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303* (5659), 818 – 821.
- [52] E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (25), 9177 – 9190.
- [53] (a) J. R. Sootsman, D.-Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, *121* (46), 8768 – 8792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (46), 8616 – 8639.
(b) M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 648 – 659.
- [54] J. Androulakis, C.-H. Lin, H.-J. Kong, C. Uher, C.-I. Wu, T. P. Hogan, B. A. Cook, T. Caillat, K. M. Paraskevopoulos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (31), 9780 – 9788.
- [55] P. F. P. Poudeu, J. J. D'Angelo, H. Kong, A. Downey, J. L. Short, R. Pcionek, T. P. Hogan, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (44), 14347 – 14355.
- [56] (a) J. He, S. N. Girard, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (5), 764 – 772.
(b) H.-J. Wu, L.-D. Zhao, F.-S. Zheng, D. Wu, Y.-L. Pei, X. Tong, M. G. Kanatzidis, J.-Q. He, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4515.
- [57] (a) K. Biswas, J. He, Q. Zhang, G. Wang, C. Uher, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nat. Chem.* **2011**, *3* (2), 160 – 166.
(b) K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, *489* (7416), 414 – 418.
- [58] R. J. Korkosz, T. C. Chasapis, S.-H. Lo, J. W. Doak, Y.-J. Kim, C.-I. Wu, E. Hatzikraniotis, T. P. Hogan, D. N. Seidman, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (8), 3225 – 3237.
- [59] S. N. Girard, J.-Q. He, X.-Y. Zhou, D. Shoemaker, C. M. Jaworski, C. Uher, V. P. Dravid, J. P. Heremans, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (41), 16588 – 16597.
- [60] (a) Y.-Z. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (2), 241 – 249.

- (b) Y.-Z. Pei, A. F. May, G. J. Snyder, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1 (2), 291 – 296.
- (c) Y.-Z. Pei, N. A. Heinz, A. D. LaLonde, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (9), 3640 – 3645.
- [61] (a) K. Ahn, M.-K. Han, J.-Q. He, J. Androulakis, S. Ballikaya, C. Uher, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (14), 5227 – 5235.
- (b) K. Biswas, J.-Q. He, G. Wang, S.-H. Lo, C. Uher, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (11), 4675 – 4684.
- (c) M. Ohta, K. Biswas, S.-H. Lo, J.-Q. He, D.-Y. Chung, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2 (9), 1117 – 1123.
- (d) K. Ahn, K. Biswas, J.-Q. He, I. Chung, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (5), 1529 – 1537.
- [62] (a) J. He, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, *Mater. Today* **2013**, 16 (5), 166 – 176.
- (b) L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (1), 251 – 268.
- [63] (a) L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y.-S. Zhang, H. Sun, G.-J. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2014**, 508 (7496), 373 – 377.
- (b) L.-D. Zhao, G.-J. Tan, S.-Q. Hao, J.-Q. He, Y.-L. Pei, H. Chi, H. Wang, S.-K. Gong, H.-B. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, *Science* **2016**, 351 (6269), 141 – 144.
- [64] H. Zhang, D. V. Talapin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (35), 9126 – 9127.
- [65] Y. Ma, R. Heijl, A. E. C. Palmqvist, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48 (7), 2767 – 2778.
- [66] S. Kipp, V. Šepelák, D. D. Becker, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39 (6), 384 – 392.
- [67] (a) C. C. Koch, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9 (1 – 8), 13 – 22.
- (b) C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 46 (1 – 2), 1 – 184.
- (c) C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, *Prog. Mater. Sci.* **2013**, 58 (4), 383 – 502.
- [68] S. K. Bux, J.-P. Fleurial, R. B. Kaner, *Chem. Commun.* **2010**, 46 (44), 8311 – 8324.
- [69] (a) N. Bouad, R.-M. Marin-Ayral, J.-C. Tédénac, *J. Alloys Compd.* **2000**, 297 (1 – 2), 312 – 318.

- (b) N. Bouad, L. Chapon, R.-M. Marin-Ayral, F. Bouree-Vigneron, J.-C. Tédenac, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173* (1), 189 – 195.
- (c) N. Bouad, R.-M. Marin-Ayral, G. Nabias, J.-C. Tédenac, *J. Alloys Compd.* **2003**, *353* (1 – 2), 184 – 188.
- (d) N. Bouad, M.-C. Record, J.-C. Tédenac, R.-M. Marin-Ayral, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177* (1), 221 – 226.
- [70] D. Eklöf, A. Fischer, Y. Wu, E.-W. Scheidt, W. Scherer, U. Häussermann, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (4), 1407 – 1414.
- [71] J. P. A. Makongo, X.-Y. Zhou, D. K. Misra, C. Uher, P. F. P. Poudeu, *J. Solid State Chem.* **2013**, *201*, 280 – 287.
- [72] (a) A. Schmitz, C. Stiewe, E. Müller, *J. Electron. Mater.* **2011**, *40* (5), 543 – 546.
(b) A. Schmitz, *Dissertation*, RWTH Aachen, **2013**.
(c) A. Schmitz, J. de Boor, K. Mull, E. Müller, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (14), 6933 – 6943.
- [73] (a) W. L. Bragg, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1912**, *17*, 43 – 57.
(b) W. H. Bragg, *Nature* **1913**, *90* (2256), 572.
(c) W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1913**, *88*, 428 – 438.
- [74] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **1918**, *2*, 98 – 100.
- [75] A. I. Patterson, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 972 – 977; 978 – 982.
- [76] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, *World J. Nano Sci. Eng.* **2012**, *2* (3), 154 – 160.
- [77] H. Wang, W. D. Porter, H. Böttner, J. König, L.-D. Chen, S.-Q. Bai, T. M. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. W. Sharp, J. Lo, H. Kleinke, L. Kiss, *J. Electron. Mater.* **2013**, *42* (4), 654 – 664; (6), 1073 – 1084.
- [78] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32* (9), 1679 – 1684.
- [79] (a) K. Shinzato, T. Baba, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *64* (1), 413 – 422.
(b) B. Hay, J. R. Filtz, J. Hameury, L. Rongione, *Int. J. Thermophys.* **2005**, *26* (6), 1883 – 1898; L. Vozár, W. Hohenauer; *Int. J. Thermophys.* **2005**, *26* (6), 1899 – 1915.
- [80] P. H. Bigg, *Br. J. Appl. Phys.* **1967**, *18* (4), 521 – 525.

- [81] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 77th Edition, CRC Press, Boca Raton, **1996 – 1997**.
- [82] Kristallographisches Datenblatt PbTe, *JCPDS-Karte*, PDF-Nr. 00-038-1435.
- [83] B. Houston, R. E. Strakna, H. S. Belson, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39 (8), 3913 – 3916.
- [84] R. F. Brebrick, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, 24, 27 – 36.
- [85] A. G. Beattie, *J. Appl. Phys.* **1969**, 40 (12), 4818 – 4821.
- [86] Kristallographisches Datenblatt Bi₂Te₃, *JCPDS-Karte*, PDF-Nr. 00-015-0863.
- [87] V. P. Zhuze, V. M. Sergeeva, E. L. Shtrum, *Sov. Phys. – Tech. Phys.* **1958**, 3 (10), 1925 – 1938.
- [88] J. H. Wernick, K. E. Benson, *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, 3, 157 – 159; J. H. Wernick, S. Geller, K. E. Benson, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, 4, 154 – 155; 7, 240 – 248.
- [89] S. Geller, J. H. Wernick, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 46 – 54.
- [90] K. T. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69 (11), 2748 – 2755.
- [91] E. D. Case, *J. Electron. Mater.* **2012**, 41 (6), 1811 – 1819.
- [92] S. I. Novikova, N. K. Abrikosov, *Sov. Phys. – Sol. State* **1964**, 5 (7), 1397 – 1398.
- [92] S. I. Novikova, L. E. Shelimova, *Sov. Phys. – Sol. State* **1966**, 7 (8), 2052 – 2053; **1967**, 9 (5), 1046 – 1047.
- [93] H. S. Belson, B. Houston, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41 (1), 422 – 424.
- [95] R. Blachnik, R. Igel, *Z. Naturforsch. B* **1974**, 29b (9/10), 625 – 629.
- [96] K. Yamaguchi, K. Kameda, Y. Takeda, K. Itagaki, *Mater. Trans., JIM* **1994**, 35 (2), 118 – 124.
- [97] A. S. Pashinkin, M. S. Mikhailova, A. S. Malkova, V. A. Fedorov, *Inorg. Mater.* **2009**, 45 (11), 1226 – 1229.
- [98] R. Blachnik, R. Igel, P. Wallbrecht, *Z. Naturforsch. A* **1974**, 29a (8), 1198 – 1201.
- [99] G. Chattopadhyay, J. M. Juneja, *J. Nucl. Mater.* **1993**, 202 (1 – 2), 10 – 28.
- [100] A. S. Pashinkin, A. S. Malkova, M. S. Mikhailova, *Russ. J. Phys. Chem.* **2006**, 80 (8), 1342 – 1343.
- [101] N. P. Gorbachuk, A. S. Bolgar, V. R. Sidorko, L. V. Goncharuk, *Powder Metall. Met. Ceram.* **2004**, 43 (5 – 6), 284 – 290.

- [102] L.-H. Ye, K. Hoang, A. J. Freeman, S. D. Mahanti, J. He, T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2008**, 77 (24), 245203-1 – 245203-6.
- [103] D. T. Morelli, V. Jovovic, J. P. Heremans, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101 (3), 035901-1 – 035901-4.
- [104] V. Jovovic, J. P. Heremans, *J. Electron. Mater.* **2009**, 38 (7), 1504 – 1509.
- [105] M. D. Nielsen, V. Ozolins, J. P. Heremans, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (2), 570 – 578.
- [106] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [107] (a) L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13 (1), 1 – 9.
(b) L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* **1958 / 1959**, 20 (8), 220 – 224.
(c) L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rundsch.* **1959**, 20, 230.
- [108] (a) G. Homm, M. Piechotka, A. Kronenberger, A. Laufer, F. Gather, D. Hartung, C. Heiliger, B. K. Meyer, P. J. Klar, S. O. Steinmüller, J. Janek, *J. Electron. Mater.* **2010**, 39 (9), 1504 – 1509.
(b) G. Homm, *Dissertation*, JLU Gießen, **2012**.
- [109] E. I. Rogacheva, S. G. Luibchenko, *J. Thermoelectr.* **2005**, (3), 24 – 31.
- [110] E. I. Rogacheva, S. G. Luibchenko, O. S. Vodoretz, *Funct. Mater.* **2006**, 13 (4), 571 – 576.
- [111] J. He, J. R. Sootsman, S. N. Girard, J.-C. Zheng, J.-G. Wen, Y.-M. Zhu, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (25), 8669 – 8675.
- [112] A. Popescu, A. Datta, G. S. Nolas, L. M. Woods, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109 (10), 103709-1 – 103709-6.
- [113] J. R. Sootsman, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2006**, 18 (21), 4993 – 4995.
- [114] A. Bali, E. Royanian, E. Bauer, P. Rogl, R. C. Mallik, *J. Appl. Phys.* **2013**, 113 (12), 123707-1 – 123707-9.
- [115] L. D. Borisova, S. K. Dimitrova, *Bulg. J. Phys.* **1977**, 4 (4), 414 – 419.
- [116] L. D. Borisova, *Phys. Status Solidi A* **1979**, 53 (1), K19 – K22.
- [117] L. D. Borisova, V. Vulchev, S. K. Dimitrova, G. C. Christakudis, *Bulg. J. Phys.* **1982**, 9 (6), 634 – 641.
- [118] L. D. Borisova, *Bulg. J. Phys.* **1986**, 13 (1), 43 – 52.
- [119] T. A. Christakudi, G. C. Christakudis, L. D. Borisova, *Phys. Status Solidi A* **1989**, 114 (2), K201 – K204.

- [120] M. Schenk, H. Berger, C. Kleint, N. S. Golovanova, O. I. Tananaeva, V. P. Zlomanov, *Phys. Status Solidi A* **1985**, 91 (1), K35 – K39.
- [121] T. V. Tavrina, E. I. Rogacheva, V. I. Pinegin, *Mold. J. Phys. Sci.* **2005**, 4 (4), 430 – 434.
- [122] L. D. Borisova, S. K. Dimitrova, G. C. Christakudis, T. A. Christakudi, *Bulg. J. Phys.* **1982**, 9 (3), 284 – 291.
- [123] T. A. Christakudi, G. C. Christakudis, L. D. Borisova, *Phys. Status Solidi B* **1992**, 171 (2), K67 – K70.
- [124] T. A. Christakudi, G. C. Christakudis, L. D. Borisova, *Phys. Status Solidi B* **1995**, 190 (2), 537 – 544.
- [125] T.-C. Su, P.-W. Zhu, H. Ma, G.-Z. Ren, L. Chen, W. Guo, Y. Imai, X.-P. Jia, *Solid State Commun.* **2006**, 138 (12), 580 – 584.
- [126] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou, *J. Alloys Compd.* **2006**, 420 (1 – 2), 233 – 236.
- [127] J.-H. Yim, K. Jung, H.-J. Kim, H.-H. Park, C. Park, J.-S. Kim, *J. Electron. Mater.* **2011**, 40 (5), 1010 – 1014.
- [128] E. I. Rogacheva, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64 (9 – 10), 1579 – 1583.
- [129] E. I. Rogacheva, O. S. Vodorez, V. I. Pinegin, O. Nashchekina, *J. Mater. Res.* **2011**, 26 (13), 1627 – 1633.
- [130] T. Ikeda, M. B. Toussaint, K. Bergum, S. Iwanaga, G. J. Snyder, *J. Mater. Sci.* **2011**, 46 (11), 3846 – 3854.
- [131] E. I. Rogacheva, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, 66 (11), 2104 – 2111.
- [132] E. I. Rogacheva, *Phys. Status Solidi C* **2009**, 6 (5), 1307 – 1311.
- [133] O. Falkenbach, D. Hartung, P. J. Klar, G. Koch, S. Schlecht, *J. Electron. Mater.* **2013**, 43 (6), 1674 – 1680.
- [134] O. Falkenbach, C. W. Wiegand, M. O. Loeh, A. Schmitz, D. Hartung, G. Koch, P. J. Klar, E. Müller, S. Schlecht, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, (eingereicht).
- [135] D. M. Babanly, I. I. Aliev, K. N. Babanly, Y. A. Yusibov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, 56 (9), 1472 – 1477.
- [136] A. F. Ioffe, *Can. J. Phys.* **1956**, 34, 1342 – 1355.
- [137] A. A. El-Sharkawy, A. M. Abou El-Azm, M. I. Kenawy, A. S. Hillal, H. M. Abu-Basha, *Int. J. Thermophys.* **1983**, 4 (3), 261 – 269.

- [138] M. Orihashi, Y. Noda, L.-D. Chen, T. Goto, T. Hirai, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61 (6), 919 – 923.
- [139] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1992**.
- [140] J. R. Dixon, H. R. Riedel, *Phys. Rev.* **1965**, 138 (3a), 873 – 881.
- [141] J. O. Dimmock, I. Melngailis, A. J. Strauss, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 16 (26), 1193 – 1196.
- [142] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, *Phys. Status Solidi A* **1979**, 52 (2), K151 – K155.
- [143] R. N. Tauber, A. A. Machonis, I. B. Cadoff, *J. Appl. Phys.* **1966**, 37 (13), 4855 – 4860.
- [144] M. Schenk, H. Berger, A. Klimakow, M. Mühlberg, M. Wienecke, *Cryst. Res. Technol.* **1988**, 23 (1), 77 – 84.
- [145] H. Rodot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1959**, 249 (19), 1872 – 1874.
- [146] H. Fleischmann, O. G. Folberth, H. Pfister, *Z. Naturforsch. A* **1959**, 14a, 999 – 1000.
- [147] H. Fleischmann, *Z. Naturforsch. A* **1961**, 16a, 765 – 780.
- [148] H. Fleischmann, J. Rupprecht, H. Luy, *Z. Naturforsch. A* **1963**, 18a, 646 – 649.
- [149] J. H. Wernick, *Metallurgical Society Conferences (Proceedings)* **1960**, 5, 69 – 88.
- [150] G. Busch, F. Hulliger, *Helv. Phys. Acta* **1960**, 33, 657 – 666.
- [151] H. G. Plust, W. Hugi, *Schweizer Archiv* **1961**, 27 (11), 458 – 460.
- [152] R. G. Meier, *Z. Metallkd.* **1963**, 54, 311 – 312.
- [153] A. Stegherr, P. Eckerlin, F. Wald, *Z. Metallkd.* **1963**, 54, 598 – 600.
- [154] J. Rupprecht, R. G. Meier, *Phys. Status Solidi* **1965**, 8 (1), 3 – 39.
- [155] (a) F. D. Rosi, E. F. Hockings, N. E. Lindenblad, *Adv. Energy Conv.* **1961**, 1, 151; *RCA Rev.* **1961**, 22, 82 – 121.
(b) F. D. Rosi, *Mater. Sci. Technol. Advan. Appl.* **1962**, 408 – 430.
- [156] (a) T. Ono, T. Takahama, T. Irie, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, 17 (6), 1070 – 1071.
(b) T. Irie, T. Takahama, T. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1963**, 2 (2), 72 – 82.
(c) T. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1966**, 5 (10), 854 – 859.
- [157] L. D. Borisova, S. K. Dimitrova, *Bulg. J. Phys.* **1975**, 2 (1), 50 – 57.
- [158] L. D. Borisova, S. K. Decheva, S. K. Dimitrova, *Bulg. J. Phys.* **1976**, 3 (3), 307 – 311.
- [159] L. D. Borisova, S. K. Dimitrova, *Phys. Status Solidi A* **1979**, 53 (1), 403 – 407.

- [160] M. Baleva, L. D. Borisova, *Phys. Status Solidi B* **1980**, 101 (1), K57 – K59.
- [161] L. D. Borisova, *Phys. Status Solidi B* **1984**, 126 (2), K155 – K158.
- [162] L. D. Borisova, *Bulg. J. Phys.* **1986**, 13 (1), 43 – 52.
- [163] D. Bilc, S. D. Mahanti, E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93 (14), 146403-1 – 146403-4.
- [164] P. F. P. Poudeu, J. J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2006**, 118 (23), 3919 – 3923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (23), 3835 – 3839.
- [165] P. F. P. Poudeu, A. Guéguen, C.-I. Wu, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 1046 – 1053.
- [166] M.-K. Han, K. Hoang, H. Kong, R. Pcionek, C. Uher, K. M. Paraskevopoulos, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2008**, 20 (10), 3512 – 3520.
- [167] (a) K. Ahn, C.-P. Li, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2009**, 21 (7), 1361 – 1367.
(b) K. Ahn, C.-P. Li, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 876 – 882.
- [168] R. Mazelsky, M. S. Lubell, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 1408 – 1411.
- [169] A. V. Powell, F. Guinet, P. Vaqueiro, I. M. Wilcock, R. L. Jones, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2008**, 1044, 343 – 348.
- [170] H. Wang, A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Phys. Rev. B* **2011**, 83 (2), 024303-1 – 024303-5.
- [171] E. F. Hockings, J. G. White, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 328.
- [172] A. Kosuga, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **2006**, 416 (1 – 2), 218 – 221.
- [173] J. Androulakis, K.-F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, A. Downey, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2006**, 18 (9), 1170 – 1173.
- [174] A. D. LaLonde, P. D. Morgan, *J. Electron. Mater.* **2010**, 39 (1), 8 – 14.
- [175] H. Li, K.-F. Cai, H.-F. Wang, X.-L. Li, Y.-Y. Wang, C.-W. Zhou, *Solid State Sci.* **2011**, 13 (2), 306 – 309.
- [176] J. Wu, J.-Y. Yang, J.-S. Zhang, G. Li, J.-Y. Peng, Y. Xiao, L.-W. Fu, Q.-Z. Liu, *J. Electron. Mater.* **2012**, 41 (6), 1100 – 1104.

- [177] A. Guéguen, P. F. P. Poudeu, C.-P. Li, S. Moses, C. Uher, J.-Q. He, V. P. Dravid, K. M. Paraskevopolous, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2009**, *21* (8), 1683 – 1694.
- [178] (a) A. J. Karkamkar, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (18), 6002 – 6003.
(b) I. U. Arachchige, J.-S. Wu, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2008**, *20* (19), 3638 – 3642.
- [179] N. Chen, F. Gascoin, G. J. Snyder, E. Müller, G. Karpinski, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (17), 171903-1 – 171903-3.
- [180] K.-F. Cai, C. Yan, Z.-M. He, J.-L. Cui, C. Stiewe, E. Müller, H. Li, *J. Alloys Compd.* **2009**, *469* (1 – 2), 499 – 503.
- [181] B. A. Cook, M. J. Kramer, J. L. Harringa, M.-K. Han, D.-Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (8), 1254 – 1259.
- [182] (a) J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche, P. B. Pereira, R. P. Hermann, *J. Mater. Res.* **2011**, *26* (15), 1800 – 1812.
(b) S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller, P. B. Pereira, R. P. Hermann, M. Sarahan, E. Pippel, R. Brydson, *J. Solid State Chem.* **2012**, *193*, 58 – 63.
- [183] T. Ikeda, S. Iwanaga, H.-J. Wu, N. J. Marolf, S.-W. Chen, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (46), 24335 – 24347.
- [184] (a) A. Kosuga, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **2005**, *386* (1 – 2), 315 – 318.
(b) A. Kosuga, M. Uno, K. Kurosaki, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **2005**, *387* (1 – 2), 52 – 55.
(c) A. Kosuga, M. Uno, K. Kurosaki, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **2005**, *391* (1 – 2), 288 – 291.
- [185] X. Xin, Y. Jiang, D. Kong, H. Zhong, L. Chen, D. Yu, *Phys. Status Solidi A* **2010**, *207* (1), 163 – 169.
- [186] (a) T.-J. Zhu, F. Yan, S.-N. Zhang, X.-B. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40* (11), 3537 – 3540.
(b) F. Yan, T.-J. Zhu, S.-H. Yang, X.-B. Zhao, *Phys. Scr., T.* **2007**, *T129*, 116 – 119.
- [187] J. Dadda, E. Müller, B. Klobes, P. B. Pereira, R. P. Hermann, *J. Electron. Mater.* **2012**, *41* (8), 2065 – 2072.

- [188] H. Li, K.-F. Cai, Y. Du, H.-F. Wang, S.-Z. Shen, X.-L. Li, Y.-Y. Wang, C.-W. Zhou, *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12* (1), 188 – 192.
- [189] Z.-Y. Li, J.-F. Li, *J. Electron. Mater.* **2012**, *41* (6), 1365 – 1369.
- [190] (a) H. Wang, J.-F. Li, C.-W. Nan, M. Zhou, W. Liu, B.-P. Zhang, T. Kita, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (9), 092104-1 – 092104-3.
(b) Z. Min, J.-F. Li, H. Wang, *Chin. Sci. Bull.* **2007**, *52* (7), 990 – 996.
(c) M. Zhou, J.-F. Li, T. Kita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (13), 4527 – 4532.
- [191] M. Zhou, J.-F. Li, H. Wang, T. Kita, L. Li, Z. Chen, *J. Electron. Mater.* **2011**, *40* (5), 862 – 866.
- [192] Z.-X. Yu, J.-F. Li, B.-P. Zhang, Z.-H. Ge, *J. Electron. Mater.* **2012**, *41* (6), 1337 – 1342.
- [193] Z.-Y. Li, M. Zou, J.-F. Li, *J. Alloys Compd.* **2013**, *549*, 319 – 323.
- [194] W.-Q. Ao, W.-A. Sun, J.-Q. Li, F.-S. Y. Du, *J. Alloys Compd.* **2009**, *475* (1 – 2), L22 – L24.
- [195] H. Li, K.-F. Cai, H.-F. Wang, L. Wang, J.-L. Yin, C.-W. Zhou, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (4), 869 – 874.
- [196] E. F. Hockings, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 341 – 342.
- [197] R. W. Armstrong, J. W. Faust, W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.* **1960**, *31* (11), 1954 – 1959.
- [198] J. H. Wernick, R. Wolfe, *Electronics* **1960**, *33* (7), 103 – 108.
- [199] R. Wolfe, J. H. Wernick, S. E. Haszko, *J. Appl. Phys.* **1960**, *31* (11), 1959 – 1964.
- [200] A. Stegherr, F. Wald, P. Eckerlin, *Z. Naturforsch. A* **1961**, *16a*, 130 – 131.
- [201] G. Offergeld, J. M. Gilles, H. Hatwell, J. van Cakenberghe, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1961**, *252*, 3788 – 3790.
- [202] J. P. McHugh, W. A. Tiller, S. E. Haszko, J. H. Wernick, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 1785 – 1787.
- [203] R. G. R. Johnson, J. T. Brown, *Metallurgical Society Conferences (Proceedings)* **1961**, *15*, 285 – 299.
- [204] T. Irie, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 1810 – 1811.
- [205] A. V. Petrov, E. L. Shtrum, *Sov. Phys. – Sol. State* **1962**, *4* (6), 1061 – 1065.
- [206] R. A. Burmeister, D. A. Stevenson, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1833.

- [207] R. A. Burmeister, D. A. Stevenson, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **1964**, 230 (2), 329 – 332; R. A. Burmeister, V. R. McFarland, D. A. Stevenson, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **1964**, 230 (3), 473 – 476.
- [208] E. D. Nensberg, E. L. Shtrum, *Sov. Phys. – Sol. State* **1964**, 5 (12), 2463 – 2466.
- [209] Z. G. Pinsker, R. M. Imamov, *Sov. Phys. – Cryst.* **1965**, 9 (4), 465 – 466.
- [210] D. K. Gochev, S. K. Decheva, S. K. Dimitrova, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **1973**, 26 (5), 619 – 622.
- [211] M. Baleva, *Phys. Status Solidi B* **1980**, 101 (1), 389 – 394.
- [212] D. K. Gochev, S. K. Decheva, S. K. Dimitrova, G. K. Christakudis, *Bulg. J. Phys.* **1980**, 7 (3), 278 – 281.
- [213] (a) R.-M. Marin, G. Brun, J.-C. Tédénac, *J. Mater. Sci.* **1985**, 20 (2), 730 – 735.
(b) R.-M. Marin-Ayral, B. Legendre, G. Brun, B. Liutard, J.-C. Tédénac, *Thermochim. Acta* **1988**, 131, 37 – 45.
(c) R.-M. Marin-Ayral, G. Brun, M. Maurin, J.-C. Tédénac, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1990**, 27 (5), 747 – 757.
- [214] H. Matsushita, E. Hagiwara, A. Katsui, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39 (20), 6299 – 6301.
- [215] S. S. Ragimov, S. A. Aliev, *Inorg. Mater.* **2007**, 43 (11), 1184 – 1186.
- [216] V. Jovovic, J. P. Heremans, *Phys. Rev. B* **2008**, 77 (24), 245204-1 – 245204-8.
- [217] S. V. Barabash, V. Ozolins, *Phys. Rev. B* **2010**, 81 (7), 075212-1 – 075212-9.
- [218] J. D. Sugar, D. L. Medlin, *J. Alloys Compd.* **2009**, 478 (1 – 2), 75 – 82.
- [219] S.-N. Zhang, T.-J. Wu, S.-H. Yang, C. Yu, X.-B. Zhao, *J. Alloys Compd.* **2010**, 499 (2), 215 – 220.
- [220] B. Du, J. Xu, W. Zhang, X. Tang, *J. Electron. Mater.* **2011**, 40 (5), 1249 – 1253.
- [221] D. L. Medlin, J. D. Sugar, *Scr. Mater.* **2010**, 62 (6), 379 – 382.
- [222] S.-N. Zhang, T.-J. Zhu, S.-H. Yang, C. Yu, X.-B. Zhao, *Acta Mater.* **2010**, 58 (12), 4160 – 4169.
- [223] H. Wang, J.-F. Li, M. Zou, T. Sui, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93 (20), 202106-1 – 202106-3.

- [224] (a) H. Ma, T. Su, P.-W. Zhu, J.-G. Guo, X.-P. Jia, *J. Alloys Compd.* **2008**, *454* (1 – 2), 415 – 418.
(b) T. Su, X.-P. Jia, H. Ma, F.-G. Yu, Y.-J. Tian, G.-H. Zuo, Y.-J. Zheng, Y. Jiang, D. Dong, L. Deng, B. Qin, S. Zheng, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105* (7, Pt. 1), 073713-1 – 073713-4.
- [225] J.-J. Xu, H. Li, B. Du, X.-F. Tang, Q.-J. Zhang, C. Uher, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (29), 6138 – 6143.
- [226] H.-J. Wu, S.-W. Chen, *Acta Mater.* **2011**, *59* (16), 6463 – 6472.
- [227] B. Du, H. Li, J.-J. Xu, X.-F. Tang, C. Uher, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (1), 109 – 114.
- [228] (a) A. J. Minnich, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (6), 392 – 393.
(b) J. Ma, O. Delaire, A. F. May, C. E. Carlton, M. A. McGuire, L. H. VanBebber, D. L. Abernathy, G. Ehlers, T. Hong, A. Huq, W. Tian, V. M. Keppens, Y. Shao-Horn, B. C. Sales, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (6), 445 – 451.
- [229] Z. G. Pinsker, R. M. Imamov, *Sov. Phys. – Cryst.* **1964**, *9* (3), 277 – 280.
- [230] L. D. Borisova, S. K. Dimitrova, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **1974**, *27* (8), 1049 – 1052.
- [231] P. Bayliss, *Am. Mineral.* **1991**, *76* (1 – 2), 257 – 265.
- [232] T. Sakakibara, Y. Takigawa, A. Kameyama, K. Kurosawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2002**, *110* (4), 259 – 263.
- [233] M. B. Babanly, Y. M. Shykyev, N. B. Babanly, Y. A. Yusibov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *52* (3), 434 – 440.
- [234] N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworth & Co. Publishers Limited, **1968**.
- [235] (a) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, *B25* (Pt. 5), 925 – 946; **1970**, *B26* (Pt. 7), 1046 – 1048.
(b) R. D. Shannon, *Acta Cryst., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *A32* (5), 751 – 767.
- [236] Kristallographisches Datenblatt SnTe, *JCPDS-Karte*, PDF-Nr. 00-046-1210.
- [237] Kristallographisches Datenblatt AgSbTe₂, *JCPDS-Karte*, PDF-Nr. 00-015-0540.
- [238] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *456*, 87 – 94.
- [239] G.-T. Zhou, V. G. Pol, O. Palchik, R. Kerner, E. Sominski, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177* (1), 361 – 365.

- [240] M. Evain, F. Boucher, R. Brec, J. Rouxel, J.-S. Jung, C. J. O'Connor, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29 (6), 1055 – 1063.
- [241] N. N. Kiselyova, V. V. Podbel'skii, V. V. Ryazanov, A. V. Stolyarenko, *Inorg. Mater. Appl. Res.* **2010**, 1 (1), 9 – 16.
- [242] (a) L. Vegard, H. Schjelderup, *Phys. Z.* **1917**, 18, 93 – 96.
(b) L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, 5 (1), 17 – 26.
(c) L. Vegard, H. Dale, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1928**, 67 (1), 148 – 161.
- [243] O. Falkenbach, A. Schmitz, D. Hartung, T. Dankwort, G. Koch, L. Kienle, P. J. Klar, E. Müller, S. Schlecht, *J. Appl. Phys.* **2016**, 119 (21), 214310-1 – 214310-10.
- [244] L. Esaki, P. J. Stiles, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 16 (24), 1108 – 1111.
- [245] L. M. Rogers, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1968**, 1 (7), 845 – 852.
- [246] Y. Gelbstein, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105 (2), 023713-1 – 023713-5.
- [247] D. H. Damon, C. R. Martin, R. C. Miller, *J. Appl. Phys.* **1963**, 34 (10), 3083 – 3085.
- [248] R. F. Brebrick, A. J. Strauss, *Phys. Rev.* **1963**, 131 (1), 104 – 110.
- [249] J. F. Kafalas, R. F. Brebrick, A. J. Strauss, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 4 (5), 93 – 94.
- [250] E. G. Bylander, J. R. Dixon, H. R. Riedl, R. B. Schoolar, *Phys. Rev.* **1965**, 138 (3A), A864 – A865.
- [251] D. H. Damon, *J. Appl. Phys.* **1966**, 37 (8), 3181 – 3190.
- [252] Q. Zhang, B.-L. Liao, Y.-C. Lan, K. Lukas, W.-S. Liu, K. Esfarjani, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, Z.-F. Ren, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, 110 (33), 13261 – 13266.
- [253] A. Banik, K. Biswas, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (25), 9620 – 9625.
- [254] G.-J. Tan, L.-D. Zhao, F.-Y. Shi, J. W. Doak, S.-H. Lo, H. Sun, C. Wolverton, V. P. Dravid, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (19), 7006 – 7017.
- [255] M. Zhou, Z. M. Gibbs, H. Wang, Y. Han, C. Xin, L.-F. Li, G. J. Snyder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (38), 20741 – 20748.
- [256] W. Li, Z.-W. Chen, S.-Q. Lin, Y.-J. Chang, B.-H. Ge, Y. Chen, Y.-Z. Pei, *J. Materiomics* **2015**, 1 (4), 307 – 315.

- [257] H.-J. Wu, C. Chang, D. Feng, Y. Xiao, X. Zhang, Y.-L. Pei, L. Zheng, D. Wu, S.-K. Gong, Y. Chen, J.-Q. He, M. G. Kanatzidis, L.-D. Zhao, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (11), 3298 – 3312.
- [258] G.-J. Tan, F.-Y. Shi, J. W. Doak, H. Sun, L.-D. Zhao, P.-L. Wang, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (1), 267 – 277.
- [259] A. Banik, U. S. Shenoy, S. Anand, U. V. Waghmare, K. Biswas, *Chem. Mater.* **2015**, 27 (2), 581 – 587.
- [260] G.-J. Tan, F.-Y. Shi, S.-Q. Hao, H. Chi, L.-D. Zhao, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (15), 5100 – 5112.
- [261] T. Liang, X.-L. Su, X.-M. Tan, G. Zheng, X.-Y. She, Y.-G. Yan, X.-F. Tang, C. Uher, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (33), 8550 – 8558.
- [262] G.-J. Tan, F.-Y. Shi, S.-Q. Hao, H. Chi, T. P. Bailey, L.-D. Zhao, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (35), 11507 – 11516.
- [263] G.-J. Tan, W. G. Zeier, F.-Y. Shi, P.-L. Wang, G. J. Snyder, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2015**, 27 (22), 7801 – 7811.
- [264] R. Al R. Al Orabi, N. A. Mecholsky, J.-P. Hwang, W.-C. Kim, J.-S. Rhyee, D.-H. Wee, M. Fornari, *Chem. Mater.* **2016**, 28 (1), 376 – 384.
- [265] L.-D. Zhao, X. Zhang, H.-J. Wu, G.-J. Tan, Y.-L. Pei, Y. Xiao, C. Chang, D. Wu, H. Chi, L. Zheng, S.-K. Gong, C. Uher, J.-Q. He, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (7), 2366 – 2373.
- [266] J. He, J.-T. Xu, G.-Q. Liu, H.-Z. Shao, X.-J. Tan, Z. Liu, J.-Q. Xu, H.-C. Jiang, J. Jiang, *RSC Adv.* **2016**, 6 (38), 32189 – 32192.
- [267] L.-J. Zhang, J.-L. Wang, Z.-X. Cheng, Q. Sun, Z. Li, S.-X. Dou, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (20), 7936 – 7942.
- [268] A. Banik, B. Vishal, S. Perumal, R. Datta, K. Biswas, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9 (6), (im Druck).
- [269] J. He, J.-T. Xu, X.-J. Tan, G.-Q. Liu, H.-Z. Shao, Z. Liu, H.-C. Jiang, J. Jiang, *J. Materiomics* **2016**, 2 (2), (im Druck).
- [270] T. Ishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, 17, 719 – 720.
- [271] M. B. Babanly, G. B. Dashdieva, F. N. Guseinov, *Inorg. Mater.* **2008**, 44 (10), 1060 – 1065.

- [272] J. Androulakis, R. Pcionek, E. Quarez, J.-H. Do, H. Kong, O. Palchik, C. Uher, J. J. D'Angelo, J. Short, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2006**, *18* (20), 4719 – 4721.
- [273] J. Androulakis, R. Pcionek, E. Quarez, O. Palchik, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, T. P. Hogan, X. Tang, T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, *886*, F05-08.1 – F05-08.8.
- [274] X. Shi, J. R. Salvador, J. Yang, H. Wang, *Sci. Adv. Mater.* **2011**, *3* (4), 667 – 671.
- [275] Y. Chen, M. D. Nielsen, Y.-B. Gao, T.-J. Zhu, X.-B. Zhao, J. P. Heremans, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (1), 58 – 62.
- [276] M.-K. Han, J. Androulakis, S.-J. Kim, M. G. Kanatzidis, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (1), 157 – 161.
- [277] G.-J. Tan, F.-Y. Shi, H. Sun, L.-D. Zhao, C. Uher, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (48), 20849 – 20854.
- [278] J. Wu, J.-Y. Yang, H. Zhang, J.-S. Zhang, S.-L. Feng, M. Liu, J.-Y. Peng, W. Zhu, T. Zou, *J. Alloys Compd.* **2010**, *507* (1), 167 – 171.
- [279] Z.-B. Xing, Z.-Y. Li, Q. Tan, T.-R. Wei, C.-F. Wu, J.-F. Li, *J. Alloys Compd.* **2014**, *615*, 451 – 455.
- [280] O. Falkenbach, A. Schmitz, T. Dankwort, G. Koch, L. Kienle, E. Müller, S. Schlecht, *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, *29* (12), 124009-1 – 124009-9.
- [281] O. Falkenbach, A. Schmitz, T. Dankwort, G. Koch, L. Kienle, E. Müller, S. Schlecht, *Chem. Mater.* **2015**, *27* (21), 7296 – 7305.
- [282] N. A. Heinz, T. Ikeda, G. J. Synder, D. L. Medlin, *Acta Mater.* **2011**, *59* (20), 7724 – 7735.
- [283] (a) E. S. Božin, C. D. Malliakas, P. Souvatzis, T. Proffen, N. A. Spaldin, M. G. Kanatzidis, S. J. L. Billinge, *Science* **2010**, *330* (6011), 1660 – 1663.
(b) Y. Zhang, X. Ke, P. R. C. Kent, J. Yang, C.-F. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (17), 175503-1 – 175503-4.
(c) P. B. Pereira, I. Sergueev, S. Gorsse, J. Dadda, E. Müller, R. P. Hermann, *Phys. Status Solidi B* **2013**, *250* (7), 1300 – 1307.

11 PUBLIKATIONSLISTE

11.1 Fachzeitschriftenartikel

(1) „Thermoelectric Properties of Nanostructured Bismuth-Doped Lead Telluride $\text{Bi}_x(\text{PbTe})_{1-x}$ Prepared by Co-Ball-Milling“, Oliver Falkenbach, David Hartung, Peter J. Klar, Günter Koch und Sabine Schlecht, *J. Electron. Mater.* **2013**, 43 (6), 1674 – 1680. DOI: 10.1007/s11664-013-2832-4.

(2) „Influence of Mechanochemical Syntheses and Compacting Methods on the Thermoelectric Properties of Nanostructured $\text{AgSn}_m\text{SbTe}_{2+m}$ (TAST- m)“, Oliver Falkenbach, Andreas Schmitz, Torben Dankwort, Günter Koch, Lorenz Kienle, Eckhard Müller und Sabine Schlecht, *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, 29 (12), 124009-1 – 124009-9. DOI: 10.1088/0268-1242/29/12/124009.

(3) „Tin Telluride-Based Nanocomposites of the Type $\text{AgSn}_m\text{BiTe}_{2+m}$ (BTST- m) as Effective Lead-Free Thermoelectric Materials“, Oliver Falkenbach, Andreas Schmitz, Torben Dankwort, Günter Koch, Lorenz Kienle, Eckhard Müller und Sabine Schlecht, *Chem. Mater.* **2015**, 27 (21), 7296 – 7305. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02329.

(4) „Noble Metal-Doping of Nanostructured Tin(II) Sulfide“, Oliver Falkenbach, Jan Tinz, Anne S. Schulze, Eckhard Müller und Sabine Schlecht, *Phys. Status Solidi A* **2016**, 213 (3), 699 – 705. DOI: 10.1002/pssa.201532598.

(5) „Effect of Preparation Procedure and Nanostructuring on the Thermoelectric Properties of the Lead Telluride-Based Material System $\text{AgPb}_m\text{BiTe}_{2+m}$ (BLST- m)“, Oliver Falkenbach, Andreas Schmitz, David Hartung, Torben Dankwort, Günter Koch, Lorenz Kienle, Peter J. Klar, Eckhard Müller und Sabine Schlecht, *J. Appl. Phys.* **2016**, 119 (21), 214310-1 – 214310-10. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4952982>.

(6) „Structural and Thermoelectric Properties of Nanostructured Bismuth-Substituted Lead Telluride $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ Prepared by Mechanical Alloying“, Oliver Falkenbach, Christoph W. Wiegand, Marc O. Loeh, Andreas Schmitz, David Hartung, Günter Koch, Peter J. Klar, Eckhard Müller und Sabine Schlecht, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, (eingereicht).

11.2 Poster

- (1) „Thermoelectric Properties of Nanostructured Bismuth-Doped Lead Telluride $\text{Bi}_x(\text{PbTe})_{1-x}$ ”, 529. *Wilhelm und Else Heraeus-Seminar* **2013**, Bad Honnef.

- (2) „Tin Telluride-Based Nanocomposites as Lead-Free Thermoelectric Materials”, *32nd International Conference on Thermoelectrics (ICT)* **2013**, Kobe (Japan).

- (3) „Thermoelectric Properties of Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{BiTe}_{2+m}$ ”, *16. Frühjahrssymposium des Jungchemikerforums* **2014**, Jena.

- (4) „Thermoelectric Properties of Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{BiTe}_{2+m}$ ”, *33rd International Conference on Thermoelectrics (ICT)* **2014**, Nashville / Tennessee (USA).

11.3 Vortrag

- (1) „Tin Telluride-Based Nanocomposites of the Type $\text{AgSn}_m\text{BiTe}_{2+m}$ (BTST-*m*) as Effective Lead-Free Thermoelectric Materials”, *34th International Conference on Thermoelectrics (ICT) / 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT)* **2015**, Dresden.

12 ANHANG

12.1 Tabellen

Tab. A1. Einwaagen der Elemente für das Mechanische Legieren von BLST-*m*.

Probe	Stoffmenge / mmol; Masse / mg			
	Blei	Silber	Bismut	Tellur
BLST-10	10,204; 2114	1,020; 110	1,020; 213	12,245; 1562
BLST-12	10,458; 2167	0,872; 94	0,872; 182	12,201; 1557
BLST-16	10,795; 2237	0,675; 73	0,675; 141	12,144; 1550
BLST-20	11,007; 2281	0,550; 59	0,550; 115	12,108; 1545
BLST-25	11,183; 2317	0,447; 48	0,447; 94	12,078; 1541

Tab. A2. Einwaagen der Elemente für das Mechanische Legieren von TAST-*m* und BTST-*m*.

Probe	Stoffmenge / mmol; Masse / mg				
	Zinn	Silber	Antimon	Bismut	Tellur
TAST-10	13,569; 1611	1,357; 146	1,357; 165	–	16,283; 2078
TAST-12	13,951; 1656	1,163; 125	1,163; 142	–	16,277; 2077
TAST-16	14,461; 1717	0,904; 97	0,904; 110	–	16,268; 2076
TAST-20	14,785; 1755	0,739; 80	0,739; 90	–	16,263; 2075
TAST-25	15,054; 1782	0,602; 65	0,602; 73	–	16,259; 2075
BTST-10	13,179; 1565	1,318; 142	–	1,318; 275	15,815; 2018
BTST-12	16,606; 1615	1,134; 122	–	1,134; 237	15,874; 2026
BTST-16	14,181; 1684	0,886; 96	–	0,886; 185	15,954; 2036
BTST-20	14,550; 1727	0,728; 79	–	0,728; 152	16,005; 2042
BTST-25	14,859; 1764	0,594; 64	–	0,594; 124	16,048; 2048

Tab. A3. Einwaagen der Elemente für die Schmelzsynthesen.

Probe	Stoffmenge / mmol; Masse / g					
	Blei	Zinn	Silber	Antimon	Bismut	Tellur
PbTe (1)	200; 41,440	–	–	–	–	200; 25,520
PbTe (2)	200; 41,440	–	–	–	–	200; 25,520
PbTe (3)	200; 41,440	–	–	–	–	200; 25,520
SnTe (1)	–	200; 23,742				200; 25,520
SnTe (2)	–	200; 23,742				200; 25,520
AgSbTe ₂ (1)	–	–	30; 3,236	30; 3,653	–	60; 7,656
AgSbTe ₂ (2)	–	–	30; 3,236	30; 3,653	–	60; 7,656
Bi ₂ Te ₃	–	–	–	–	60; 12,539	90; 11,484

Tab. A4. Details zu den Schmelzsynthesen.

Probe	Heizrate / K·min ⁻¹ ; Endtemperatur / K; Haltedauer / h	Ausbeute / (g; %)
PbTe (1)	4; 1273; 18	64,1; 96
PbTe (2)	8; 1273; 18	63,9; 95
PbTe (3)	4; 1273; 18	59,8; 89
SnTe (1)	4; 1273; 18	48,5; 99
SnTe (2)	4; 1273; 18	48,8; 99
Bi ₂ Te ₃	24; 973; 18	23,7; 99
AgSbTe ₂ (1)	4; 1273; 18	14,0; 97
AgSbTe ₂ (2)	8; 1273; 18	14,2; 97

ANHANG

Tab. A5. Einwaagen der Verbindungen für das Co-Kugelmahlen von PbTe + Bi₂Te₃, LAST-*m* und TAST-*m*.

Probe	Stoffmenge / mmol; Masse / mg			
	PbTe	SnTe	Bi ₂ Te ₃	AgSbTe ₂
PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	11,668; 3907	–	0,117; 93	–
PbTe + 2% Bi ₂ Te ₃	11,403; 3818	–	0,228; 182	–
PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	11,148; 3732	–	0,334; 268	–
PbTe + 4% Bi ₂ Te ₃	10,904; 3651	–	0,436; 349	–
PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	10,671; 3573	–	0,534; 427	–
PbTe + 6% Bi ₂ Te ₃	10,448; 3498	–	0,627; 502	–
LAST-10	10,496; 3494	–	–	1,044; 506
LAST-12	10,661; 3569	–	–	0,888; 431
LAST-16	10,950; 3668	–	–	0,685; 332
LAST-20	11,141; 3730	–	–	0,557; 270
LAST-25	11,293; 3781	–	–	0,452; 219
TAST-10	–	13,569; 3342	–	1,357; 658
TAST-12	–	13,951; 3436	–	1,163; 564
TAST-16	–	14,461; 3562	–	0,904; 438
TAST-20	–	14,785; 3642	–	0,739; 358
TAST-25	–	15,054; 3708	–	0,602; 292

ANHANG

Tab. A6. Dichten der Presslinge.

Probe	Absolute Dichte ρ_F / g·cm ⁻³ ; Relative Dichte / %		
	CPA	HP	STS
PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	7,394; 91	7,531; 92	7,495; 92
PbTe + 2% Bi ₂ Te ₃	7,231; 89	7,518; 92	7,458; 91
PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	7,496; 92	7,655; 94	7,495; 92
PbTe + 4% Bi ₂ Te ₃	7,881; 97	7,888; 97	7,488; 92
PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	7,775; 96	7,800; 96	7,558; 93
PbTe + 6% Bi ₂ Te ₃	7,699; 95	7,801; 96	7,708; 95
LAST-10	7,246; 90	7,497; 93	7,403; 92
LAST-12	7,453; 92	7,763; 96	7,663; 95
LAST-16	7,074; 87	7,752; 96	7,924; 98
LAST-20	7,476; 92	7,846; 97	7,671; 95
LAST-25	7,490; 92	7,781; 96	7,647; 94
BLST-10	7,142; 88	6,862; 84	6,950; 85
BLST-12	6,955; 85	6,901; 85	7,076; 87
BLST-16	7,367; 90	7,546; 92	7,491; 92
BLST-20	7,236; 89	7,377; 90	7,345; 90
BLST-25	7,205; 88	7,198; 88	7,492; 92
TAST-10, MA	6,180; 95	6,199; 95	6,405; 98
TAST-12, MA	6,382; 98	6,328; 97	6,385; 98
TAST-16, MA	6,120; 94	6,001; 93	6,275; 97
TAST-20, MA	6,265; 97	6,136; 95	6,177; 95
TAST-25, MA	5,971; 92	5,865; 91	6,169; 95
TAST-10, CBM	6,287; 97	6,243; 96	5,766; 89
TAST-12, CBM	6,310; 97	6,032; 93	5,989; 92
TAST-16, CBM	6,245; 96	6,248; 96	5,664; 87
TAST-20, CBM	6,192; 96	5,923; 91	5,474; 85
TAST-25, CBM	6,137; 95	5,849; 90	5,686; 88
BTST-10	6,365; 96	6,204; 94	6,097; 92
BTST-12	6,306; 96	6,327; 96	6,001; 91
BTST-16	6,348; 97	6,217; 95	6,074; 93
BTST-20	6,282; 96	6,242; 96	6,029; 92
BTST-25	6,370; 98	6,266; 96	5,745; 88

Tab. A7. Gitterkonstanten der polykristallinen Pulver.

Probe	Gitterkonstante $a / \text{\AA}$	Gitterkonstante $c / \text{\AA}$
PbTe (1)	6,4586(9)	–
PbTe (2)	6,4594(4)	–
PbTe (3)	6,4607(5)	–
SnTe (1)	6,3149(9)	–
SnTe (2)	6,3196(1)	–
Bi ₂ Te ₃	4,393(2)	30,45(4)
AgSbTe ₂ (1)	6,0766(8)	–
AgSbTe ₂ (2)	6,0803(6)	–

Tab. A8. Gitterkonstanten und Kristallitgrößen der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von PbTe + Bi₂Te₃.

Probe	Gitterkonstante $a (\text{\AA})$	Reflex (200): Lage $2\theta / ^\circ$; Halbwertsbreite $\Delta 2\theta / ^\circ$	Kristallitgröße d nach Scherrer (nm)
PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	6,4589(1)	27,64; 0,17	48
PbTe + 2% Bi ₂ Te ₃	6,4554(5)	27,67; 0,17	48
PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	6,4489(4)	27,70; 0,15	55
PbTe + 4% Bi ₂ Te ₃	6,4458(6)	27,71; 0,14	58
PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	6,4419(3)	27,74; 0,14	58
PbTe + 6% Bi ₂ Te ₃	6,4420(4)	27,75; 0,14	58

Tab. A9. Schmelzpunkte der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von PbTe + Bi₂Te₃.

Probe	Thermisches Ereignis bei Temperatur T_S / K
PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	1117,0(3); 1181,6(3)
PbTe + 2% Bi ₂ Te ₃	1115,5(3); 1178,3(3)
PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	1171,9(3)
PbTe + 4% Bi ₂ Te ₃	1167,4(3)
PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	1162,2(3)
PbTe + 6% Bi ₂ Te ₃	1155,2(3)

ANHANG

Tab. A10. Gitterkonstanten und Kristallitgrößen der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von LAST-*m* und BLST-*m*.

Probe	Gitterkonstante a (Å)	Reflex (200): Lage $2\theta / ^\circ$; Halbwertsbreite $\Delta 2\theta / ^\circ$	Kristallitgröße d nach Scherrer (nm)
LAST-10	6,4184(3)	27,84; 0,14	58
LAST-12	6,4225(5)	27,85; 0,14	58
LAST-16	6,4327(7)	27,80; 0,14	58
LAST-20	6,4380(3)	27,75; 0,14	58
LAST-25	6,4443(2)	27,71; 0,14	58
BLST-10	6,4181(6)	27,85; 0,16	51
BLST-12	6,4249(9)	27,82; 0,16	51
BLST-16	6,4308(8)	27,78; 0,15	55
BLST-20	6,4346(6)	27,78; 0,16	51
BLST-25	6,4406(7)	27,73; 0,16	51

Tab. A11. Schmelzpunkte der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von BLST-*m*.

Probe	Thermisches Ereignis bei Temperatur T_s / K		
BLST-12		1070,2(3);	1133,3(3)
BLST-16	817,7(3);	1076,3(3);	1144,5(3)
BLST-20	820,0(3);	1082,7(3);	1149,3(3)
BLST-25	821,2(3);	1087,2(3);	1158,7(3)

Tab. A12. Gitterkonstanten und Kristallitgrößen der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von TAST-*m* und BTST-*m*.

Probe	Gitterkonstante a (Å)	Reflex (200): Lage $2\theta / ^\circ$; Halbwertsbreite $\Delta 2\theta / ^\circ$	Kristallitgröße d nach Scherrer (nm)
TAST-10, MA	6,2600(4)	28,54; 0,14	59
TAST-12, MA	6,2663(3)	28,52; 0,13	63
TAST-16, MA	6,2749(4)	28,47; 0,14	59
TAST-20, MA	6,2799(9)	28,45; 0,14	59
TAST-25, MA	6,2868(4)	28,42; 0,13	63
TAST-10, CBM	6,2629(2)	28,52; 0,14	59
TAST-12, CBM	6,2700(4)	28,48; 0,14	59
TAST-16, CBM	6,2777(1)	28,44; 0,14	59
TAST-20, CBM	6,2843(1)	28,41; 0,14	59
TAST-25, CBM	6,2873(2)	28,40; 0,14	59
BTST-10	6,2748(3)	28,47; 0,14	59
BTST-12	6,2789(1)	28,44; 0,14	59
BTST-16	6,2839(2)	28,43; 0,14	59
BTST-20	6,2884(5)	28,41; 0,13	59
BTST-25	6,2915(6)	28,42; 0,13	59

12.2 Zusätzliche Ergebnisse

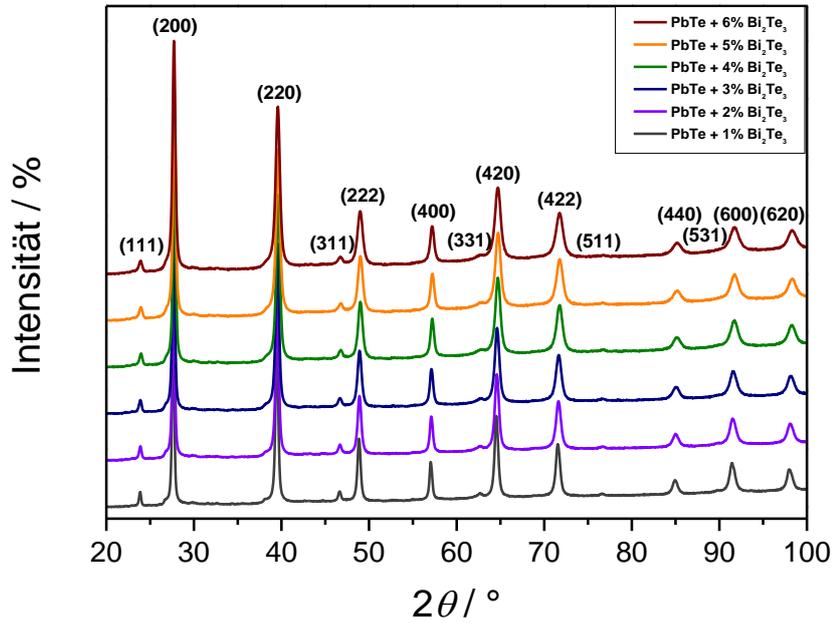


Abb. A1. Röntgenpulverdiffraktogramme der ungetemperten nanoskaligen Pulver von PbTe + Bi₂Te₃; indiziert nach [82].

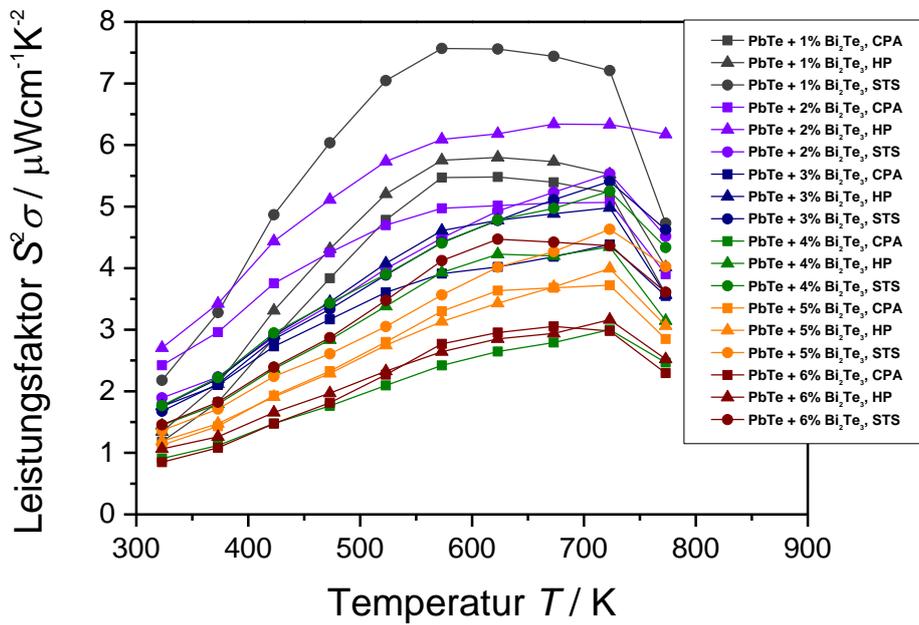


Abb. A2. Leistungsfaktoren der Presslinge von PbTe + Bi₂Te₃.

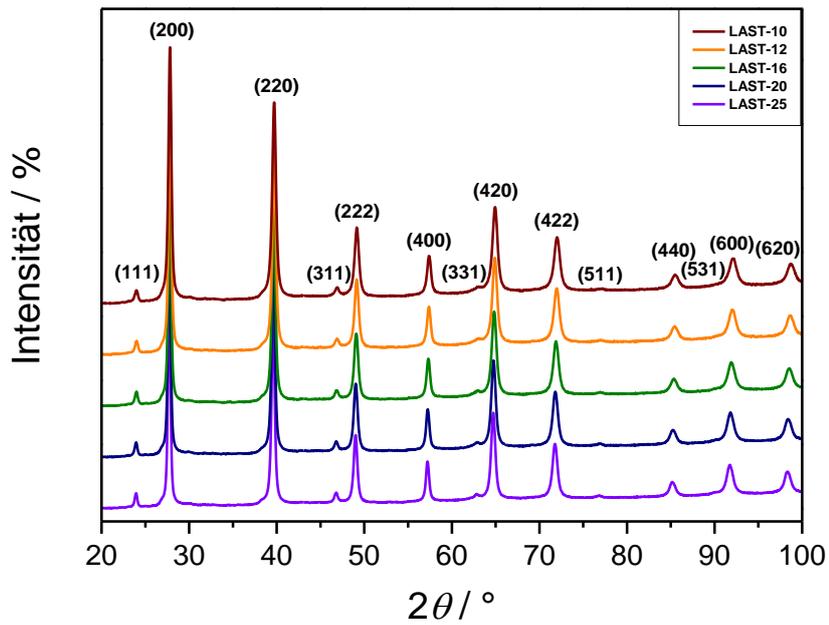


Abb. A3. Röntgenpulverdiffraktogramme der ungetemperten nanoskaligen Pulver von LAST-*m*; indiziert nach [82].

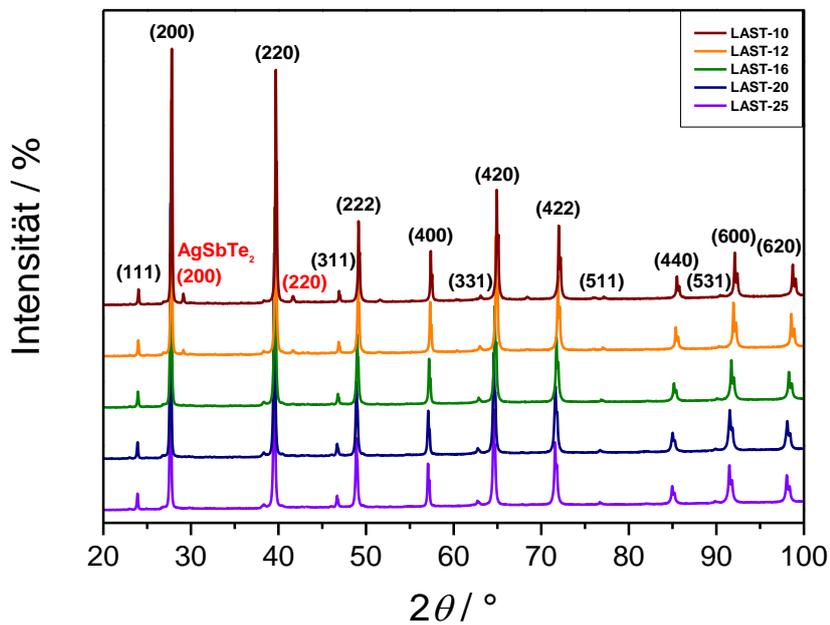


Abb. A4. Röntgenpulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von LAST-*m*, mit veränderten Mahlbedingungen (Dauer: 18 h, Umdrehungen: 450 min⁻¹, Kugel-zu-Pulver-Verhältnis: 4:1); indiziert nach [82].

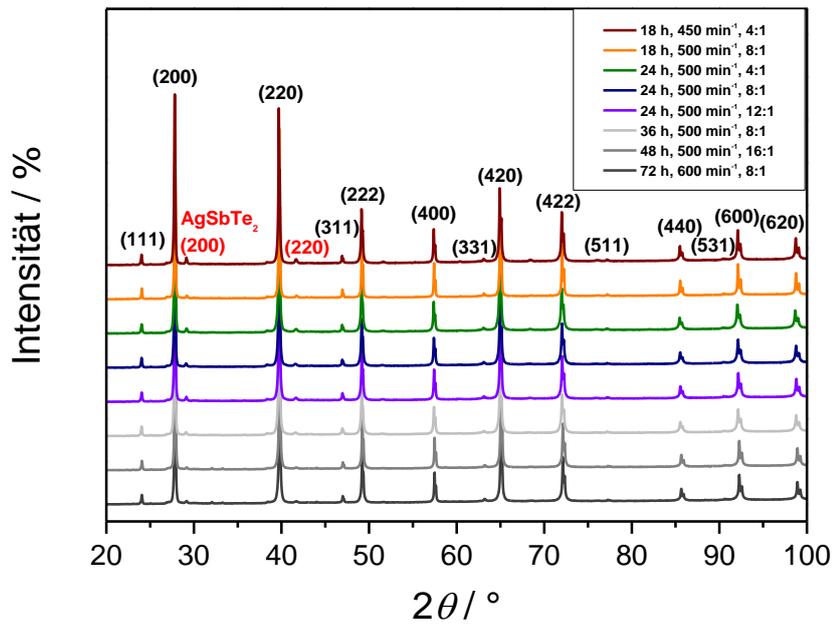


Abb. A5. Röntgenpulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von LAST-10, mit variierenden Mahlbedingungen (Legende: Dauer, Umdrehungen, Kugel-zu-Pulver-Verhältnis); indiziert nach [82].

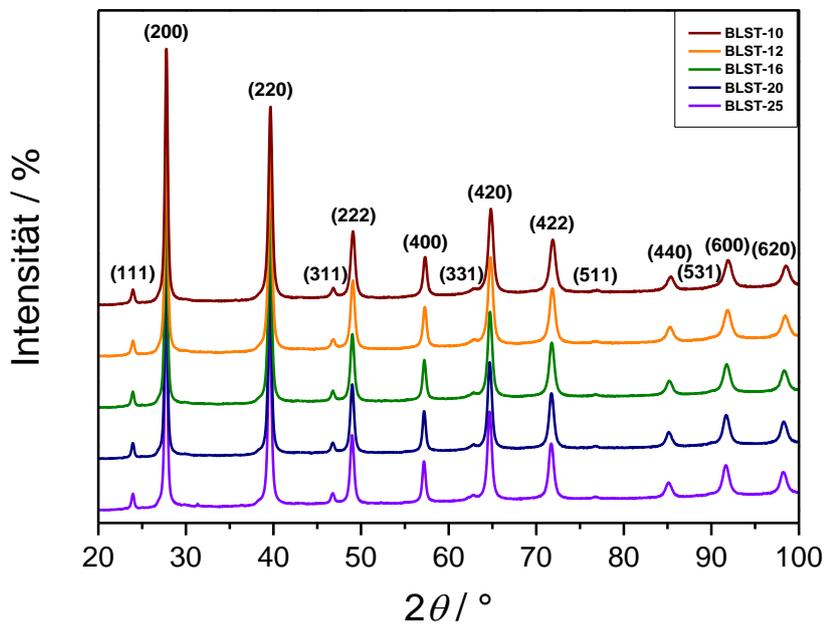


Abb. A6. Röntgenpulverdiffraktogramme der ungetemperten nanoskaligen Pulver von BLST-*m*; indiziert nach [82].

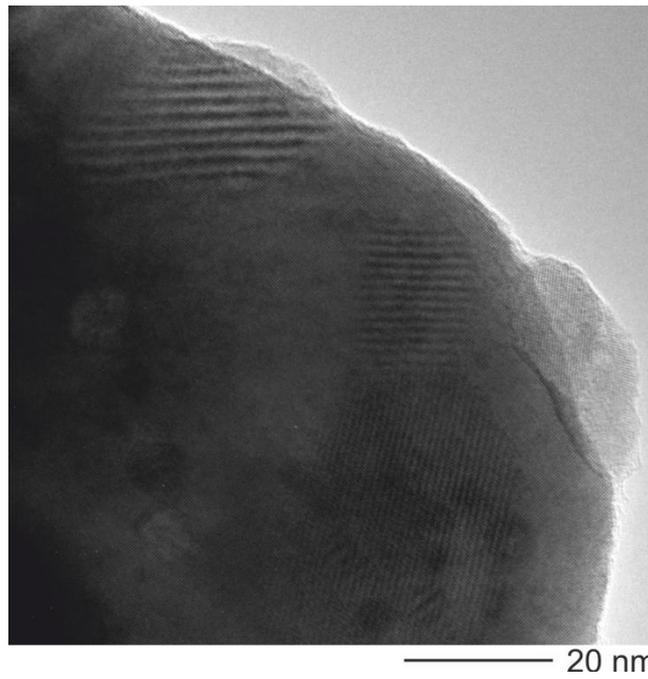


Abb. A7. HRTEM-Aufnahme von verriebe-nem, kurzzeitgesintertem nanoskaligen Pulver von BLST-10.

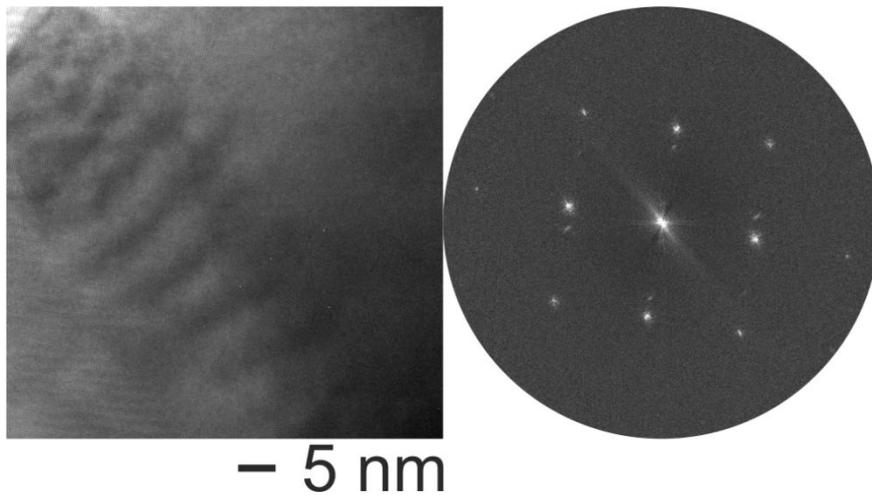


Abb. A8. HRTEM-Aufnahme von verriebe-nem, heißgepresstem nanoskaligen Pulver von BLST-10, mit Beugungsmuster.

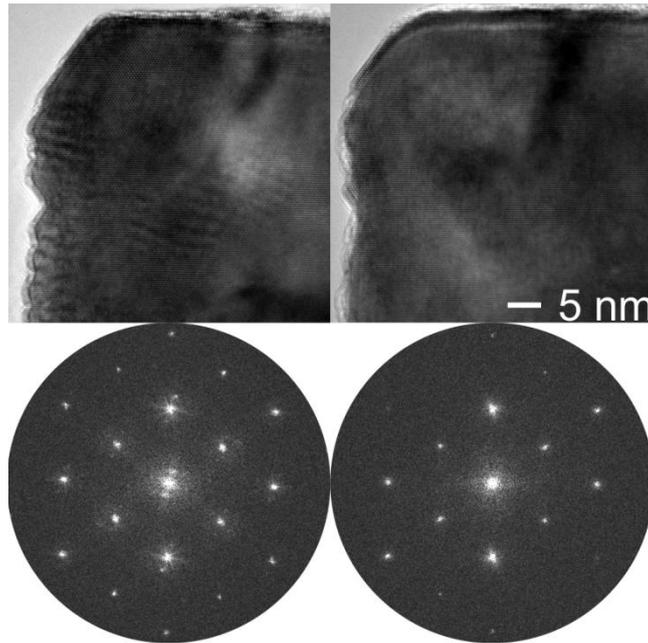


Abb. A9. HRTEM-Aufnahme von verriebe-nem, kaltgepresstem / langzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von BLST-10, mit Beugungsmustern.

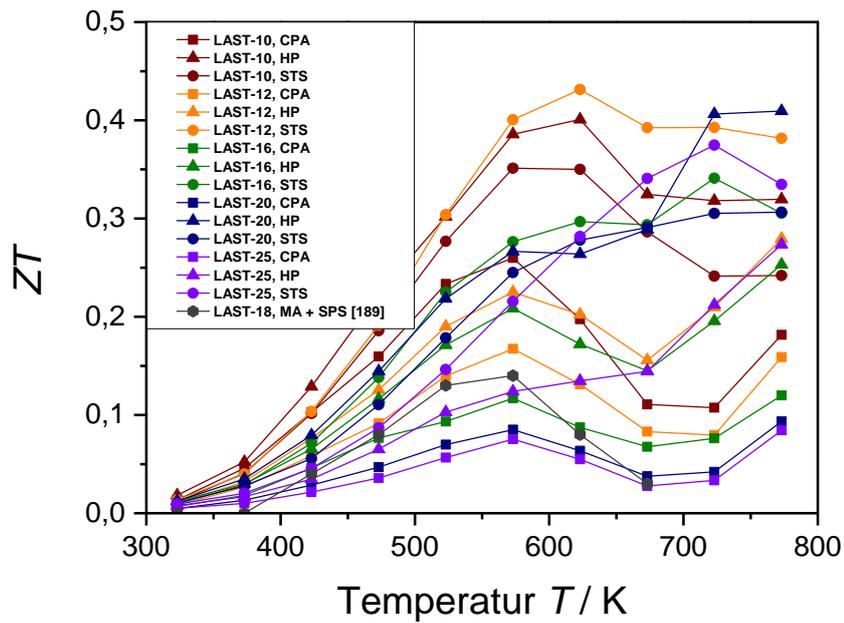


Abb. A10. Leistungsfaktoren der Presslinge von LAST- m .

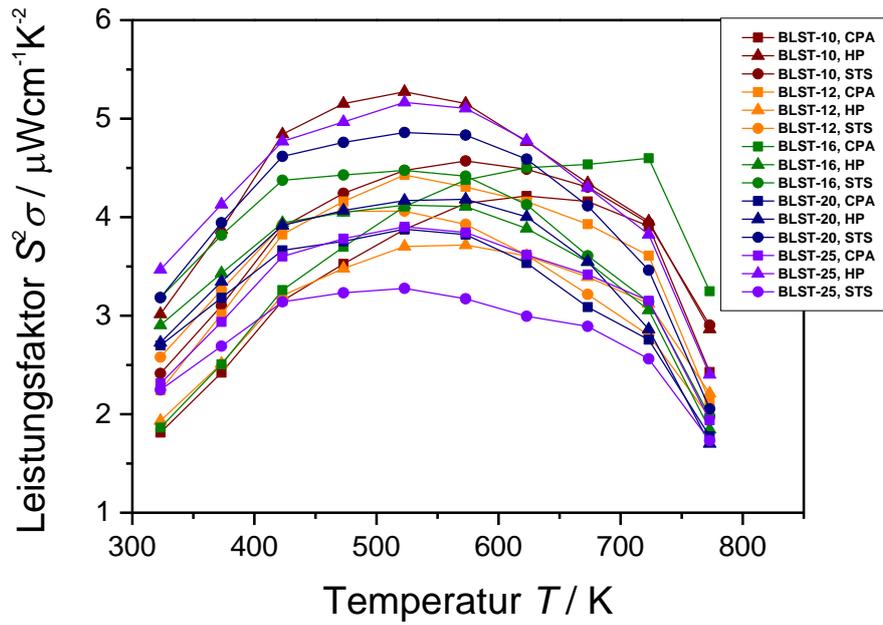


Abb. A11. Leistungsfaktoren der Presslinge von BLST-*m*.

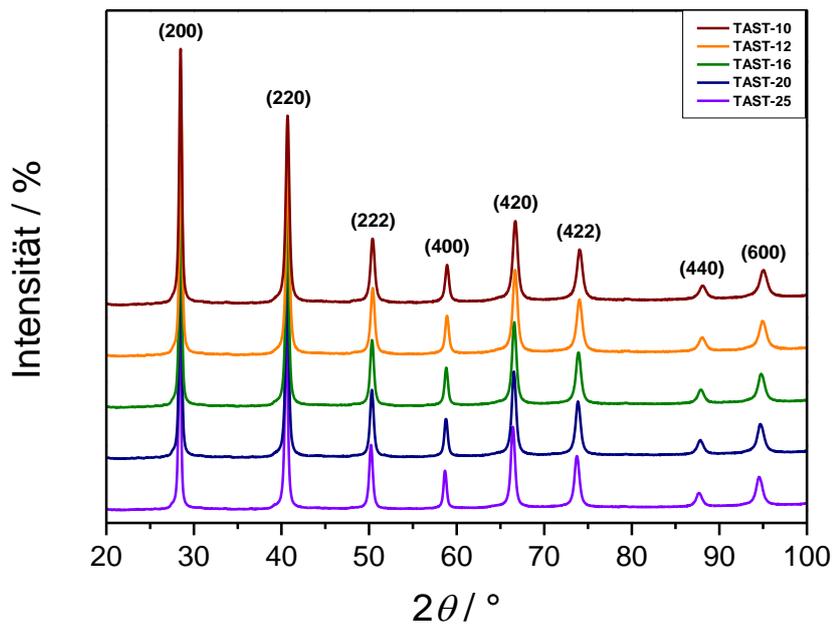


Abb. A12. Röntgenpulverdiffraktogramme der ungetemperten nanoskaligen Pulver von TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren; indiziert nach [236].

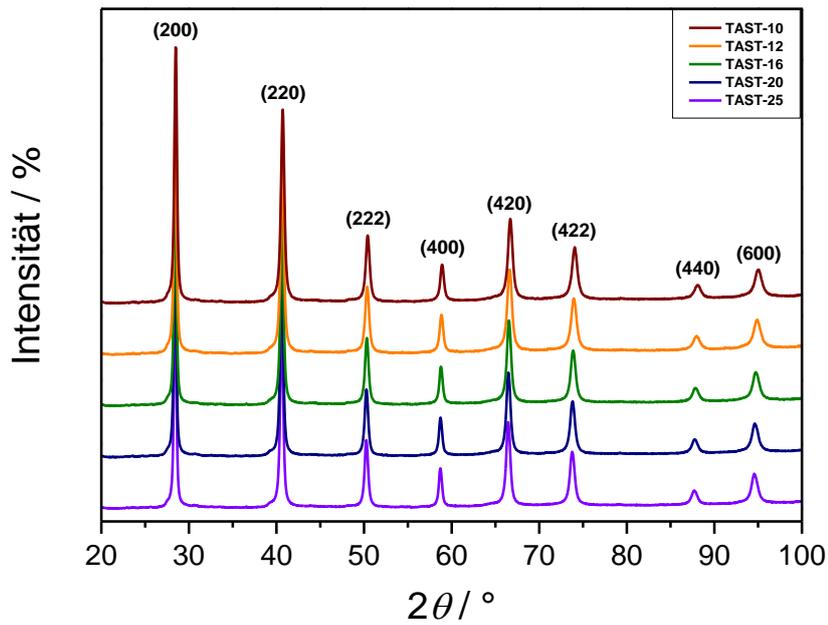


Abb. A13. Röntgenpulverdiffraktogramme der ungetemperten nanoskaligen Pulver von TAST-*m* aus dem Co-Kugelmahlen; indiziert nach [236].

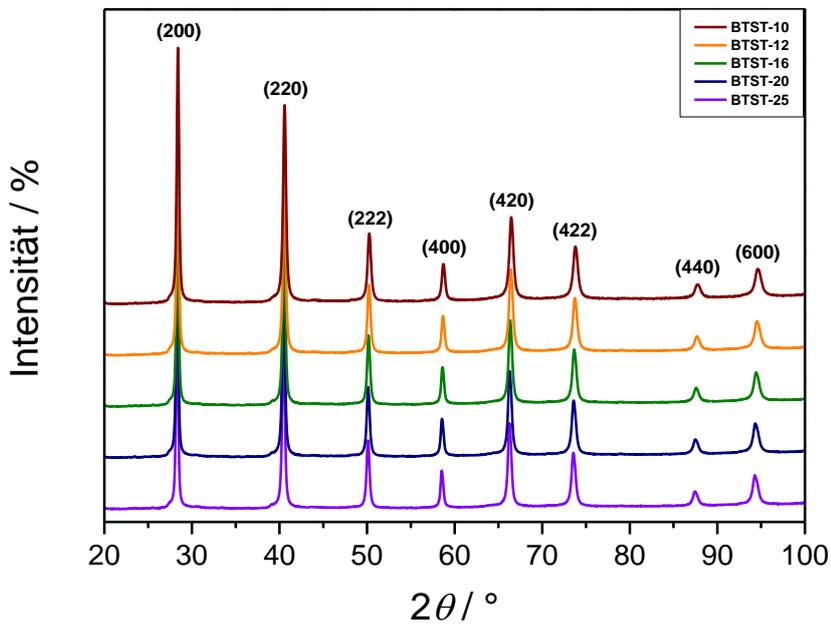


Abb. A14. Röntgenpulverdiffraktogramme der ungetemperten nanoskaligen Pulver von BTST-*m*; indiziert nach [236].

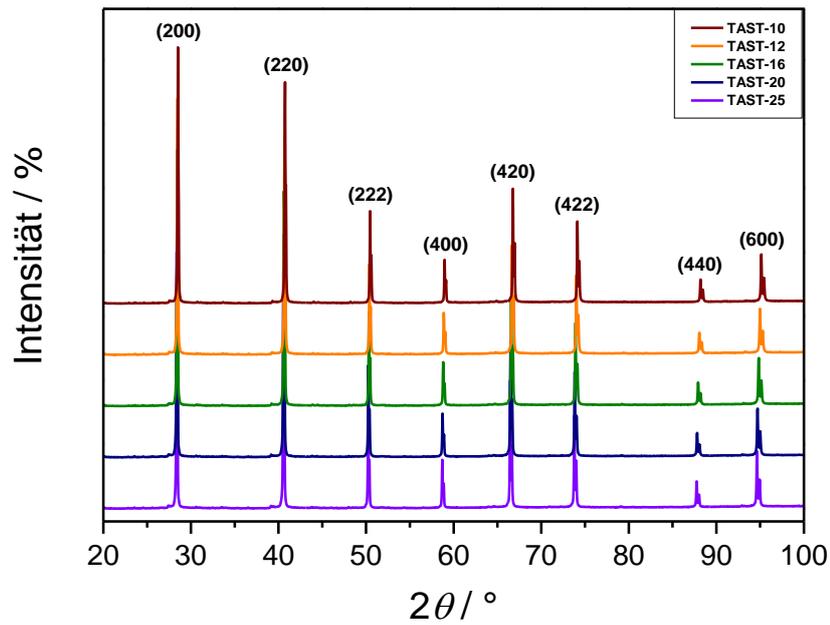


Abb. A15. Röntgenpulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von TAST-*m* aus dem Co-Kugelmahlen; indiziert nach [236].

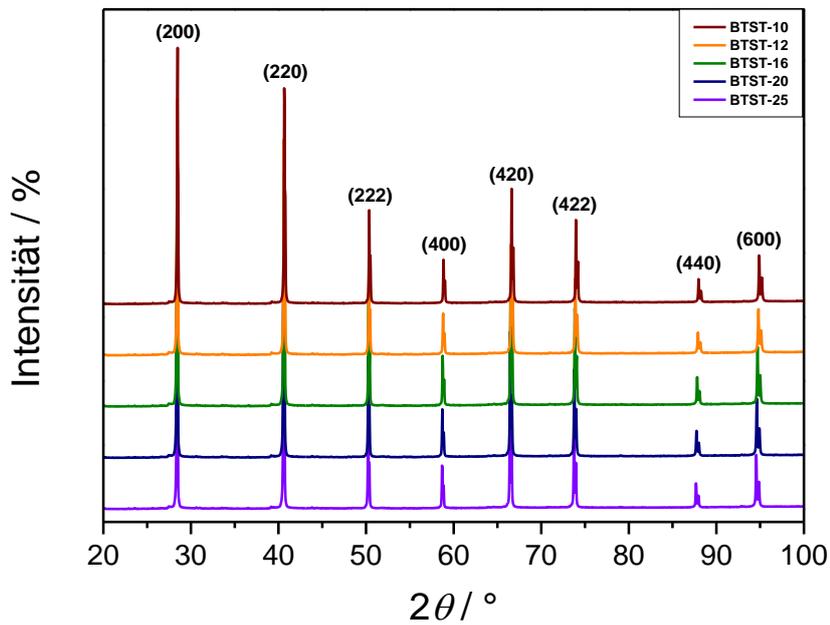


Abb. A16. Röntgenpulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von BTST-*m*; indiziert nach [236].

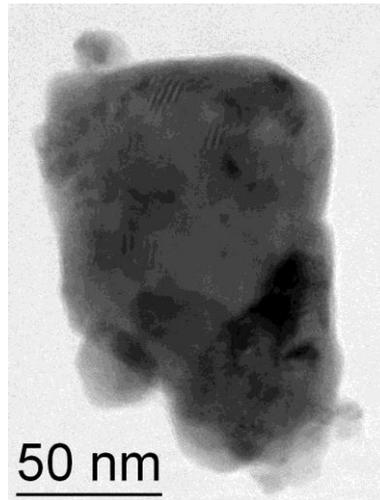


Abb. A17. TEM-Aufnahme von kurzzeitgetempertem nanoskaligen Pulver von TAST-10 aus dem Co-Kugelmahlen.

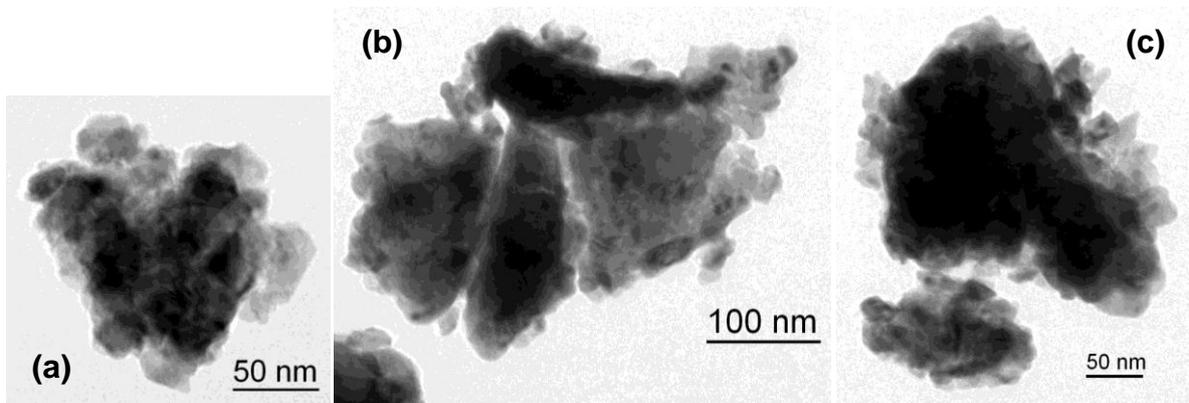


Abb. A18. TEM-Aufnahmen von verriebenen, kaltgepresstem / langzeitgetemperten nanoskaligen Pulver von TAST-10 aus dem Mechanischen Legieren.

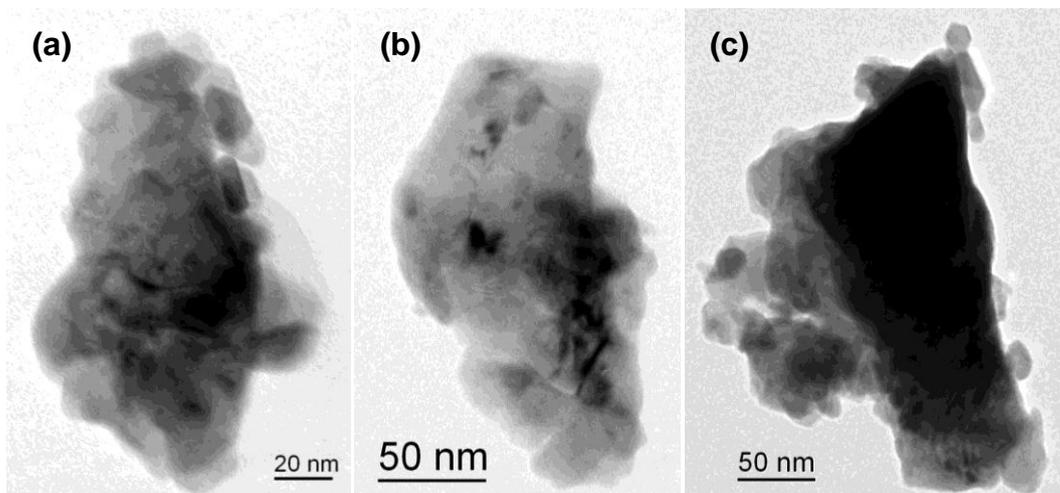


Abb. A19. TEM-Aufnahmen von verriebenen, heißgepresstem nanoskaligen Pulver von TAST-10 aus dem Mechanischen Legieren.

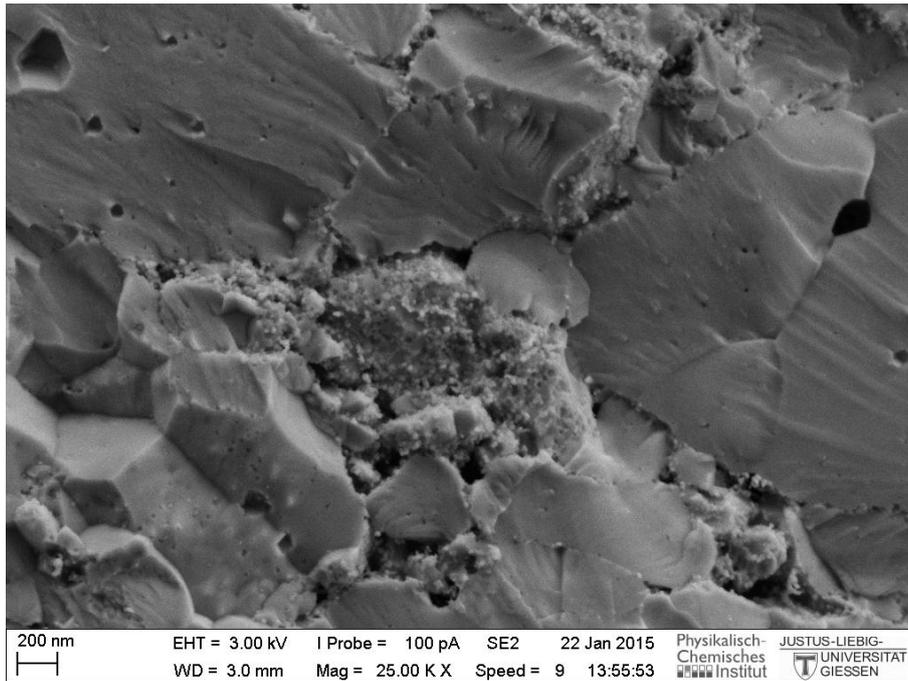


Abb. A20. SEM-Aufnahme von einem heißgepressten Pressling von BTST-10.

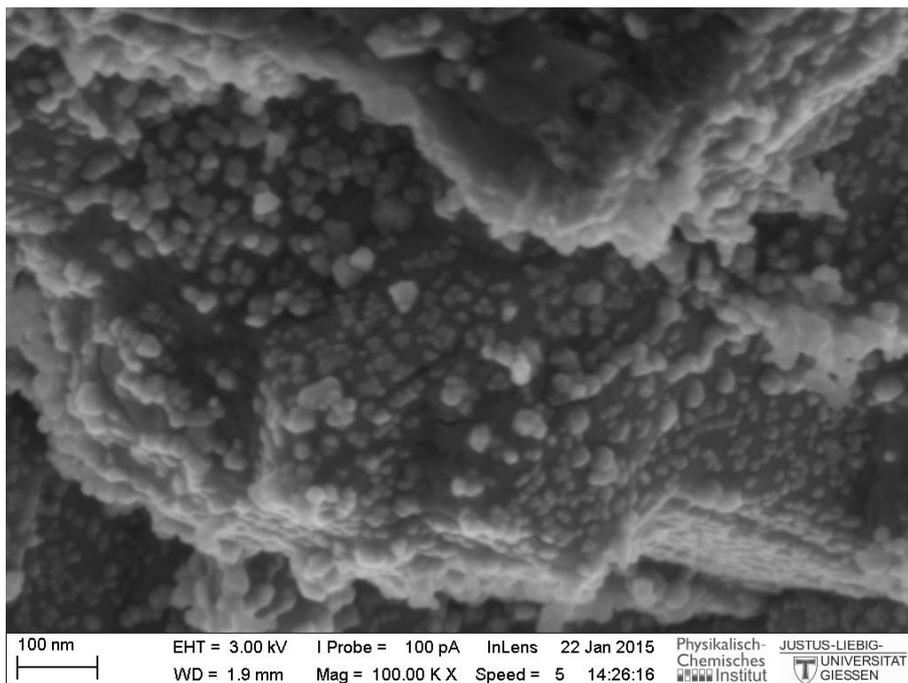


Abb. A21. HRSEM-Aufnahme von einem kurzzeitgesinterten Pressling von BTST-10.

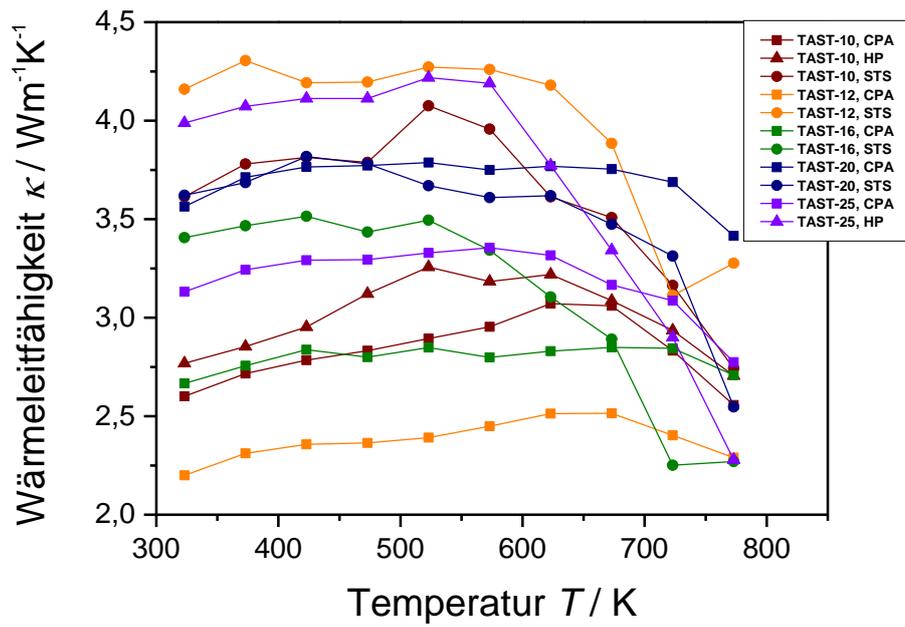


Abb. A22. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren, erster Messzyklus.

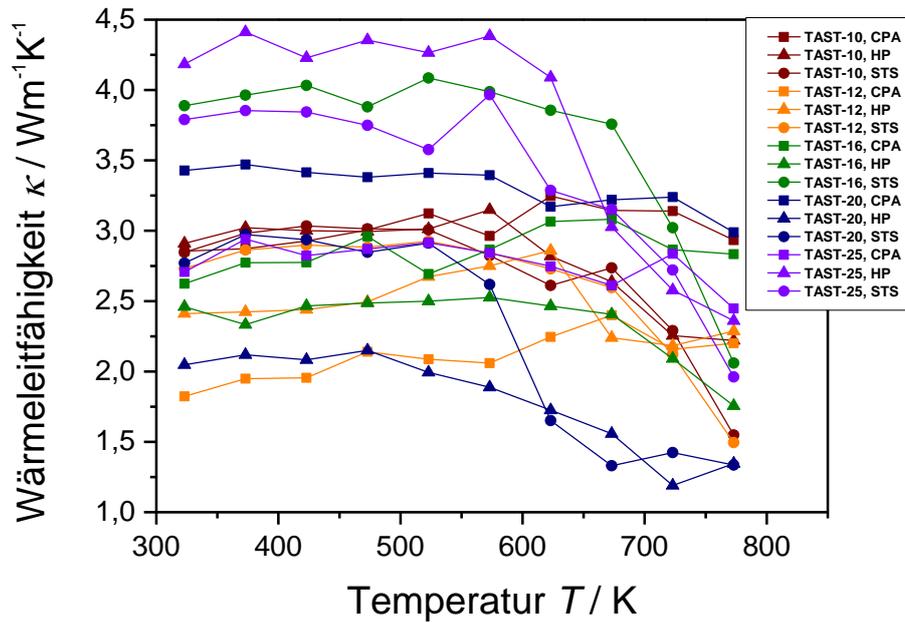


Abb. A23. Wärmeleitfähigkeiten der Presslinge von TAST-*m* aus dem Co-Kugelmahlen, erster Messzyklus.

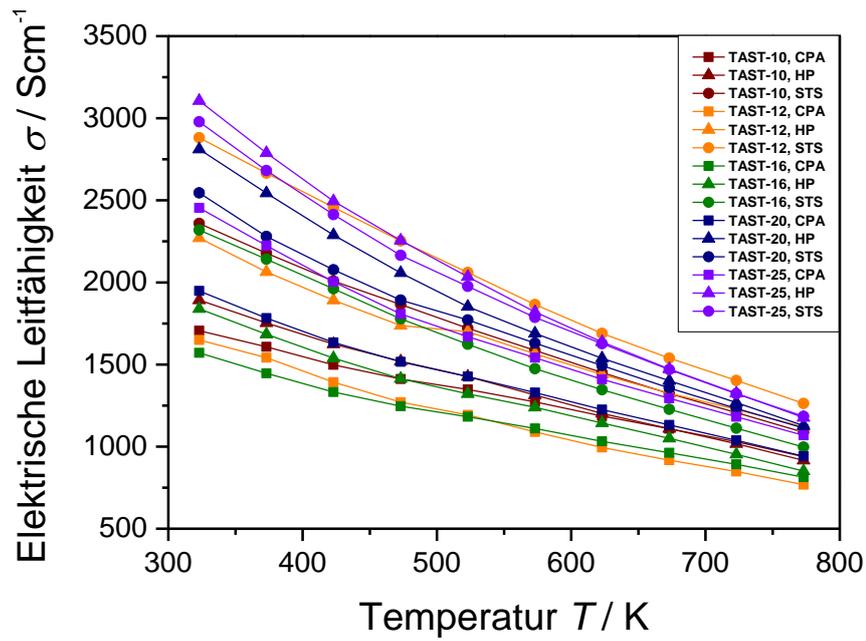


Abb. A24. Elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge von TAST- m aus dem Co-Kugelmahlen.

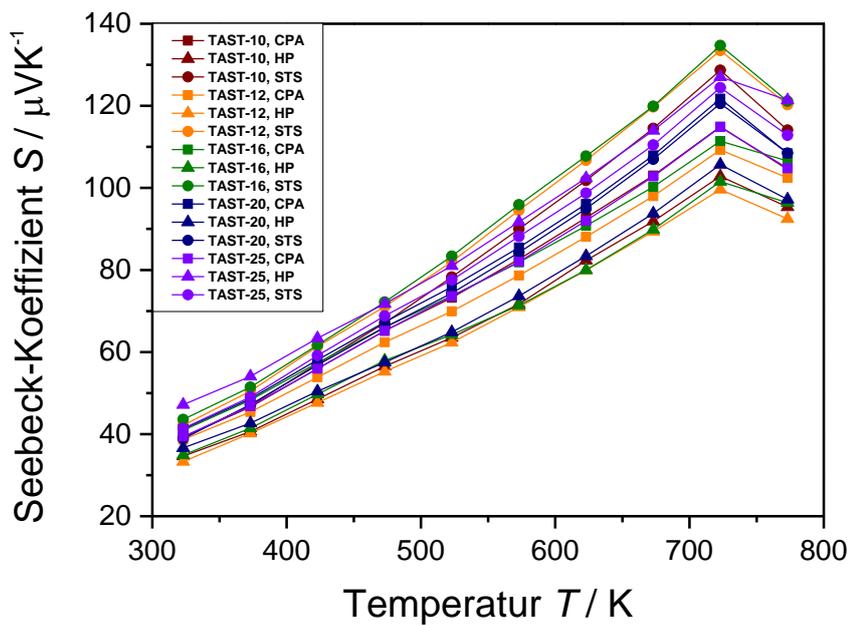


Abb. A25. Seebeck-Koeffizienten der Presslinge von TAST- m aus dem Co-Kugelmahlen.

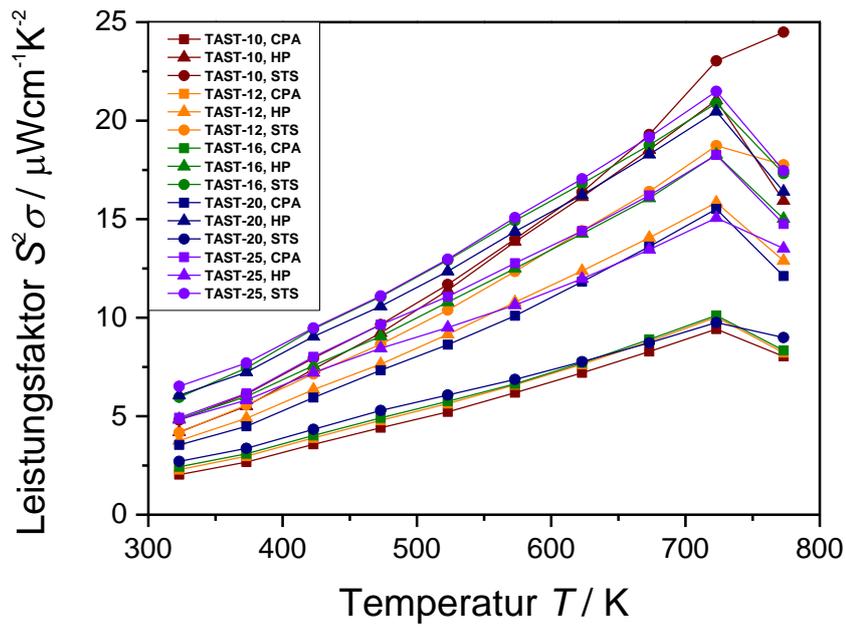


Abb. A26. Leistungsfaktoren der Presslinge von TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren.

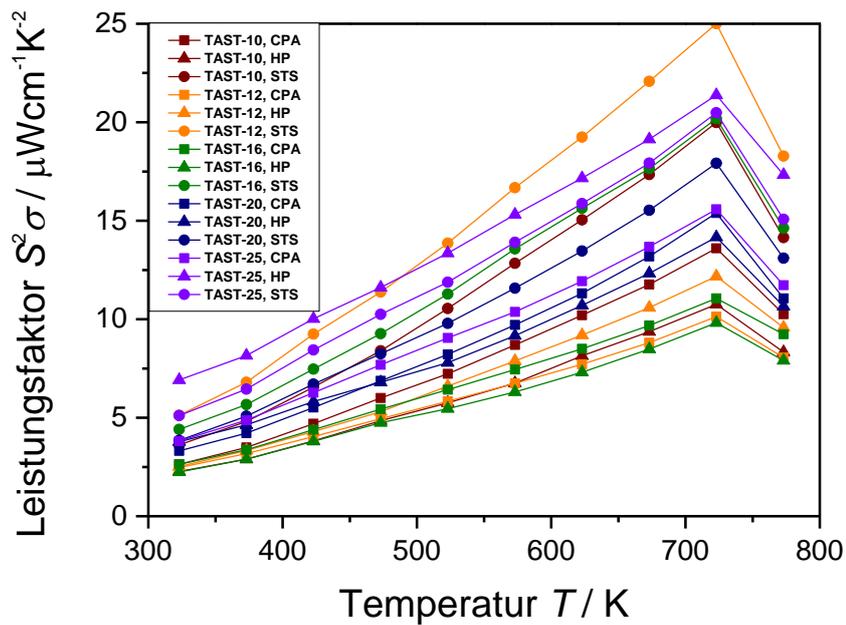


Abb. A27. Leistungsfaktoren der Presslinge von TAST-*m* aus dem Co-Kugelmahlen.

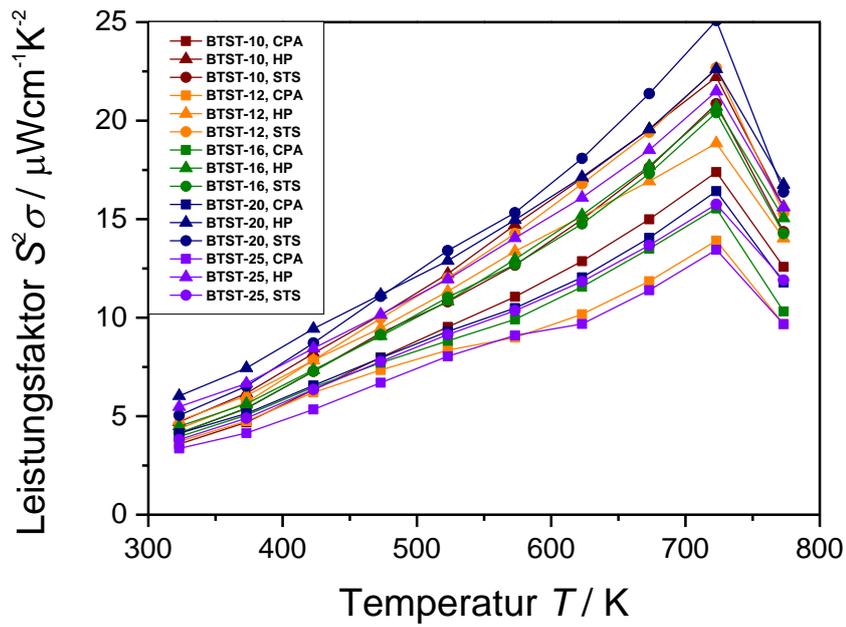


Abb. A28. Leistungsfaktoren der Presslinge von BTST-*m*.

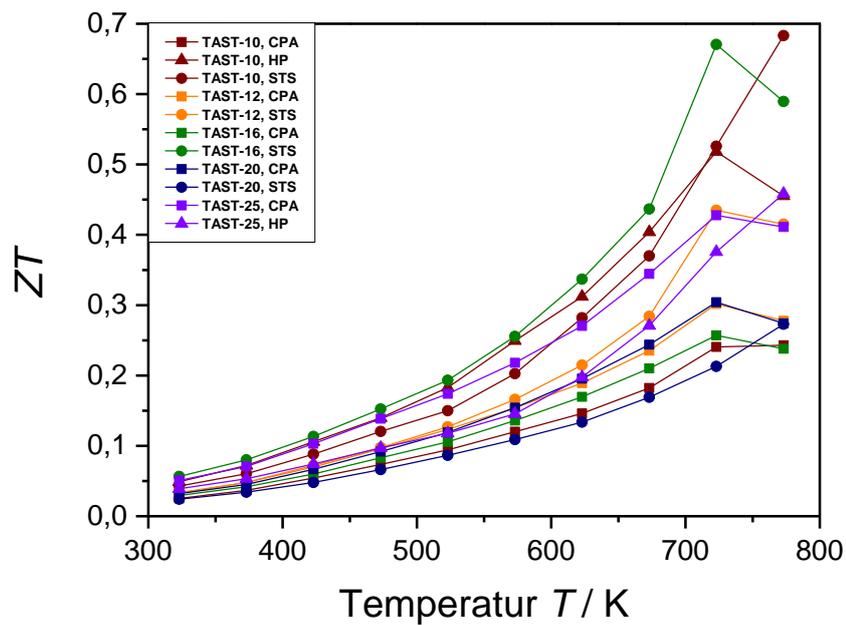


Abb. A29. Gütezahlen der Presslinge von TAST-*m* aus dem Mechanischen Legieren, berechnet mit der Wärmeleitfähigkeit aus dem ersten Messzyklus.

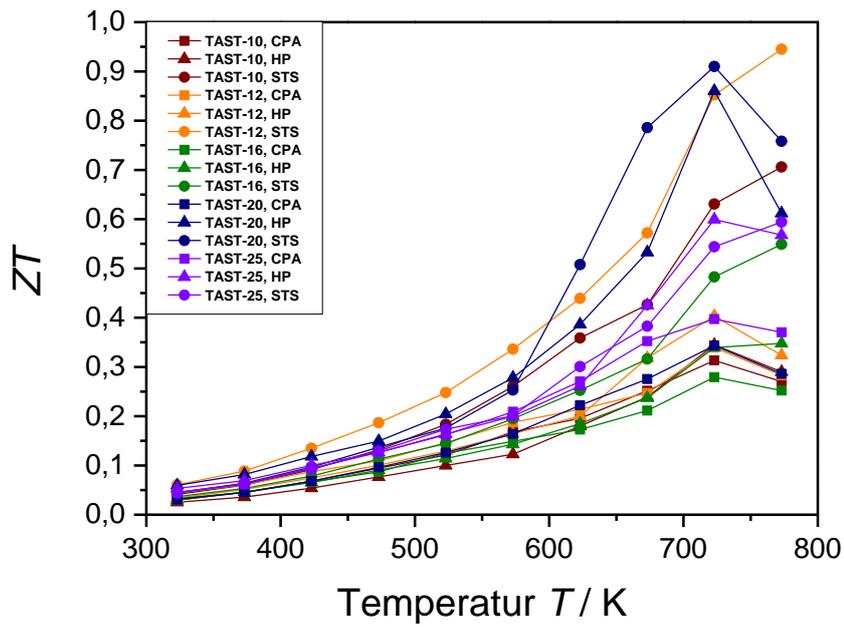


Abb. A30. Gütezahlen der Presslinge von TAST- m aus dem Co-Kugelmahlen, berechnet mit der Wärmeleitfähigkeit aus dem ersten Messzyklus.

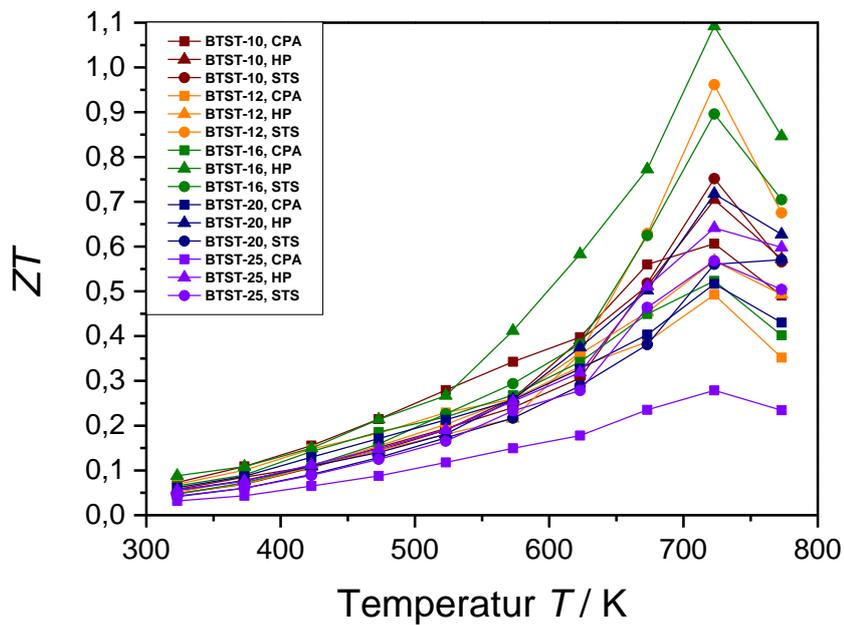


Abb. A31. Gütezahlen der Presslinge von BTST- m , berechnet mit der Wärmeleitfähigkeit aus dem ersten Messzyklus.

13 DANKSAGUNG

Ich danke Frau Prof. Dr. Sabine Schlecht für die Initiierung und Anwerbung des DFG-Projektes mit der damit verbundenen Möglichkeit, diese Doktorarbeit anfertigen zu können sowie für die Stellung dieses sehr interessanten und aktuellen, interdisziplinären Themas.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Eckhard Müller und Herrn Prof. Dr. Mathias Wickleder für die Übernahme der Gutachtertätigkeit und die Geduld, die sie mir gegenüber erbracht haben sowie die Flexibilität bei der Aufnahme in ihre Arbeitsgruppen angesichts der außergewöhnlichen Umstände während dieser ereignisreichen Zeit. Ebenso möchte ich den weiteren Prüfern Herrn Prof. Dr. Peter Klar und Herrn Prof. Dr. Bernd Smarsly danken.

Ein großer Dank gilt allen fleißigen technischen Helfern und wissenschaftlichen Kooperationspartnern, darunter Günter Koch, Anne Schulze und Hubert Wörner aus der Arbeitsgruppe Wickleder, Dr. Andreas Schmitz aus der Arbeitsgruppe Müller, David Hartung aus der Arbeitsgruppe Klar, Torben Dankwort aus der Arbeitsgruppe Kienle und Dr. Klaus Peppler aus der Arbeitsgruppe Janek, durch deren Mitwirken gemeinsame wissenschaftliche Veröffentlichungen realisiert werden konnten.

Ich möchte allen ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Schlecht einen Dank aussprechen, insbesondere den früheren Kommilitonen meines Jahrgangs und langjährigen Weggefährten Friederike Gasiorek, Ekrem Güneş und Anne Schulze sowie den gegenwärtigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Wickleder für die anregenden Gespräche in den gemeinsamen Kaffeepausen, die ich sehr genossen habe.

Ein ganz besonderes Dankeschön gebührt Herrn Dr. Michael Serafin, dem es mit seiner angenehmen Art in unnachahmlicher Weise gelang, in mir die Leidenschaft für die Chemie zu entfachen und der mir zahlreiche praktische Techniken und die nötigen Fertigkeiten im Labor beibrachte. Bei Problemstellungen kristallographischer Art stand er mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite.

Ich möchte mich ebenso bei meiner Familie, vor allem meinen Eltern, bedanken, die immer an mich geglaubt und mich bei meinen Vorhaben stets unterstützt haben.

Abschließend geht ein Dank an all die gewissenhaften Korrekturleser dieser Arbeit, die mir geholfen haben, den Fehlerteufel weitestgehend auszumerzen.

14 SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

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.

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.

Gießen, den 9. Juni 2016

Oliver Falkenbach