

Synthese und Strukturierung von  
Chalkogenid-basierten Thermoelektrika

Synthesis and chemical structuring of  
chalcogenide based thermoelectrics

Dissertation

Zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Jan Peilstöcker

geboren in Wetzlar

dem Fachbereich 08 (Biologie und Chemie)

der Justus-Liebig-Universität Gießen

April 2020



*Für meine Familie*



*„Leicht ist das Leben für keinen von uns. Doch was nützt das, man muss Ausdauer haben und vor allem Zutrauen zu sich selbst. Man muss daran glauben, für eine bestimmte Sache begabt zu sein, und diese Sache muss man erreichen, koste es, was es wolle.“*

Marie Curie



Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2016 bis März 2019 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie zunächst unter der Leitung von Prof. Dr. Mathias S. Wickleder begonnen und ab April 2017 unter der Leitung von Dr. Wolfgang G. Zeier am Institut für Physikalische Chemie abgeschlossen.

Erstgutachter: Dr. Wolfgang G. Zeier

Zweitgutachter: Prof. Dr. Mathias S. Wickleder

Drittprüfer: Prof. Dr. Peter J. Klar

Viertprüfer: Prof. Dr. Siegfried Schindler

Eingereicht am: 17.04.2020



## Publikationen

[1] F. Böcher, S. P. Culver, **J. Peilstöcker**, K. S. Weldert, W. G. Zeier, „Vacancy and anti-site disorder scattering in AgBiSe<sub>2</sub> thermoelectrics“, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3906-3914.

DOI: 10.1039/c7dt00381a

[2] T. Bernges\*, **J. Peilstöcker**\*, M. Dutta, S. Ohno, S. P. Culver, K. Biswas, W. G. Zeier, „Local Structure and Influence of Sb Substitution on the Structure–Transport Properties in AgBiSe<sub>2</sub>“, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 14, 9236-9245. DOI:10.1021/acs.inorgchem.

9b00874

[3] **J. Peilstöcker**, T. Sichumsaeng, W. G. Zeier, „Monitoring the structural changes and polyhedral evolution in the thermoelectric material CuSbS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>“, (in preparation)

[4] D. Schüpfer, F. Badaczewski, **J. Peilstöcker**, H. Shim, V. Presser, B. Smarsly, P. J. Klar, „Monitoring the thermally induced transition from sp<sup>3</sup>-bonded into sp<sup>2</sup>-bonded carbons“, (in preparation)



## Abstract – English

Within the scope of the presented study, three potential chalcogenide-based thermoelectric material systems were investigated regarding their structural as well as thermoelectric properties. The focus was on materials that consist of available and non-toxic elements, as this is necessary for a broad commercial application in heat energy recovering by thermoelectrics. To achieve this, attention must be paid to the thermoelectric efficiency, which is given by the figure of merit  $zT$ . For high efficiency, thermoelectrics must have a high electrical conductivity as well as a high Seebeck coefficient, but at the same time a low thermal conductivity.

Within this work the structural and thermoelectric properties of  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  were investigated. The structural characterization shows a successful silver incorporation up to a content of  $x = 0.4$  and a solubility limit at  $x = 0.42$ . The thermoelectric figure of merit shows no improvement due to the significant decrease of the Seebeck coefficient and the increase of the thermal conductivity with increasing silver concentration. However, it could be shown that a directional measurement is of the utmost importance due to the preferential orientation of this material system.

Samples of the  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$  series show a successful incorporation of  $\text{Sb}^{3+}$  on both crystallographically different  $\text{Bi}^{3+}$  sites despite the structural difference at room temperature. It was possible to achieve a successful incorporation of  $\text{Sb}^{3+}$  up to a content of  $x = 0.15$ . The incorporation of antimony reduced the second phase transition temperature by 40 K. The thermoelectric properties show a change in charge carriers from electrons to holes, which are probably caused by intrinsic defects in the material.

In the end, the solid solution of  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$  was characterized structurally and on its thermal conductivity, since this material system has so far been little investigated in the literature. The structural characterization demonstrates successful incorporation of selenium into the structure, but in the presence of minor phase. Furthermore, the lattice parameters and the volume of polyhedra increase linearly with increasing selenium content. Due to the large band gap and the resulting high electrical resistance of the synthesized samples, only the thermal conductivity could be investigated.



## Kurzzusammenfassung – Deutsch

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden drei potentielle chalcogenid basierte thermoelektrische Materialsysteme bezüglich ihrer strukturellen als auch thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Dabei lag das Augenmerk auf Materialien, welche aus gut verfügbaren und nicht toxischen Elementen bestehen, da diese für eine kommerzielle und breite Anwendung für die Wärmerückgewinnung mittels Thermoelektrika notwendig ist. Darüber hinaus muss auf die thermoelektrische Effizienz geachtet werden, welche durch die Gütezahl  $zT$  gegeben ist. Für eine hohe Effizienz müssen Thermoelektrika eine hohe elektrische Leitfähigkeit und einen ebenfalls hohen Seebeck-Koeffizienten aber zugleich eine niedrige thermische Leitfähigkeit besitzen. Innerhalb dieser Arbeit wurden die strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften von  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  untersucht. Die strukturelle Charakterisierung zeigt einen erfolgreichen Silbereinbau bis zu einem Gehalt von  $x = 0,4$  und ein Löslichkeitslimit bei  $x = 0,42$ . Die thermoelektrische Gütezahl zeigt aufgrund der deutlichen Abnahme des Seebeck-Koeffizienten und der Zunahme der thermischen Leitfähigkeit keine Verbesserung. Allerdings konnte gezeigt werden, dass aufgrund der Vorzugsorientierung bei diesem Materialsystem die richtungsabhängige Messung von größter Wichtigkeit ist. Die Proben der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$  Reihe zeigen einen erfolgreichen Einbau von  $\text{Sb}^{3+}$  auf beide  $\text{Bi}^{3+}$ -Positionen trotz des strukturellen Unterschiedes bei Raumtemperatur. Es konnte ein erfolgreicher Einbau von  $\text{Sb}^{3+}$  bis zu einem Gehalt von  $x = 0,15$  erreicht werden. Durch den Einbau von Antimon konnte die zweite Phasenumwandlungstemperatur um 40 K reduziert werden. Die thermoelektrischen Eigenschaften zeigen einen Wechsel der Ladungsträger von Elektronen zu Löchern hin, welcher vermutlich durch intrinsische Defekte im Material hervorgerufen werden. Zuletzt wurde die feste Lösung von  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{S}_x$  strukturell und auf ihre thermische Leitfähigkeit hin charakterisiert, da dieses Materialsystem bislang nur wenig in der Literatur beschrieben wurde. Die strukturelle Charakterisierung beweist einen erfolgreichen Einbau von Selen in die Struktur, jedoch in Anwesenheit einer Nebenphase. Des Weiteren nehmen die Gitterparameter und Polyedervolumen mit steigendem Selengehalt linear zu. Aufgrund der großen Bandlücke und des dadurch hohen elektrischen Widerstandes der Proben konnte hier nur die thermische Leitfähigkeit der Proben gemessen werden.



# Inhaltsverzeichnis

Publikationen .....	V
Abstract – English .....	VII
Kurzzusammenfassung – Deutsch .....	IX
Inhaltsverzeichnis .....	XI
Abkürzungsverzeichnis .....	XV
Abbildungsverzeichnis .....	XVII
Tabellenverzeichnis .....	XXIII
<b>1. Einleitung und Theorie .....</b>	<b>1</b>
1.1 Thermoelektrische Effekte .....	1
1.2 Thermoelektrische Gütezahl $zT$ .....	5
1.3 Elektrischer Transport im Festkörper .....	8
1.4 Thermischer Transport im Festkörper .....	10
1.4.1 Gitterwärmeleitfähigkeit .....	12
1.4.2 Gitterschwingungen .....	13
1.4.3 Streuprozesse .....	16
1.5 Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl $zT$ .....	20
1.5.1 Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit .....	20
1.5.2 Optimierung des Seebeck-Koeffizienten .....	21
1.5.3 Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit .....	24
1.6 Materialsysteme .....	27
1.6.1 $TiS_2$ .....	27
1.6.3 $AgBiSe_2$ .....	34
1.6.5 $CuSbS_2$ .....	39
<b>2. Experimenteller Teil .....</b>	<b>41</b>
2.1 Synthesen .....	41
2.1.1 $Ag_xTiS_2$ .....	41
2.1.2 $AgBi_{1-x}Sb_xSe_2$ .....	42
2.1.3 $CuSbS_{2-x}Se_x$ .....	42
2.1.7 Herstellung der Presslinge .....	43

<b>2.2 Charakterisierungsmethoden</b> .....	44
2.2.1 Strukturelle Charakterisierung .....	44
2.2.2 Thermoelektrische Charakterisierung .....	44
2.2.3 Thermische Diffusivität .....	45
2.2.4 Schallgeschwindigkeitsmessung.....	46
2.2.5 Elektrischer Widerstand und Seebeck-Koeffizient.....	48
2.2.6 Raman Spektroskopie .....	48
<b>3. Auswertung und Diskussion</b> .....	51
<b>3.1 Ag<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub></b> .....	51
3.1.1 Strukturelle Charakterisierung von Ag <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub> .....	52
3.1.2 Elektronische Charakterisierung von Ag <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub> .....	56
3.1.3 Thermische Charakterisierung von Ag <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub> .....	61
3.1.4 Thermoelektrische Gütezahl von Ag <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub> .....	63
<b>3.2 AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub></b> .....	64
3.2.1 Strukturelle Charakterisierung von AgBi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> Se <sub>2</sub> .....	65
3.2.2 Elektronische Charakterisierung von AgBi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> Se <sub>2</sub> .....	67
3.2.3 Thermische Charakterisierung von AgBi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> Se <sub>2</sub> .....	69
3.2.4 Thermoelektrische Gütezahl von AgBi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> Se <sub>2</sub> .....	71
<b>3.3 CuSbS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub></b> .....	72
3.3.1 Strukturelle Charakterisierung von CuSbS <sub>2-x</sub> Se <sub>x</sub> .....	72
3.3.2 Thermische Charakterisierung von CuSbS <sub>2-x</sub> Se <sub>x</sub> .....	76
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	79
<b>5. Danksagung</b> .....	81
<b>6. Appendix</b> .....	83
<b>6.1 Weitere Materialsysteme</b> .....	83
6.1.1 Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> .....	83
6.1.2 Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> .....	85
<b>6.2 Synthese</b> .....	86
6.2.1 Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13-x</sub> Se <sub>x</sub> .....	86
6.2.2 Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> .....	87
<b>6.3 Ergebnisse</b> .....	87
6.3.1 Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13-x</sub> Se <sub>x</sub> .....	88
6.3.2 Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> .....	92

<b>6.4 Röntgenpulverdiffraktogramme</b> .....	93
<b>6.5 Verfeinerte Strukturparameter</b> .....	103
<b>6.6 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme</b> .....	111
<b>7. Literaturverzeichnis</b> .....	115
<b>8. Selbständigkeitserklärung</b> .....	133



## Abkürzungsverzeichnis

- $a$  – Gitterparameter  $a$
- $\alpha$  – Seebeck-Koeffizient
- $B$  – Bulk Modul
- $b$  – Gitterparameter  $b$
- $c_p$  – spezifische Wärme
- $c$  – Gitterparameter  $c$
- $\Delta T$  – Temperaturgradient
- DFT – Dichtefunktionaltheorie
- DOS – Density of States
- $d_{th}$  – thermische Diffusivität
- $E$  – elektrisches Feld
- $E_F$  – Fermi-Energie
- $E_g$  – Bandlückenenergie
- $e$  – Ladung eines Elektrons
- $\gamma$  – Grüneisenparameter
- $h$  – Planckkonstante
- $\eta$  – reduziertes elektrochemisches Potential
- $\eta_C$  – Carnoteffizienz
- $I$  – elektrischer Strom
- $J_e$  – elektrische Stromdichte
- $J_H$  – Wärmefluss
- $K_S$  – Federkonstante
- $k_B$  – Boltzmann-Konstante
- $\vec{k}$  – Elektronenwellenvektor
- $\kappa$  – thermische Leitfähigkeit
- $\kappa_{el}$  – elektronischer Anteil der thermischen Leitfähigkeit
- $\kappa_L$  – Gitterwärmeleitfähigkeit
- $\kappa_{min}$  – Minimum der Gitterwärmeleitfähigkeit
- $\kappa_b$  – Bipolarer Anteil der thermischen Leitfähigkeit
- $L$  – Lorenzzahl

$l$  – mittlere freie Weglänge  
 $M$  – molare Masse  
 $m^*$  – effektive Masse  
 $\mu$  – Mobilität der Ladungsträger  
 $\mu_H$  – Hallmobilität  
 $N$  – Anzahl der Atome  
 $N_V$  – Bandentartung  
 $n$  – Ladungsträgerkonzentration  
 $n_H$  – Hallladungsträgerkonzentration  
 $\nu$  – Wellenzahl  
 $\Delta T$  – Temperaturgradient  
 $PF$  – Powerfaktor  
 $\Pi_P$  – Peltier-Koeffizient  
 $\rho$  – elektrischer Widerstand  
 $R$  – ideale Gaskonstante  
 $\sigma$  – elektrische Leitfähigkeit  
 $T$  – Temperatur  
 $T_K$  – Temperatur der Kaltseite  
 $T_W$  – Temperatur der Warmseite  
 $TG$  – Thermogravimetrie  
 $\tau$  – charakteristische Stoßzeit  
 $\Theta_T$  – Debye Temperatur  
 $V$  – Volumen  
 $v_D$  – Driftgeschwindigkeit  
 $v_{\text{mittel}}$  – mittlere Schallgeschwindigkeit  
 $v_{\text{long}}$  – longitudinale Schallgeschwindigkeit  
 $v_{\text{trans}}$  – transversale Schallgeschwindigkeit  
 $zT$  – Gütezahl  
 $Z$  – Anzahl der Atome pro Einheitszelle  
 $\omega$  – Phononenfrequenz  
 $\omega_D$  – Debye Frequenz

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts für einen n-Leiter. (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[2]</sup> ). Für die warme und kalte Seite die Besetzungszahl der Energiezustände unter Verwendung der Fermi-Dirac Verteilung (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[4]</sup> ). .....	2
<b>Abbildung 2:</b> Temperaturabhängige Darstellung der zT-Werte einiger typischer Thermoelektrika. (a) zeigt eine Auswahl von n-leitenden Materialien (Skutterudite <sup>[10]</sup> , La <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> <sup>[11]</sup> , Mg <sub>2</sub> Si <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> <sup>[20]</sup> , PbTe <sup>[13]</sup> , SiGe <sup>[14]</sup> ) und (b) p-leitenden Materialien (PbTe <sup>[15]</sup> , Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub> <sup>[16]</sup> , SnSe <sup>[21]</sup> , (GeTe) <sub>x</sub> (AgBiTe <sub>2</sub> ) (TAGS) <sup>[18]</sup> , Zn <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> <sup>[19]</sup> ). Es ist zu sehen, dass die verschiedenen Materialien ihren maximalen zT bei verschiedenen Temperaturen besitzen. ....	6
<b>Abbildung 3:</b> Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit, des Powerfaktors und der Gütezahl zT von der Ladungsträgerkonzentration. Die Abbildung zeigt, dass der maximale zT stark von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist. (Digitalisiert und neu erstellt nach <sup>[23]</sup> ) .....	8
<b>Abbildung 4:</b> Darstellung einer periodischen eindimensionalen Kette mit identischen Massen M, welche über elastische Federn mit Abstand a miteinander verbunden sind. 13	
<b>Abbildung 5:</b> Darstellung der longitudinal und transversal akustischen und optischen Gitterschwingungen einer linearen Kette mit zwei unterschiedlichen Massen. (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[27]</sup> ). ....	14
<b>Abbildung 6:</b> Schematische Darstellung einer Phononendispersionskurve für (a) ein einatomiges Gitter und (b) ein zweiatomiges Gitter.(Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[33]</sup> ) .....	15
<b>Abbildung 7:</b> (a) Schematische Darstellung der temperaturbedingten Bandkonvergenz bei PbTe <sub>0,85</sub> Se <sub>0,15</sub> . (digitalisiert und abgeändert nach <sup>[86]</sup> ) Pseudo-kubische Struktur in tetragonalen Chalkopyrit führt ebenfalls zu einer Bandkonvergenz.(Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[34,87]</sup> ). ....	23
<b>Abbildung 8:</b> Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten zum Einfügen von Streuzentren in Festkörpern zur Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit. Diese Beeinflussung kann sowohl auf atomarer Ebene bis hin zu der Ebene von Elektronen stattfinden. (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[34]</sup> ) .....	25
<b>Abbildung 9:</b> Kristallstruktur von TiS <sub>2</sub> entlang zweier verschiedener Raumrichtungen. (a) entlang der c-b-Ebene und (b) entlang der b-a-Ebene.....	28
<b>Abbildung 10:</b> Unterschiedliche Stapelreihenfolge in Ag <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub> . (a) Zeigt die Überstruktur, welche bei einem Silbergehalt von x = 0,167 vorliegt und (b) die Stapelreihenfolge bei höheren Silbergehalten bzw. bei Interkalation mit anderen Metallen. ....	31
<b>Abbildung 11:</b> Kristallstruktur von AgBiSe <sub>2</sub> , welche zwei Phasenübergänge durchläuft. Unterhalb von 520 K kristallisiert diese in trigonaler Struktur ( <i>P3m1</i> ), welche sich dann oberhalb zunächst in einer rhomboedrischen Struktur ( <i>R3m</i> ) und oberhalb von 560 K in eine kubische Struktur ( <i>Fm3m</i> ) umwandelt.....	35
<b>Abbildung 12:</b> Darstellung der Einheitszelle von CuSbS <sub>2</sub> einmal (a) entlang der a-c-Achse und (b) entlang der a-b-Achse. ....	40

<b>Abbildung 13:</b> Xenon-Flash-Apparatur 500 der Firma Linseis.....	45
<b>Abbildung 14:</b> Aufbau des verwendeten Ramanmikroskops.....	49
<b>Abbildung 15:</b> (a) Übersicht der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der $Ag_xTiS_2$ -Proben ( $x = 0 - 0,6$ ) und (b) Repräsentative Rietveld-Verfeinerung der Probe mit $x = 0,2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte, die rote Linie zeigt das berechnete Modell und der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Daten ist als blaue Linie dargestellt. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....	53
<b>Abbildung 16:</b> (a) Auftragung der Gitterparameter in Abhängigkeit der nominellen Besetzung zeigt einer Zunahme der Gitterparameter mit zunehmendem Silbergehalt. (b) Verfeinerter Silbergehalt $x_R$ gegen den nominellen Gehalt $x_N$ zeigt bis 0,4 einen erfolgreichen Einbau von Silber und das Erreichen des Löslichkeitslimits bei $x = 0,42$ . .	54
<b>Abbildung 17:</b> (a) Darstellung der aufgenommenen Ramanspektren der $Ag_xTiS_2$ -Proben mit zunehmendem Silbergehalt. Durch das Einfügen von Silber kommt es zu einer Abschwächung der $A_{1g}$ -Mode, da die Schwefelatome fester gebunden werden. (b) zeigt die undotierte Probe direkt nach der Synthese und einmal nach der thermoelektrischen Charakterisierung. ....	55
<b>Abbildung 18:</b> Darstellung der beiden möglichen Phononen-Moden bei $TiS_2$ , welche bei Raumtemperaturmessungen beobachtet werden können: Die linke Grafik zeigt die in-plane-Schwingung der Schwefelatome ( $E_g$ ) und die rechte Grafik die out-of-plane-Schwingung ( $A_{1g}$ ).....	55
<b>Abbildung 19:</b> (a) Temperaturabhängige Auftragung der Heizphase der elektrischen Leitfähigkeiten der $Ag_xTiS_2$ -Proben ( $x = 0 - 0,4$ ) im Bereich von 298 K – 498 K. (b) Beispielhafte Darstellung der Heiz- und Abkühlkurve von $TiS_2$ zur Überprüfung der Probenstabilität. ....	57
<b>Abbildung 20:</b> Pellet von $TiS_2$ einmal vor (links) und einmal nach dem Zuschneiden (rechts) für die thermoelektrische Charakterisierung.....	58
<b>Abbildung 21:</b> Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom verfeinerten Silbergehalt in den $Ag_xTiS_2$ -Proben. Diese zeigt eine Zunahme mit steigendem Silbergehalt. Die gestrichelte Linie zeigt die berechneten Werte der elektrischen Leitfähigkeit ausgehend von der Probe mit $x = 0,15$ .....	58
<b>Abbildung 22:</b> (a) Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der $Ag_xTiS_2$ -Proben von der Temperatur. Das negative Vorzeichen deutet auf einen n-Leiter hin, in dem die Elektronen den Ladungstransport bestimmen. (b) Auftragung der Raumtemperaturwerte des Seebeck-Koeffizienten gegen $\ln \sigma$ (Rowe-Min-Plot) für beide Messrichtungen. ....	60
<b>Abbildung 23:</b> (a) Auftragung der thermischen Leitfähigkeit der $Ag_xTiS_2$ -Proben gegen die Temperatur. Eine Erhöhung des Silbergehaltes führt zu einer Zunahme der thermischen Leitfähigkeit. (b) Auftragung des elektronischen Teils der thermischen Leitfähigkeit, (c) der Gitterwärmeleitfähigkeit der $Ag_xTiS_2$ -Proben bei Raumtemperatur gegen die Temperatur und (d) der Gitterwärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur gegen den Silbergehalt.....	62
<b>Abbildung 24:</b> Thermoelektrische Gütezahl der $Ag_xTiS_2$ -Probenreihe. Die Interkalation führt hierbei zu einer Verschlechterung des zT-Wertes, da die Erhöhung des	

Silbergehaltes zwar zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt, jedoch gleichzeitig ebenfalls die thermische Leitfähigkeit erhöht womit sich der Seebeck-Koeffizienten verringert.....	63
<b>Abbildung 25:</b> (a) Pulverdifraktogramme der $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben mit $x = 0 - 0,25$ . Die Probe mit $x = 0,25$ zeigt deutlich $\text{AgBi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Se}_2$ (*) als Nebenphase. (b) zeigt repräsentativ die Verfeinerung der Probe mit einem Antimongehalt von $x = 0,05$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt, die rote Linie zeigt das berechnete Modell und der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Daten ist als blaue Linie dargestellt. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne bzw. braune vertikale Striche markiert.....	65
<b>Abbildung 26:</b> (a) Abhängigkeit der Gitterparameter vom nominellen Antimongehalt. Die Gitterparameter zeigen eine Abnahme mit steigenden Antimongehalt. (b) Volumen der Einheitszelle in Abhängigkeit des Antimongehalts. Durch Abnahme der Gitterparameter zeigt das Volumen ebenfalls eine Abnahme mit steigenden Antimongehalt. ....	66
<b>Abbildung 27:</b> Veränderung der Phasenumwandlungstemperatur in Abhängigkeit des Antimon-gehalts. Wie erwartet nimmt die Phasenumwandlungstemperatur mit steigendem Antimongehalt ab. Der angegebene Fehler ist der Abstand zwischen zwei Temperaturschritten. ....	67
<b>Abbildung 28:</b> (a) Elektrische Leitfähigkeit,(b) Seebeck-Koeffizienten der $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ Proben im Bereich zwischen 300 und 600 K. (c) zeigt die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten bei Raumtemperatur gegen den Antimongehalt. ....	68
<b>Abbildung 29:</b> (a) Temperaturabhängige Auftragung der Wärmeleitfähigkeit der $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ Proben. (b) Auftragung der Gitterwärmeleitfähigkeit die Temperatur und (c) gegen den Antimongehalt zeigt, dass die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch den Massenkontrast hervorgerufen wird.....	70
<b>Abbildung 30:</b> Auftragung der thermoelektrischen Gütezahl der $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben gegen die Temperatur. Der Einbau von Antimon führt zunächst zu einer Abnahme der zT-Werte, welche mit steigendem Antimongehaltes wieder leicht zunehmen. ....	71
<b>Abbildung 31:</b> (a) Pulverdifraktogramme der $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Proben zeigen eine Verschiebung der Reflexe mit erhöhtem Selengehalt. (b) Beispielhafte Rietveld-Verfeinerung der Probe mit einem Selengehalt von $x = 0,8$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt, die rote Linie zeigt das berechnete Modell und der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Daten ist als blaue Linie dargestellt. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....	73
<b>Abbildung 32:</b> (a) Abhängigkeit der Gitterparameter vom nominellen Selengehalt zeigt eine Zunahme der Gitterparameter durch den Einbau des größeren Selenions. (b) Verfeinerter Selengehalt gegen nominellen Selengehalt zeigt die Bildung einer festen Lösung.....	74
<b>Abbildung 33:</b> (a) Abhängigkeit der Polyedervolumina und (b) Abstand zwischen den Antimonatomen (c) Abstand zwischen Antimon und Schwefel des Kupferatoms, (d) Dreiecksfläche der $\text{Sb-S}_3$ -Pyramide, (e) Volumen des $\text{SbS}_6$ -Oktaeders in Abhängigkeit	

des Selengehaltes. Alle fünf zeigen eine lineare Zunahme mit Erhöhung des Selengehaltes. ....	75
<b>Abbildung 34:</b> (a) Thermische Leitfähigkeiten der $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Proben im Temperaturbereich zwischen 300 und 650 K. (b) Gesamtwärmeleitfähigkeit des zweiten Messzyklusses gegen den Selengehalt zusammen mit der Punktdefektmodellierung. Mit erhöhtem Selengehalt verringert sich zunächst die Wärmeleitfähigkeit, bis sie ab $x = 1$ wieder zunimmt. ....	77
<b>Abbildung 35:</b> (a) Kristallstruktur von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ in Richtung des Kristallwachstums. Kupfer besitzt eine tetraedrische und eine trigonal-planare Koordination, währenddessen Antimon auf der Spitze einer trigonalen Pyramide gefunden werden kann. (b) Lokale Sicht auf die Polyeder, welche zeigt, dass $\text{CuS}_3$ zwei S2-Atome enthält. (c) $\text{CuS}_3$ -Dreieck zwischen zwei freien Elektronenpaare der $\text{SbS}_3$ -Pyramiden. Der große Platz zwischen den freien Elektronenpaaren führt zu einer out-of-plane-Schwingung des Kupferatoms, welche mit Pfeilen angedeutet wird. ....	84
<b>Abbildung 36:</b> (a) Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ in Richtung des Kristallwachstums. (b) Aufsicht auf die Kristallstruktur entlang der b-a-Richtung. Es finden sich zwei Arten von Polyedern in der Struktur. Zum einen trigonal planare $\text{AgS}_3$ -Polyeder und zum anderen $\text{SbS}_3$ als trigonale Pyramide, wo Antimon ebenfalls auf der Spitze sitzt. Durch diese Koordination hat das Antimon hier ebenfalls ein freies Elektronenpaar. ....	86
<b>Abbildung 37:</b> Pulverdiffraktogramme der $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ -Proben zeigen nahezu phasenreines Material. ....	88
<b>Abbildung 38:</b> Thermoelektrische Messungen der $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ -Proben. (a) zeigt den elektrischen Widerstand (b) den Seebeck-Koeffizienten, (c) die thermische Leitfähigkeit und (d) die thermoelektrische Gütezahl $zT$ jeweils gegen die Temperatur aufgetragen. Durch eine Reduzierung des elektrischen Widerstandes und der thermischen Leitfähigkeit konnte eine Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl im Vergleich zur unsubstituierten Probe erreicht werden. ....	90
<b>Abbildung 39:</b> Auftragung des elektrischen Widerstandes gegen die Temperatur der Probe $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Als Folge einer Materialveränderung zeigen die Messwerte der Kühlkurve einen deutlich erhöhten Widerstand. ....	91
<b>Abbildung 40:</b> Rietveld-Verfeinerung der $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ -Probe. Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....	92
<b>Abbildung 41:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{TiS}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....	93
<b>Abbildung 42:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ag}_{0,15}\text{TiS}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....	94

**Abbildung 43:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Ag}_{0,4}\text{TiS}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....94

**Abbildung 44:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Ag}_{0,6}\text{TiS}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. und den. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....95

**Abbildung 45:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBiSe}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....95

**Abbildung 46:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{Se}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....96

**Abbildung 47:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Se}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....96

**Abbildung 48:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Se}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....97

**Abbildung 49:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBi}_{0,775}\text{Sb}_{0,225}\text{Se}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....97

**Abbildung 50:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....98

**Abbildung 51:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_{1,8}\text{Se}_{0,2}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....98

**Abbildung 52:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_{1,6}\text{Se}_{0,4}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....99

**Abbildung 53:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue

den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert. ....	99
<b>Abbildung 54:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{CuSbS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....	100
<b>Abbildung 55:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{CuSbS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....	100
<b>Abbildung 56:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{CuSbS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....	101
<b>Abbildung 57:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{CuSbS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....	101
<b>Abbildung 58:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{CuSbS}_{0,2}\text{Se}_{1,8}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....	102
<b>Abbildung 59:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{CuSbSe}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert. ....	102
<b>Abbildung 60:</b> Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der $\text{AgBiSe}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K. ....	111
<b>Abbildung 61:</b> Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der $\text{AgBi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K. ....	112
<b>Abbildung 62:</b> Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der $\text{AgBi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K. ....	112
<b>Abbildung 63:</b> Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der $\text{AgBi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K. ....	113
<b>Abbildung 64:</b> Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der $\text{AgBi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K. ....	113
<b>Abbildung 65:</b> Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der $\text{AgBi}_{0,775}\text{Sb}_{0,225}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 563 K. ....	114

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Kristallographische Daten zu $TiS_2$ .....	28
<b>Tabelle 2:</b> Kristallographische Daten zu $AgBiSe_2$ .....	36
<b>Tabelle 3:</b> Kristallographische Daten zu $CuSbS_2$ .....	40
<b>Tabelle 4:</b> Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen von $AgBiSe_2$ . Longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit ( $v_{long}$ und $v_{trans}$ ), die mittlere Schallgeschwindigkeit ( $v_{mittel}$ ), Debye Temperatur $\Theta_D$ , Grüneisenparameter $\gamma$ , Poissonverhältnis $\nu_P$ und das Glasslimit der thermischen Leitfähigkeit $\kappa_{min}$ .....	70
<b>Tabelle 5:</b> Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen von (a) $CuSbS_2$ und (b) $CuSbSe_2$ . Longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit ( $v_{long}$ und $v_{trans}$ ), die mittlere Schallgeschwindigkeit ( $v_{mittel}$ ), Debye Temperatur $\Theta_D$ , Grüneisenparameter $\gamma$ , Poissonverhältnis $\nu_P$ und das Glasslimit der thermischen Leitfähigkeit $\kappa_{min}$ .....	77
<b>Tabelle 6:</b> Kristallographische Daten zu $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ .....	85
<b>Tabelle 7:</b> Kristallographische Daten zu $Ag_3SbS_3$ .....	86
<b>Tabelle 8:</b> Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen von $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ . Longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit ( $v_{long}$ und $v_{trans}$ ), die mittlere Schallgeschwindigkeit ( $v_{mittel}$ ), Debye Temperatur $\Theta_D$ , Grüneisenparameter $\gamma$ , Poissonverhältnis $\nu_P$ und das Glasslimit der thermischen Leitfähigkeit $\kappa_{min}$ .....	91
<b>Tabelle 9:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $TiS_2$ .....	103
<b>Tabelle 10:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $Ag_{0,15}TiS_2$ .....	103
<b>Tabelle 11:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $Ag_{0,2}TiS_2$ .....	103
<b>Tabelle 12:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $Ag_{0,4}TiS_2$ .....	103
<b>Tabelle 13:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $Ag_{0,42}TiS_2$ .....	104
<b>Tabelle 14:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $AgBiSe_2$ .....	104
<b>Tabelle 15:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $AgBi_{0,95}Sb_{0,05}Se_2$ .....	104
<b>Tabelle 16:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $AgBi_{0,9}Sb_{0,1}Se_2$ .....	105
<b>Tabelle 17:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $AgBi_{0,85}Sb_{0,15}Se_2$ .....	105
<b>Tabelle 18:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $AgBi_{0,8}Sb_{0,2}Se_2$ .....	106
<b>Tabelle 19:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $AgBi_{0,775}Sb_{0,225}Se_2$ .....	106
<b>Tabelle 20:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_2$ .....	107
<b>Tabelle 21:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_{1,8}Se_{0,2}$ .....	107
<b>Tabelle 22:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_{1,6}Se_{0,4}$ .....	107
<b>Tabelle 23:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_{1,4}Se_{0,6}$ .....	108
<b>Tabelle 24:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_{1,2}Se_{0,8}$ .....	108
<b>Tabelle 25:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbSSe$ .....	108
<b>Tabelle 26:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_{0,8}Se_{1,2}$ .....	109
<b>Tabelle 27:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_{0,6}Se_{1,4}$ .....	109
<b>Tabelle 28:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_{0,4}Se_{1,6}$ .....	109
<b>Tabelle 29:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbS_{0,2}Se_{1,8}$ .....	110
<b>Tabelle 30:</b> Verfeinerte Strukturparameter von $CuSbSe_2$ .....	110



## 1. Einleitung und Theorie

### 1. Einleitung und Theorie

In diesem Kapitel soll zu Beginn auf die thermoelektrischen Grundlagen eingegangen werden. Dafür werden zunächst die drei thermoelektrischen Effekte vorgestellt, um zu erklären, wie es in den Materialien zu einer temperaturabhängigen Spannungserzeugung kommt und was für Eigenschaften diese Materialien haben müssen, um eine hohe thermoelektrische Gütezahl  $zT$  zu erreichen. Diese dimensionslose Gütezahl gibt an, wie gut die hergestellten thermoelektrischen Materialien sind und beinhaltet die verschiedenen Materialeigenschaften.

Im weiteren Verlauf werden verschiedene Möglichkeiten zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften vorgestellt. Darunter die Optimierung der Ladungsträgerkonzentration bzw. -mobilität zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und/oder des Seebeck-Koeffizienten.

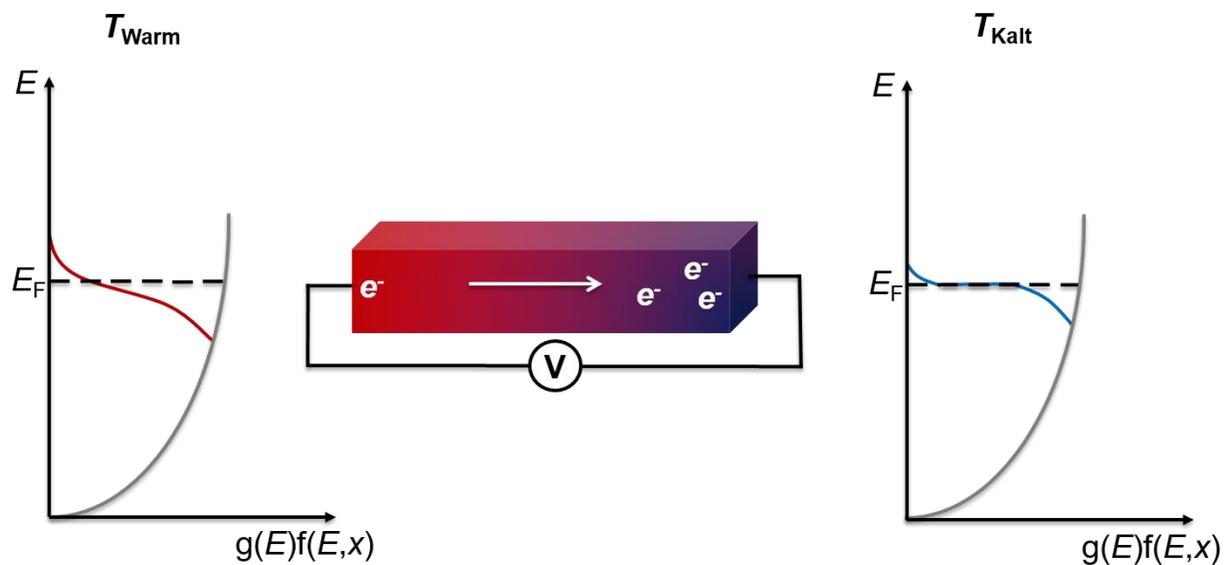
Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit der Einführung der verschiedenen Materialsysteme, welche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und charakterisiert wurden, zusammen mit einer Übersicht über die bereits durchgeführten Untersuchungen an den unterschiedlichen Materialien.

#### 1.1 Thermoelektrische Effekte

Der Begriff thermoelektrische Effekte bezieht sich auf eine Klasse von Phänomenen, bei denen eine Temperaturdifferenz ein elektrisches Potenzial und umgekehrt erzeugt. Im modernen technischen Sprachgebrauch wird zwischen drei thermoelektrischen Effekten unterschieden: Dem Seebeck-, dem Peltier- und dem Thomson-Effekt. Die Entdeckung des thermoelektrischen Effektes geht auf den deutschen Physiker Thomas J. Seebeck zurück, welcher später Namensgeber für den erstgenannten Effekt wurde. In seinem Experiment im Jahre 1821 zeigte Seebeck, dass, wenn man zwei verschiedene Materialien zu einem Stromkreis schließt und eine der beiden Kontaktstellen erhitzt, sich ein Ladungsträgerstrom einstellt.<sup>[1,2]</sup> Diese dabei entstehende elektromagnetische Kraft resultiert durch Diffusion von Ladungsträgern (Elektronen bzw. Löcher), welche von der heißen zur kalten Seite diffundieren, da die Ladungsträger auf der heißen Seite eine höhere thermische Energie als auf der kälteren Seite besitzen. Dieser Effekt kann am einfachsten durch eine mit Gas gefüllte Ampulle mit angelegten Temperaturgradienten

## 1. Einleitung und Theorie

erklärt und visualisiert werden. Das Gas am heißen Ende der geschlossenen Ampulle besitzt eine größere thermische Energie und diffundiert als Folge zu der kalten Seite. In anderen Worten expandiert das heiße Gas und das kalte Gas zieht sich zusammen.<sup>[3]</sup> Für eine mehr physikalische Erklärung für den Seebeck-Effekt kann die Ladungsträgerdichteverteilung am Fermi-Level  $E_F$  herangezogen werden. Dazu zeigt Abbildung 1 die Abhängigkeit der Besetzungszahlen am warmen und am kalten Ende eines leitenden Materials bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten. Dabei ist zu sehen, dass auf der warmen Seite die Verteilung eine deutliche Verbreiterung von Zuständen um  $E_F$  herum vorliegt verglichen mit der kalten Seite. Dies führt zu einem Ausgleich der Energie durch Diffusion der Elektronen und/oder Löcher von der heißen zur kalten Seite. Das dargestellte Beispiel zeigt den Fall für eine höhere Leitung für Zustände oberhalb des  $E_F$ , was in einen Elektronenfluss von der warmen zur kalten Seite resultiert.<sup>[4]</sup>



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts für einen n-Leiter. (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[2]</sup>). Für die warme und kalte Seite die Besetzungszahl der Energiezustände unter Verwendung der Fermi-Dirac Verteilung (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[4]</sup>).

Die Höhe der daraus resultierenden Thermospannung ist proportional zu dem angelegten Temperaturgradienten  $\Delta T$  (kleine  $\Delta T$ ) und abhängig von dem verwendeten Material. Der Proportionalitätsfaktor ist nach Gleichung (1) der Seebeck-Koeffizient.<sup>[5]</sup>

$$\alpha = - \frac{U}{\Delta T} \quad (1)$$

## 1. Einleitung und Theorie

Das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten spiegelt die Art der Ladungsträger wider, welche am Transport beteiligt sind. Wird der Ladungsträgertransport hauptsächlich durch Elektronen dominiert, besitzt der Seebeck-Koeffizient ein negatives Vorzeichen. Besitzt dieser dagegen ein positives Vorzeichen, wird der Ladungsträgertransport durch Löcher dominiert. Finden sich dagegen in einem Material beide Arten von Ladungsträgern, verringert sich die Thermospannung, da beide von der heißen zur kalten Seite diffundieren.

Der zweite thermoelektrische Effekt wurde 1834 von Jean C. A. Peltier entdeckt.<sup>[1]</sup> Durch Anlegen eines elektrischen Stroms an den oben genannten Aufbau ist es möglich, einen Temperaturgradienten auszubilden. Durch die Wahl der Richtung des Gleichstroms kann die Kontaktstelle entweder aufheizen oder abkühlen. Wandern die Ladungsträger von einem zum anderen Material, kommt es an der Kontaktstelle zu einer inhomogenen Verteilung der Ladungsträger. Um diese Energiedifferenz auszugleichen, interagieren die Ladungsträger in der Nähe dieser Kontaktstelle mit dem Gitter. Sie absorbieren Energie an der einen Kontaktstelle und geben diese an der anderen wieder ab. Erhitzt man also beispielsweise die eine Kante, ermöglicht es den Ladungsträgern mit der niedrigeren Energie in das Material mit der höheren Energie zu wandern, was die elektromotorische Kraft erhöht.<sup>[6]</sup> Der Peltier-Effekt kann, wie eben bereits der Seebeck-Effekt, durch das in Abbildung 1 gezeigte Modell erklärt werden. Dabei führt der angelegte Strom zwischen warmer und kalter Seite des Materials zu einem Ladungstransport, der die Umwandlung in thermische Energie hervorruft.<sup>[4]</sup> Anders als der Seebeck-Effekt, kann der Peltier-Effekt nur an Verbindungsstellen zwischen verschiedenen Materialien erfolgen. Der Seebeck-Effekt kann in nur einem Material erzeugt werden kann, da dieser eine intrinsische Materialkonstante ist. Jedoch kann dieser nur in Kontakt mit einem anderen Material gemessen werden.

Die entstehende Peltier-Wärme  $Q_P$  ist abhängig von der Höhe des angelegten Stroms  $I$  und ist zusammen mit dem Peltier-Koeffizienten als Proportionalitätsfaktor mit Gleichung (2) beschreibbar.<sup>[6]</sup>

$$Q_P = \Pi \cdot I \quad (2)$$

Seebeck- und Peltier-Koeffizient sind ebenfalls miteinander verknüpft. Dieser Zusammenhang wird mittels der ersten Kelvin-Relation in Gleichung (3) beschrieben.

## 1. Einleitung und Theorie

$$\Pi = \alpha \cdot T \quad (3)$$

Während das Erhitzen des Materials noch durch das Joule'sche Gesetz erklärt werden kann, ist das im Fall des Abkühlens nicht mehr möglich. Dieser Vorgang wurde später durch William Thomson (später Lord Kelvin) erklärt und ist als dritter thermoelektrischer Effekt bekannt. Thomson beschrieb den Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und Wärmeeffekten im Festkörper und zeigte, dass die Stromdichte  $J$  und der Wärmefluss  $J_0$  über Gleichungen (4) und (5) miteinander verknüpft sind:<sup>[7]</sup>

$$J = \sigma(E - a \cdot \Delta T) \quad (4)$$

$$J_0 = (\sigma T \alpha)E - \kappa \cdot \Delta T \quad (5)$$

Hierbei ist  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit,  $E$  die elektrische Feldstärke,  $\alpha$  der Seebeck-Koeffizient,  $T$  die absolute Temperatur und  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit.

Thermoelektrische Effekte sind eine reversible Kreuzkopplung zwischen dem elektrischen und den thermischen Transport und machen es möglich den Seebeck- bzw. den Peltier-Effekt für thermoelektrische Energieerzeugung bzw. für die thermoelektrische Kühlung zu verwenden. Dazu werden mehrere sogenannte Module, welche jeweils aus einem Thermopaar - bestehend aus je einem  $p$ - und einem  $n$ -Halbleiter - elektrisch in Reihe und thermisch parallel aufgebaut. Um bei der Energieerzeugung und der Kühlung möglichst hohe Leistungen zu erzielen, müssen die thermoelektrischen Materialien bestimmte Eigenschaften besitzen. Die Leistung der thermoelektrischen Umwandlung  $\eta$  eines thermoelektrischen Moduls ist dabei stark von der Temperaturdifferenz abhängig und ist wie alle Wärmemotoren durch den Carnot Wirkungsgrad  $\eta_c$  limitiert.<sup>[8]</sup> Die Effizienz ist typischerweise definiert als:

$$\eta = \eta_c \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_{kalt}}{T_{warm}}} T \quad (6)$$

Dabei ist  $ZT$  die thermoelektrische Gütezahl für ein thermoelektrisches Modul. Da allerdings die Berechnung dieser Effizienz sehr komplex werden kann, kann durch die Verwendung der durchschnittlichen Gütezahl  $zT$  mit Gleichung (7) eine Abschätzung für  $ZT$  erhalten werden.<sup>[8,9]</sup>

## 1. Einleitung und Theorie

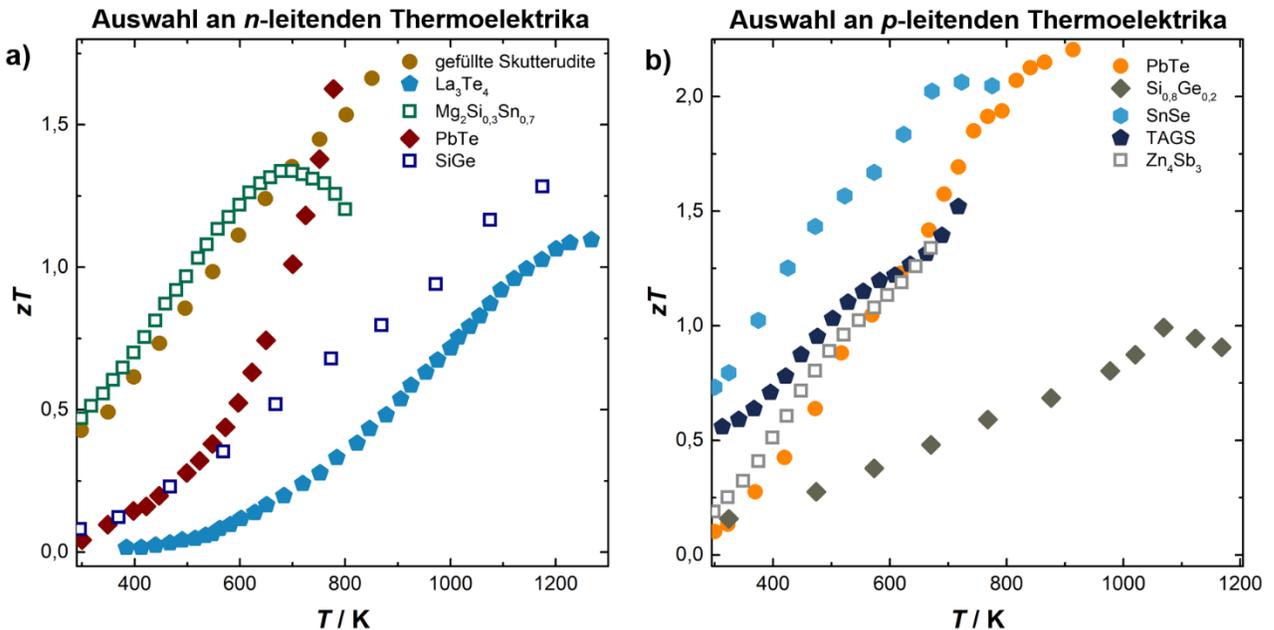
$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (7)$$

In dieser Gleichung ist  $\alpha$  der Seebeck-Koeffizient,  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit und  $T$  die absolute Temperatur. Der Zähler, also das Produkt von  $\alpha^2 \sigma$ , ist in der Literatur als sogenannter Powerfaktor bekannt.

### 1.2 Thermoelektrische Gütezahl $zT$

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, gibt die dimensionslose Gütezahl  $zT$  die Effizienz eines thermoelektrischen Materials an. Um diese zu maximieren, sollte ein thermoelektrisches Material einen hohen Seebeck-Koeffizienten und eine hohe elektrische Leitfähigkeit, aber zugleich eine niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzen. Über die letzten Jahrzehnte wurden viele verschiedene Materialien auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht. Gleichzeitig wurde versucht Materialien mit bereits guten Eigenschaften zu verbessern. Um einen Überblick über verschiedene Thermoelektrika zu erhalten, zeigt Abbildung 2 eine Auswahl von  $n$ - und  $p$ - leitenden Materialien mit ihrer Gütezahl aufgetragen gegen die Temperatur.<sup>[10–19]</sup> Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die gezeigten Materialien unterschiedlich hohe  $zT$ -Werte besitzen und ihren Maximalwert bei unterschiedlichen Temperaturen erreichen. Dies bedeutet, dass je nach Anwendungsgebiet und Arbeitstemperaturen andere Materialien eingesetzt werden müssen, um ein effizientes thermoelektrisches Modul zu erhalten. Somit ist es wichtig eine möglichst breite Materialienliste zu erforschen, um Module den entsprechend ihrer jeweiligen Anforderungen optimal anzupassen.

## 1. Einleitung und Theorie



**Abbildung 2:** Temperaturabhängige Darstellung der  $zT$ -Werte einiger typischer Thermoelektrika. (a) zeigt eine Auswahl von  $n$ -leitenden Materialien (Skutterudite<sup>[10]</sup>,  $La_3Te_4$ <sup>[11]</sup>,  $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$ <sup>[20]</sup>,  $PbTe$ <sup>[13]</sup>,  $SiGe$ <sup>[14]</sup>) und (b)  $p$ -leitenden Materialien ( $PbTe$ <sup>[15]</sup>,  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ <sup>[16]</sup>,  $SnSe$ <sup>[21]</sup>,  $(GeTe)_x(AgBiTe_2)$  (TAGS)<sup>[18]</sup>,  $Zn_4Sb_3$ <sup>[19]</sup>). Es ist zu sehen, dass die verschiedenen Materialien ihren maximalen  $zT$  bei verschiedenen Temperaturen besitzen.

In Abbildung 3 ist die Abhängigkeit der thermoelektrischen Parameter von der Ladungsträgerkonzentration  $n$  aufgetragen. Aus der grafischen Darstellung geht hervor, dass diese drei Parameter über  $n$  miteinander verknüpft sind und nicht unabhängig voneinander optimiert werden können. Während sich bei Isolatoren (niedrige Ladungsträgerkonzentrationen) ein hoher Seebeck-Koeffizient findet, ist zugleich deren elektrische Leitfähigkeit niedrig. Die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten für Metalle und entartete Halbleiter (parabolisches Band, energieunabhängige Streunäherung (Streuung von akustischen Phononen)<sup>[22]</sup>) ist anhand folgender Gleichung gegeben:<sup>[23]</sup>

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_{DOS}^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} T \quad (8)$$

Dabei ist  $n$  die Ladungsträgerkonzentration und  $m_{DOS}^*$  die effektive Masse der Ladungsträger basierend auf der Zustandsdichte. Diese hängt wie folgt von der effektiven Masse der Ladungsträger ab:<sup>[24,25]</sup>

## 1. Einleitung und Theorie

$$m_{DOS}^* = m_{Band}^* N_V^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

Hier ist  $m^*$  die effektive Masse der Elektronen und  $N_V$  der Entartungsgrad der Bänder.<sup>[26]</sup> Im Vergleich zum Seebeck-Koeffizienten besitzt die elektrische Leitfähigkeit folgende Abhängigkeit von  $n$ :<sup>[6,27]</sup>

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu \quad (10)$$

Hier ist die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und der elektrische Widerstand  $\rho$  von der Ladungsträgerkonzentration  $n$  und der Mobilität der Ladungsträger  $\mu$  abhängig. Aus diesen beiden Gleichungen wird ersichtlich, warum man bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen zwar einen hohen Seebeck-Koeffizienten, aber zugleich eine niedrige elektrische Leitfähigkeit erhält. Im Fall von Metallen, welche eine hohe Anzahl an Ladungsträgern besitzen, werden eine hohe elektrische Leitfähigkeit und ein niedriger Seebeck-Koeffizient erreicht. Ebenfalls besitzen Metalle eine relativ hohe thermische Leitfähigkeit, da diese mit der elektrischen Leitfähigkeit über das Wiedemann-Franz-Gesetz miteinander verknüpft ist:<sup>[6,23,28]</sup>

$$\kappa_e = \sigma LT = ne\mu LT \quad (11)$$

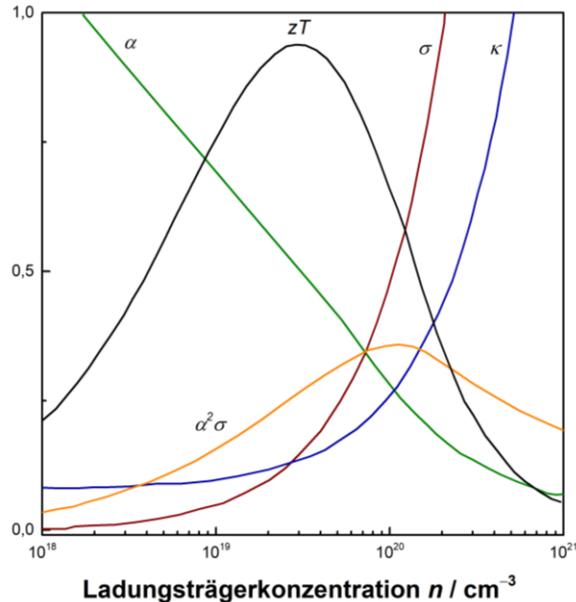
Dabei ist  $L$  die Lorenz-Zahl ( $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ C}^{-2}$  für freie Elektronen)<sup>[23]</sup> und  $\kappa_e$  der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit, welcher im Abschnitt „1.4 Thermischer Transport im Festkörper“ noch einmal genauer erläutert werden soll. Es ist möglich Gleichung (11) ebenfalls für Nichtmetalle zu verwenden. Dafür ist allerdings eine Berechnung der temperaturabhängigen Lorenz-Zahl notwendig, da diese bei Nichtmetallen deutlich vom Wert des freien Elektrons abweicht.<sup>[29]</sup> Einen weiteren Ansatz zu Berechnung der Lorenz-Zahl entwickelte Kim *et al.*<sup>[30]</sup> Sie entwickelten den in Gleichung 12 gezeigten Ausdruck mit der die Lorenz-Zahl mit einem Fehler von 20% abgeschätzt werden kann.

$$L = 1,5 + \exp \left[ -\frac{|S|}{116} \right] \quad (12)$$

Aufgrund dieser Abhängigkeiten der physikalischen Eigenschaften müssen Kompromisse eingegangen werden, um die Gütezahl  $zT$  zu optimieren. Wie aus Abbildung 3

## 1. Einleitung und Theorie

entnommen werden kann, existiert für thermoelektrische Materialien eine optimale Ladungsträgerkonzentration. Dieser liegt typischerweise zwischen  $10^{18}$  bis  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  und kann abhängig vom Materialsystem unterschiedlich hoch sein.<sup>[23]</sup>



**Abbildung 3:** Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit, des Powerfaktors und der Gütezahl  $zT$  von der Ladungsträgerkonzentration. Die Abbildung zeigt, dass der maximale  $zT$  stark von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist. (Digitalisiert und neu erstellt nach <sup>[23]</sup>)

Neben der Optimierung der Ladungsträgerkonzentration haben sich über die letzten Jahrzehnte verschiedene Ansätze entwickelt, um die thermoelektrische Gütezahl zu verbessern. Im Abschnitt 1.5 werden einige Beispiele für die verschiedenen Ansatzpunkte thematisiert.

### 1.3 Elektrischer Transport im Festkörper

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist definiert als die Proportionalitätskonstante zwischen dem treibenden elektrischen Feld  $E$  und der daraus resultierenden Stromdichte  $J_q$ .<sup>[27,31]</sup>

$$J_q = \sigma E \quad (13)$$

## 1. Einleitung und Theorie

Bereits im Jahre 1900 stellte Paul Drude ein Modell zur Beschreibung des Ladungstransports in Metallen auf.<sup>[27]</sup> Bei diesem Modell ging Drude davon aus, dass Elektronen als klassisches Teilchengas beschrieben werden können, welches sich mit einer mittleren thermischen Geschwindigkeit bewegen und ständig mit den Atomrümpfen zusammenstößt. Des Weiteren werden in seiner Annahme die Elektronen durch das elektrische Feld  $E$  beschleunigt und durch die Stöße abgebremst, woraus sich folgende Bewegungsgleichung (14) ableiten lässt:<sup>[27]</sup>

$$m_1^* \frac{dv}{dt} = -eE - m_1^* \frac{v_D}{\tau} \quad (14)$$

Hierbei ist  $v_D$  die Driftgeschwindigkeit,  $m_1^*$  die effektive Masse innerhalb des relevanten Bandes entlang der Transportrichtung und  $\tau$  die charakteristische Stoßzeit.  $\tau$  kann daneben auch als mittlere Lebensdauer eines Teilchens in einem Zustand bestimmter Geschwindigkeit interpretiert werden.<sup>[32]</sup> Im stationären Fall ( $dv/dt = 0$ ) oder einfacher für Zeiten  $t \gg \tau$  erhält man für die Driftgeschwindigkeit:<sup>[27]</sup>

$$v_D = -\frac{e\tau}{m_1^*} E = -\mu E \text{ mit } \mu = \frac{|v_D|}{|E|} = \frac{e\tau}{m_1^*} \quad (15)$$

Die Beweglichkeit  $\mu$  gibt also an, welche Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger durch das elektrische Feld  $E$  erreichen kann. Zusammen mit der Ladungsträgerdichte  $n$  erhält man:<sup>[27]</sup>

$$J_q = -env_D = \frac{ne^2\tau}{m_1^*} E = ne\mu E \quad (16)$$

Woraus schlussendlich der in Gleichung (10) (Abschnitt 1.2) erwähnten Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  erhalten werden kann.<sup>[27,33]</sup>

$$\sigma = \frac{J_q}{E} = \frac{ne^2\tau}{m_1^*} = ne\mu \quad (17)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die elektrische Leitfähigkeit direkt proportional zur Ladungsträgerkonzentration und zur Lebensdauer, aber umgekehrt proportional zur effektiven Masse der Ladungsträger ist. Weiterhin geht daraus hervor, dass die Leitfähigkeit auch unabhängig von der Art der Ladungsträger ist.<sup>[32]</sup> Allerdings ging Drude davon aus, dass alle Elektronen beschleunigt und gestreut werden können, was einige

## 1. Einleitung und Theorie

Jahre später durch Arnold Sommerfeld mit seinem verbesserten Modell korrigiert wurde. Dieser ging von der Annahme eines Gases aus Fermionen im Metall aus, die sowohl der Schrödinger-Gleichung als auch dem Pauli-Prinzip unterliegen. Aus diesen Annahmen erhält man dann einen erweiterten Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit:<sup>[27]</sup>

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m_1^*} = \frac{ne^2l}{m_1^*v_F} \quad (18)$$

Diese enthält zusätzlich die mittlere freie Weglänge  $l$ , welche die Strecke definiert, die ein Elektron zwischen zwei Streuprozessen zurücklegt. Für die Berechnung von  $l$  muss hier allerdings die tatsächliche Geschwindigkeit der Elektronen (Fermi-Geschwindigkeit) verwendet werden, da nur Elektronen im Energieintervall um die Fermi-Energie herum an Streuprozessen teilnehmen.<sup>[27]</sup>

### 1.4 Thermischer Transport im Festkörper

Wie bereits im Abschnitt 1.2 beschrieben, benötigen Thermoelektrika eine möglichst niedrige thermische Leitfähigkeit. Durch das Anlegen eines Temperaturgradienten bildet sich ein Wärmefluss von der heißen zur kalten Seite aus. Die Höhe des Wärmeflusses  $J_H$  kann über Gleichung (19) ermittelt werden, wo die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  eines Festkörpers als Proportionalitätskonstante zwischen dem Temperaturgradienten  $\Delta T$  und der resultierenden Wärmestromdichte  $J_H$  definiert ist.<sup>[27,31]</sup>

$$J_H = -\kappa\Delta T \quad (19)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass eine niedrige thermische Leitfähigkeit einen geringeren Wärmefluss zur Folge hat. Dies ist wichtig, da ein stabiler Temperaturgradient im Material gehalten werden muss. Da eine niedrige thermische Leitfähigkeit für Thermoelektrika notwendig ist, ist es von Vorteil zu wissen, wie sich diese zusammensetzt und optimiert werden kann. Die verschiedenen Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit sind in Gleichung (20) dargestellt.<sup>[34]</sup>

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L + \kappa_b \quad (20)$$

## 1. Einleitung und Theorie

Sie zeigt, dass sich die Gesamtleitfähigkeit eines Materials aus einem elektronischen  $\kappa_e$ , einem Gitter-  $\kappa_L$  und einem bipolaren Anteil  $\kappa_b$  zusammensetzt.

Bei Metallen ist der Beitrag des elektronischen Anteils deutlich größer als der Gitteranteil. Wie bereits im Abschnitt 1.2 beschrieben, ist zuletzt genannter über das Wiedemann-Franz-Gesetz mit der elektrischen Leitfähigkeit und dadurch von der Ladungsträgerkonzentration abhängig.<sup>[6,23,28]</sup> Dieser Vorgang, lässt sich dadurch erklären, dass die freien Elektronen neben Ladung auch Wärme transportieren, welche sie über inelastische Streuprozesse aufnehmen bzw. abgeben können. Metalle besitzen eine hohe Ladungsträgerkonzentration und damit mehr freie Elektronen. Aufgrund dessen kann in Metallen auch deutlich mehr Wärme transportiert werden. Ebenfalls trägt eine hohe die im Vergleich höhere Beweglichkeit der Elektronen zu einer besseren Leitfähigkeit bei (Gleichung (9)). Mittels ihrer höheren Beweglichkeit können Elektronen leichter an einen anderen Ort im Gitter wandern und können so auch leichter Wärme transportieren. Im Falle von Isolatoren und Halbleitern ist dagegen der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit deutlich größer als der elektronische und bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten die Gesamtleitfähigkeit zu „manipulieren“, ohne dabei den elektronischen Anteil und somit die elektrische Leitfähigkeit zu beeinflussen. Falls bei einem Material Löcher und Elektronen signifikant zu  $\sigma$  beitragen, wird dies als die sogenannte bipolare Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_b$  bezeichnet. Diese erklärt den Transport von thermischer Energie, welche im Zusammenhang mit der Bildung und Vernichtung von Elektronen-Loch Paaren steht.<sup>[35]</sup>

$$\kappa_b = \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\sigma_p \sigma_n}{\sigma^2} (\alpha_p - \alpha_n)^2 T \quad (21)$$

Aus Gleichung (22) wird ersichtlich, dass  $\kappa_b$  am größten ist, wenn die elektrische Leitfähigkeit von Elektronen  $\sigma_n$  und Löchern  $\sigma_p$  gleich sind. Da allerdings nur  $\sigma$  und somit  $\kappa_e$  leicht über die Messungen und das Wiedemann-Franz-Gesetz zugänglich ist, wird die bipolare Leitung zumeist vernachlässigt. Ist der bipolare Anteil allerdings groß, kann dieser in der Gesamtwärmeleitfähigkeit durch einen Anstieg bei hohen Temperaturen beobachtet werden. Besonders gut kann dies bei Materialien mit einer kleinen Bandlücke z. B.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  gezeigt werden, da dieses eine große Anzahl beider Ladungsträgerarten besitzen.<sup>[6]</sup>

## 1. Einleitung und Theorie

### 1.4.1 Gitterwärmeleitfähigkeit

Die Gitterwärmeleitfähigkeit beschreibt den Transport von Phononen über das Kristallgitter eines Materials und ist besonders niedrig bei Verbindungen mit niedrigen Debye-Temperaturen.<sup>[7]</sup> Diese ist ein Maß für die Bindungsstärke innerhalb eines Festkörpers und ist besonders niedrig bei „weichen“ Gittern, welche geringe Bindungsenergien und großen Atommassen im Kristallgitter besitzen. Ebenfalls wird eine niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit bei Materialien mit großen Elementarzellen, hohen Koordinationszahlen der beteiligten Atome sowie in Gerüststrukturen, in die schwach gebundene Atome eingebaut werden können, beobachtet.<sup>[7]</sup> Phononen sind dabei Gitterschwingungen innerhalb eines Festkörpers, welche ähnlich zu Photonen ebenfalls als Teilchen angesehen werden können. Betrachtet man Phononen als Teilchengas, kann aus der kinetischen Gastheorie folgende Gleichung (22) für die Gitterwärmeleitfähigkeit erhalten werden.<sup>[27,33]</sup>

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C_v \nu l = \frac{1}{3} C_v \nu^2 \tau \quad (\nu = \frac{1}{\tau}) \quad (22)$$

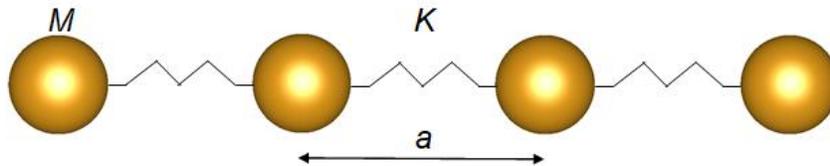
Hier ist  $C_v$  die spezifische Wärme,  $\nu$  die Phononengeschwindigkeit,  $\tau$  die Relaxationszeit der Phononen und  $l$  die mittlere freie Weglänge.<sup>[27,36]</sup> Aus diesem Ausdruck geht hervor, dass die spezifische Wärme der Phononen, ihre Geschwindigkeit und ihre mittlere freie Weglänge einen erheblichen Einfluss auf die Gitterwärmeleitfähigkeit haben. Letzteres wird dabei durch Streuprozesse bestimmt.<sup>[27]</sup> Allerdings führt diese Beschreibung nur zu ungenauen  $\kappa$  Werten, da hier die allgemeine Relaxationszeit und eine konstante Geschwindigkeit verwendet werden. Für eine genauere Beschreibung muss eine frequenzabhängige Beschreibung verwendet werden, welche in Gleichung (23) zu sehen ist.<sup>[33]</sup> Dabei liegt die Schwierigkeit in der Beschreibung der Phononengeschwindigkeit und der mittleren Geschwindigkeit, wobei ersteres unmöglich zu messen ist.

$$\kappa_L = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\max}} C_s(\omega) \nu_s(\omega)^2 \tau(\omega) d\omega = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\max}} C_s(\omega) \nu_s(\omega)^2 l(\omega) d\omega \quad (23)$$

## 1. Einleitung und Theorie

### 1.4.2 Gitterschwingungen

Gitteratome eines Kristalls schwingen um ihre Ruhelage. Die einzelnen Schwingungen der Atome sind miteinander gekoppelt und sind daher abhängig voneinander. Diese Oszillation kann im klassischen Sinne als stehende Welle durch den gesamten Kristall gesehen werden, wobei die Auslenkung der Atome senkrecht oder parallel zur Ausbreitungsrichtung des Wellenvektors erfolgen.<sup>[31]</sup> Da allerdings die theoretische Beschreibung von Schwingungen in einem dreidimensionalen Festkörpers sehr kompliziert ist, kann der Prozess anschaulich vereinfacht werden, indem eine eindimensionale Kette von Atomen angenommen wird, welche über Federn mit einer Federkonstante  $K$  miteinander verbunden sind (Abbildung 4). Im Gleichgewicht hat die Kette mit  $N$  Atomen und deren Masse  $M$  einen interatomaren Abstand von  $a$ , welcher dem Einheitszellenabstand gleicht.



**Abbildung 4:** Darstellung einer periodischen eindimensionalen Kette mit identischen Massen  $M$ , welche über elastische Federn mit Abstand  $a$  miteinander verbunden sind.

Vernachlässigt man die anharmonischen Terme und löst mit Hilfe von Newtons Gesetz auf, erhält man die Dispersionsrelation (Gleichung (24)) für die Phononenfrequenz  $\omega$  einer eindimensionalen Kette.

$$\omega_k = 2 \left( \frac{K}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \sin \left( \frac{ka}{2} \right) \right| \quad \text{mit } k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \text{etc.}) \quad (24)$$

Das Maximum der Schwingungsfrequenz einer eindimensionalen Kette ist gegeben, wenn  $\sin \left( \frac{ka}{2} \right) = 1$  ergibt, wodurch Gleichung (25) für die maximale Schwingungsfrequenz (Maximale Oszillation der Gitterschwingung) erhalten wird:<sup>[31]</sup>

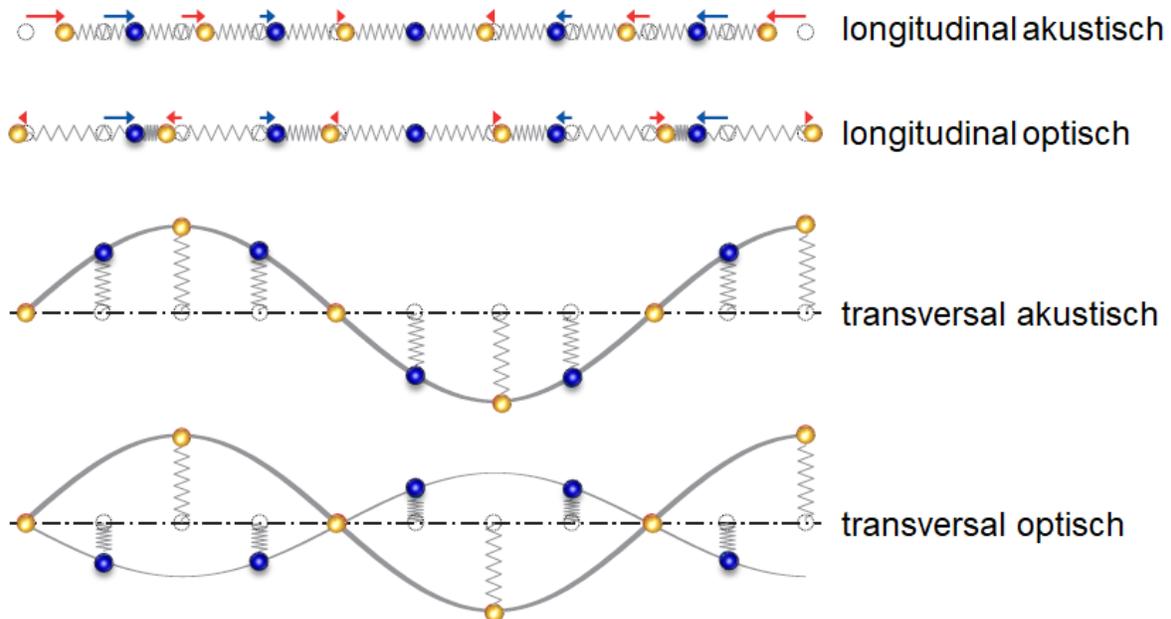
$$\omega_k^{\max} = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (25)$$

## 1. Einleitung und Theorie

Nimmt man dagegen bereits eine Kette mit zwei unterschiedlichen Massen ( $M_1$  und  $M_2$ ) an, folgt mit Gleichung (26) bereits eine deutlich komplexere Dispersionsrelation.

$$\omega_k = K \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 \pm \left[ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left( \frac{ka}{2} \right) \right] \quad (26)$$

Als Resultat erhält man für das zweiatomige System zwei Dispersionszweige  $\omega_+(k)$  und  $\omega_-(k)$ . Im Frequenzband  $\omega_+(k)$  schwingen die Atome gegenphasig, wodurch bei Schwingungen starke elektrische Dipolmomente auftreten, welche sich im optischen Verhalten des Kristalls bemerkbar machen. Deshalb wird dieses Frequenzband auch als optischer Zweig bezeichnet. Im Frequenzband  $\omega_-(k)$  schwingen dagegen die benachbarten Massen genau wie akustische Wellen in Phase. Aufgrund dieser Eigenschaft wird dieses Band auch als akustischer Zweig des Frequenzspektrums bezeichnet. Abbildung 5 veranschaulicht die vier möglichen Schwingungsmoden für den eindimensionalen Fall mit zwei unterschiedlichen Massen. Die gepunkteten Kreise stellen dabei die Ruhepositionen der beiden Massen dar.



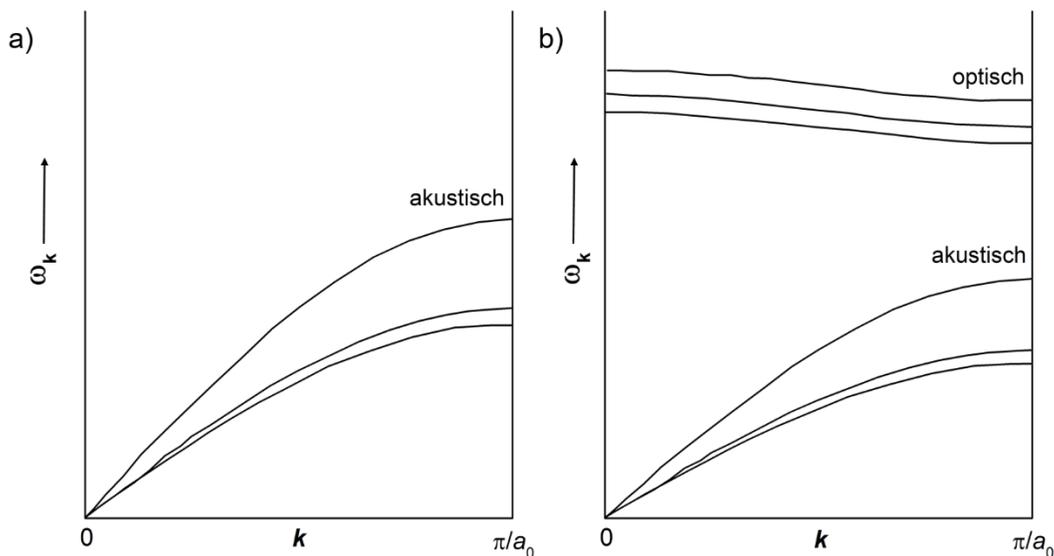
**Abbildung 5:** Darstellung der longitudinal und transversal akustischen und optischen Gitterschwingungen einer linearen Kette mit zwei unterschiedlichen Massen. (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[27]</sup>).

## 1. Einleitung und Theorie

Im dreidimensionalen Fall erhöht sich erwartungsgemäß die Anzahl der Dispersionszweige weiter von zwei auf  $3r = 6$  mit 3 akustischen und  $3r - 3 = 3$  optischen Zweigen. Dabei steht  $r$  für die Anzahl der Atome pro Gitterzelle.

Die Phononenfrequenz  $\omega_k$  hat ein periodisches Verhalten mit der Periodizität  $(2\pi/a)$  des reziproken Gitters, was der minimalen Länge eines reziproken Gittervektors entspricht. Daher genügt es die Dispersionsrelation für die 1. Brillouin-Zone anzugeben. Grafisch wird die Abhängigkeit der Phononenfrequenz  $\omega_k$  vom Wellenvektor  $k$  in sogenannten Phononendispersionskurven dargestellt.

Schematische Phononendispersionskurven für den Fall eines einatomigen (a) und eines zweiatomigen Gitters (b) sind in Abbildung 6 dargestellt. Aufgrund ihrer niedrigen Gruppengeschwindigkeit tragen optische Phononen nicht aktiv zum thermischen Transport bei. Diese können allerdings mit akustischen Phononen wechselwirken und somit indirekt einen Einfluss auf die thermische Leitfähigkeit ausüben.<sup>[27,33]</sup>



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung einer Phononendispersionskurve für (a) ein einatomiges Gitter und (b) ein zweiatomiges Gitter. (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[33]</sup>).

Experimentell können Phononendispersionen mittels inelastischer Neutronen- und Röntgenstreuung sowie hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) untersucht werden. Mittels inelastischer Lichtstreuung können ebenfalls Dispersionsrelationen gewonnen werden. Jedoch aufgrund der kleinen Impulsüberträge

## 1. Einleitung und Theorie

kann dies nur im Zentrum der Brillouin-Zone erreicht werden. Die optischen Gitterschwingungen hingegen können mittels Raman- oder Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen werden, da diese mittels der elektrischen Suszeptibilität der Atome mit elektromagnetischen Wellen koppeln können. Die akustischen Phononen können mittels Schallgeschwindigkeitsmessungen erhalten werden. Dabei wird der lineare Verlauf der Dispersionsrelation der akustischen Zweige für kleine  $k$  ausgenutzt, um aus der Geschwindigkeit Informationen über das Zentrum der Brillouin-Zone zu erhalten.

### 1.4.3 Streuprozesse

In Festkörpern können Phononen auf unterschiedliche Weise gestreut werden. Zu den wichtigsten Streuprozessen zählen die Phonon-Phonon-Streuung und die Streuung an Gitterdefekten.<sup>[27,36–38]</sup> Zwar gibt es noch die Elektron-Phonon-Streuung, allerdings ist der Beitrag im Vergleich zu den anderen beiden Streumechanismen erheblich kleiner.<sup>[38]</sup> Treten mehrere Streuprozesse gleichzeitig, aber unabhängig voneinander auf, kann die gesamte Streurrate durch Addition der einzelnen Streuraten erhalten werden und entspricht der in Gleichung (27) gezeigten Matthiessen-Regel, welche ebenfalls für die elektrische Leitfähigkeit gilt, wenn mehrere Streuprozesse für Ladungsträger vorliegen:<sup>[27]</sup>

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3} + \dots \quad (27)$$

Als Phonon-Phonon-Streuung kann zum Beispiel der Drei-Phononen-Prozess angesehen werden. Bei diesem Prozess können zwei Phononen durch Überlagerung in ein neues Phonon umgewandelt werden. Die Häufigkeit dieser Umwandlung ist abhängig von der Dichte der Phononen in einem System. Daher ist die Streuwahrscheinlichkeit proportional zu der Phonondichte und der mittleren freien Weglänge.<sup>[27]</sup>

$$l \propto \frac{1}{n_{\text{ph}}(T)} \quad (28)$$

Bei Drei-Phononen-Prozessen wird im Allgemeinen in Normalprozesse und in Umklappprozesse unterschieden. Während bei Normalprozessen der Gesamtimpuls der Phononen nicht verändert wird, also der Wärmetransport nicht behindert wird, liegt bei

## 1. Einleitung und Theorie

Umklappprozessen der Summenwellenvektor der stoßenden Phononen außerhalb der Brillouin-Zone.<sup>[27]</sup> Dies hat eine Änderung des reziproken Gittervektors  $G$  zur Folge und führt zu einem Impulsverlust der Phononen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Umklappprozess nimmt mit Anstieg der Temperatur immer weiter zu. Bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur ist Umklapp-Phonon-Phonon-Streuung der dominierende Streueffekt. Dieser ist stark von der Anharmonizität der Bindungen, was durch den Grüneisenparameter beschrieben wird, der durchschnittlichen Masse und der Temperatur abhängig ist.<sup>[39]</sup> Die Streuung an Gitterdefekten kann durch Leerstellen<sup>[40]</sup>, Atomen auf Zwischengitterpositionen<sup>[41]</sup> und durch Substitution von Atomen<sup>[42]</sup> erfolgen.<sup>[43,44]</sup> Die Wahrscheinlichkeit von Gitterdefekten ist dabei völlig unabhängig von der Temperatur und nur von der Dichte der Defekte  $n_D$  und deren Streuquerschnitt  $\sigma_S$  abhängig.<sup>[27]</sup> Die Streuung von Phononen an Defekten lässt sich mit Hilfe der Theorie von Lord Rayleigh berechnen. Hier findet sich für die freie mittlere Weglänge folgende Gleichung (29):<sup>[27]</sup>

$$l \propto \frac{1}{n_D \omega^4} \quad (29)$$

Anhand dieser Gleichung wird ersichtlich, dass an Defekten besonders hochfrequente Phonon gestreut werden können. Für Materialien mit einer einfachen Kristallstruktur und einem niedrigen Massenkontrast kann Gleichung (30) für die Bestimmung der Gitterwärmeleitfähigkeit herangezogen werden.<sup>[39]</sup>

$$\kappa_L = \frac{(6\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{4\pi^2} \frac{\bar{M} v_s^3}{TV^{\frac{2}{3}} \gamma^2} \quad (30)$$

Hier ist  $\bar{M}$  die durchschnittliche Masse,  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit,  $V$  das Volumen pro Atom und  $\gamma$  der Grüneisenparameter. Letzteres ist ein Maß für die Anharmonizität der Gitterschwingungen eines Materials und anhand der Gleichung geht hervor, dass ein hoher Grüneisenparameter eine niedrigere Gitterwärmeleitfähigkeit zur Folge hat. Der Grüneisenparameter ist nach Gleichung (31) definiert als:<sup>[45]</sup>

$$\gamma = - \left( \frac{d \ln \varpi_D}{d \ln V} \right)_T = \frac{3\alpha_B T V}{c_v} \quad (31)$$

## 1. Einleitung und Theorie

Dabei sind  $\alpha$  der thermische Ausdehnungskoeffizient und  $B_T$ ,  $V$  und  $C_v$  die isothermen Bulk-Module.  $B_T$  kann experimentell mit Hilfe der Dichte  $\rho$  und der longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeit berechnet werden:

$$B_T = \rho \left( v_{\text{long}}^2 - \frac{4}{3} v_{\text{trans}}^2 \right) \quad (32)$$

Geht man dagegen zu komplexeren Systemen mit einer deutlich höheren Anzahl an Atomen in der Einheitszelle, reicht die eben genannte Beziehung nicht mehr aus, da die Gitterwärmeleitfähigkeit mit diesem einfachen Modell überschätzt werden würde. Als Folge müssen hier die akustischen und die optischen Beiträge separat betrachtet werden. Im Falle der akustischen Beiträge ( $\kappa_a$ ) muss unterschieden werden, ob der Transport durch Umklappstreuung oder durch Korngrenzenstreuung dominiert wird. Im ersteren Fall kann  $\kappa_a$  durch Gleichung (33) abgeschätzt werden.<sup>[39]</sup>

$$\kappa_a = \frac{(6\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{4\pi^2} \frac{\bar{M} v_s^3}{TV^{\frac{2}{3}} \gamma^2} \left( \frac{1}{N^{\frac{1}{3}}} \right) \quad (33)$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der Atome pro Elementarzelle. Falls jedoch die Korngrenzenstreuung dominiert ändert sich die Abhängigkeit von  $N^{-1/3}$  zu  $N^{-1}$ .<sup>[39]</sup>

$$\kappa_a = k_B \frac{v_s d}{V} \left( \frac{1}{N} \right) \quad (34)$$

Der optische Beitrag ( $\kappa_o$ ), welcher meistens bei Modellierungen von komplexeren Materialien vernachlässigt wird, kann mit Verwendung eines Modells für Gläser abgeschätzt werden.<sup>[39]</sup>

$$\kappa_o = \frac{3k_B v_s}{2V^{\frac{2}{3}}} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{\frac{1}{3}} \left( 1 - \frac{1}{N^{\frac{2}{3}}} \right) \quad (35)$$

Wie bereits erwähnt werden Punktdefekte durch Defekte im Gitter hervorgerufen. Diese reduzieren die Gitterwärmeleitfähigkeit durch Streuung der Phononen, durch den Defekt induzierten Massenkontrast und/oder durch Verspannungen.<sup>[43]</sup> Dabei stellt die von Klemens<sup>[46,47]</sup> und Callaway<sup>[48]</sup> entwickelte Punktdefektmodellierung eine effektive Möglichkeit dar zu überprüfen, ob die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit bei einer Substitutionsreihe alleine durch den Massenkontrast hervorgerufen wird oder ob

## 1. Einleitung und Theorie

zusätzlich noch Verspannungen im Gitter einen Einfluss ausüben. Im ersten Schritt wird die Gitterwärmeleitfähigkeit aus der Gesamtleitfähigkeit ermittelt. Dazu wird aus dem Wiedemann-Franz-Gesetz (Gleichung (11)) der elektronische Beitrag berechnet, welcher im Folgenden von der Gesamtwärmeleitfähigkeit subtrahiert werden kann. Die für die Rechnung benötigte Lorenz-Zahl kann mittels der Näherung von Kim *et al.* (Gleichung 12) bestimmt werden.<sup>[30]</sup> Um den Einfluss von Punktdefektstreuung auf den thermischen Transport zu untersuchen, wird eine Kombination aus dem Callaway- und dem Klemens-Modell, welches mit Ansätzen von Alekseeva *et al.*<sup>[49]</sup> und Yang *et al.*<sup>[50]</sup> erweitert wurde, verwendet. Dieses Modell besagt, dass wenn nur Umklapp- und Punktdefektstreuung vorliegen, das Verhältnis der reinen Komponente und seiner Legierung über die Gleichung (36) beschrieben werden kann.<sup>[44,47–49,51]</sup>

$$\frac{\kappa_{L,Legierung}}{\kappa_{L,rein}} = \frac{\arctan u}{u} \quad (36)$$

Dieser Disorderskalierungsparameter  $u$  ist definiert als:

$$u^2 = \frac{\pi\Theta_D V}{2\hbar v_{\text{mittel}}^2} \kappa_{L,rein} \Gamma \quad (37)$$

Hier ist  $\Theta_D$  die Debye-Temperatur,  $V$  das Volumen pro Atom,  $v$  die mittlere Schallgeschwindigkeit und  $\Gamma$  der Streuparameter. Letztgenannter wurde durch Klemens *et al.* ausgiebig untersucht und durch Abeles *et al.* durch Einführen eines Masse- und eines Gitterfluktuationsterms weiter modifiziert. Dadurch ist  $\Gamma$  definiert als:

$$\Gamma = x(1-x) \left[ \left( \frac{\Delta M}{\bar{M}} \right)^2 + \varepsilon \left( \frac{\Delta a}{xa} \right)^2 \right] \quad (38)$$

$\Delta M$  und  $\Delta a$  ist die Differenz zwischen der Masse bzw. den Gitterkonstanten zweier Zusammensetzungen. Des Weiteren sind  $\bar{M}$  und  $a$  die Masse und die Gitterparameter der Legierung. Der Parameter  $\varepsilon$  beinhaltet den Grüneisenparameter und die elastischen Eigenschaften.<sup>[26,49,51–54]</sup>

## 1. Einleitung und Theorie

### 1.5 Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl $zT$

#### 1.5.1 Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  gibt an, wie gut ein Material einen elektrischen Strom leiten kann und ist von der Ladungsträgerkonzentration  $n$  und der Mobilität  $\mu$  abhängig. Diese Abhängigkeit bietet einige Ansatzpunkte, um die Leitfähigkeit verbessern zu können. Wie bereits im Abschnitt 1.2 erwähnt, liegt die optimale Ladungsträgerkonzentration von thermoelektrischen Materialien typischerweise zwischen  $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (abhängig vom Material) und das Fermi-Level bei etwa 10 bis 100 meV.<sup>[6,23,43]</sup> Da alle wichtigen Parameter für die thermoelektrische Gütezahl von  $n$  abhängig sind, stellt diese Art der Modifizierung eine Routinemethoden zur Verbesserung dar.<sup>[34,43]</sup> Die extrinsische Dotierung ist dabei die am weitesten verbreitende Methode.<sup>[34,55,56]</sup> Auch wenn Variation der Elementzusammensetzung zunächst einfach erscheint, so können hierdurch in der Realität nicht immer die angestrebten  $n$  erreicht werden. Dies liegt in den meisten Fällen am Löslichkeitslimit des eingefügten Dotanden<sup>[57]</sup> in das jeweilige System, was vor allem bei komplexeren Halbleitern mit mehr als zwei Elementen zu Problemen führen kann. Aber nicht nur das Substituieren von Elementen durch andere ermöglicht eine Veränderung von  $n$ . Es ist auch möglich, diese durch Einfügen von Leerstellen<sup>[58]</sup>, Besetzung von Zwischengitterpositionen<sup>[59]</sup> und Positionsfehlordnung (engl. *anti-site disorder*)<sup>[60,61]</sup> zu manipulieren. Als Beispiele für diese Art von Einflussnahme auf intrinsische Punktdefekte sind die Untersuchungen von  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  und  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ , zu nennen.<sup>[34,62,63]</sup>

Aufgrund der Abhängigkeit aller drei Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration und der dadurch erschwerten Optimierung, wurde der sogenannte thermoelektrische Qualitätsfaktor  $\beta$  eingeführt. Dieser reduziert den maximal möglichen Wert von  $zT$  auf die wichtigsten Parameter. Bei optimierter Ladungsträgerkonzentration ergibt sich Gleichung (39):<sup>[6,64]</sup>

$$\beta \propto \frac{N_V}{m_1^* \kappa_L} \quad (39)$$

Hier ist  $N_V$  der Bandentartungsgrad,  $m_1^*$  die effektive Inertialmasse der Ladungsträger entlang der Leitungsrichtung und  $\kappa_L$  die Gitterwärmeleitfähigkeit. Aus dieser Gleichung

## 1. Einleitung und Theorie

wird ersichtlich, dass für einen hohen Qualitätsfaktor eine hohe Bandentartung, eine niedrige effektive Masse und eine niedrige Wärmeleitfähigkeit benötigt werden. Durch die Erhöhung der Bandentartung<sup>[65]</sup> entstehen mehr Pfade für den Transport der Ladungsträger. Die gleichzeitige Verringerung der effektiven Masse führt zugleich zu einer Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger, was aus Gleichung (40) ersichtlich wird.

$$\mu = \frac{e\tau}{m_1^*} \quad (40)$$

Hier ist  $m_1^*$  die effektive Masse innerhalb des relevanten Bandes entlang der Transportrichtung und  $\tau$  die Streurelaxationszeit der Ladungsträger. Für die effektive Masse innerhalb eines einzelnen Bandes gilt  $m_1^* = m_{\text{Band}}^*$ , wobei  $m_{\text{Band}}^*$  mit der effektiven Massen basierend auf der Zustandsdichte  $m_{\text{DOS}}^*$  über Gleichung (9) verknüpft ist. Eine Erhöhung der Mobilität ist wichtig, da die Ladungsträger auch transportiert werden müssen. Für die Erhöhung der Mobilität ist es daher von Interesse die effektive Masse zu verringern und/oder den Einfluss von Streuprozessen zu minimieren. Für die Streuung an Korngrenzen würde dies bedeuten, dass die Ausrichtung der Korngrenzen durch uniaxiales Kompaktieren beeinflusst werden kann. Dies kann zum Beispiel durch Heißpressen oder durch Spark-Plasma-Sintering (SPS) geschehen.<sup>[34,66]</sup> Einen anderen Ansatz konnten Ren und Chen in ihren Arbeiten zeigen.<sup>[67,68]</sup> Sie konnten durch Modulationsdotieren die Mobilität der Ladungsträger erhöhen. Die Idee hinter dieser Art von dotieren ist, dass die Ladungsträger räumlich von ihren „Elternatomen“ getrennt werden. Dafür wird in Bulkmaterialien eine stark dotierte Minoritätsphase in eine undotierte Matrix eingebettet. Bei richtiger Bandausrichtung können so die Ladungsträger in die undotierten Körner wandern, was aufgrund der verringerten Streuung an den ionisierten Verunreinigungen zu einer Erhöhung der Mobilität führt.

### 1.5.2 Optimierung des Seebeck-Koeffizienten

Da der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  quadratisch in die Gleichung der Gütezahl eingeht, besteht ein großes Interesse diesen zu erhöhen. Für entartete Halbleiter und Metalle lässt sich  $\alpha$  mit Hilfe der Mott-Gleichung (Gleichung (41)) ausdrücken.<sup>[69]</sup>

## 1. Einleitung und Theorie

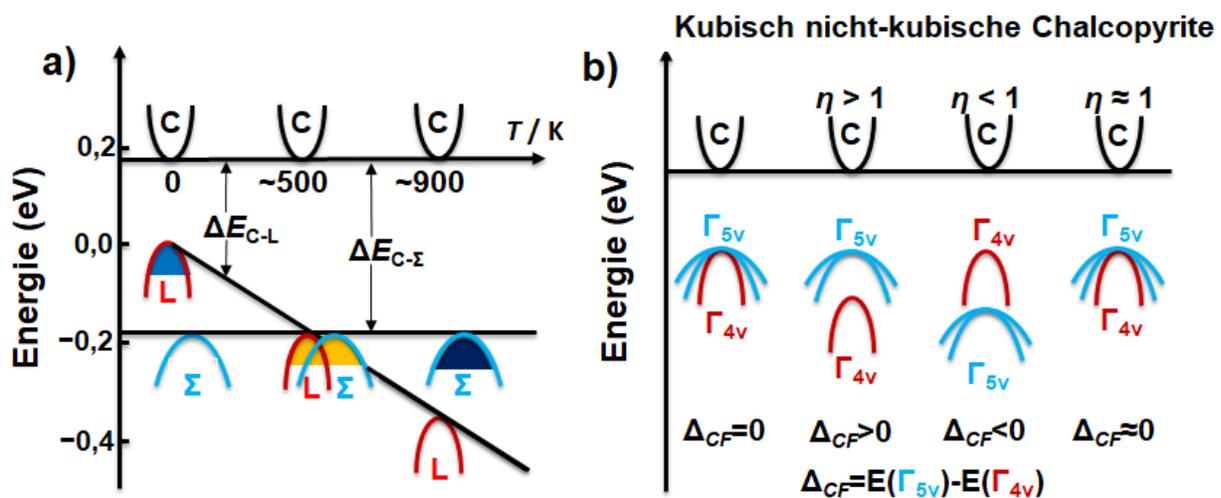
$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_f} \quad (41)$$

Sie zeigt die Abhängigkeit von  $\alpha$  von der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität. Bei konstanter Ladungsträgerkonzentration ist es möglich durch eine Erhöhung der effektiven Masse ( $m_{DOS}^*$ ) am Fermi Level den Seebeck-Koeffizienten zu erhöhen. Dies kann nach Gleichung 9 zum einen durch eine hohe Bandentartung ( $M_V$ )<sup>[70]</sup> und/oder durch Abflachen der Bänder (für große Werte von  $m_{Band}^*$ )<sup>[24,25,28]</sup> erreicht werden. Allerdings hat eine Erhöhung der effektiven Masse im Band zur Folge, dass die Mobilität der Ladungsträger reduziert wird, da diese antiproportional voneinander abhängig sind.<sup>[23,24,71]</sup> Dies führt nach Gleichung (10) schlussendlich zu einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit des Materials.

Eine hohe Bandentartung ( $M_V$ ) kann erreicht werden, wenn mehrere Bänder im Bereich  $k_B T$  die gleiche oder annähernd gleiche Energie besitzen. Dies ist der Fall, wenn entweder mehrere Bänder gleiche oder annähernd gleiche Extrema mit wenig Unterschied in ihrer Energie (Orbitalentartung) besitzen oder wenn mehrere entartete Ladungsträgertaschen in der Brillouin-Zone aufgrund der Symmetrie im Kristall (Talentartung) existieren.<sup>[24]</sup> Diese relevanten Zustände für die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern liegen an der Oberkante des Valenz- bzw. der Unterkante des Leitungsbandes. Der Bandverlauf in der Nähe der Bandkante kann dabei durch eine Parabel angenähert werden. Da für diese Berechnung die effektive Masse der Löcher am  $\Gamma$ -Punkt negativ ist, erhält man bei dieser Näherung eine nach unten geöffnete Parabel innerhalb der 1. Brillouin-Zone, wodurch sie ihren Namen erhalten haben.<sup>[27]</sup> Hoch symmetrische Kristalle wie Bleichalkogenide können eine sehr hohe Ladungs-trägertaschenentartung besitzen, wenn das Bandextrema in einem niedrigen Symmetriepunkt der Brillouin-Zone lokalisiert ist.<sup>[72]</sup> Es ist nicht möglich  $M_V$  eines Materials zu ändern, da dies eine Veränderung in der Symmetrie und somit in der Kristallstruktur zur Folge hätte. Jedoch besteht die Möglichkeit verschiedene Bänder zu konvergieren, wodurch eine größere  $M_V$  erreicht werden kann.<sup>[24]</sup> Dies wurde bereits erfolgreich für PbTe<sup>[73]</sup>, CoSb<sub>3</sub><sup>[74,75]</sup>, Mg<sub>2</sub>Si<sup>[76]</sup>, *p*-leitende Halb-Heusler-Verbindungen<sup>[77,78]</sup> und Zintl-Verbindungen<sup>[79]</sup> angewendet. Abbildung 7a veranschaulicht ein Beispiel für die Bandkonvergenz im Falle von PbTe. Dieses kristallisiert in im NaCl-Strukturtyp und besitzt eine hohe Bandentartung. Hier konnte in Untersuchungen gezeigt

## 1. Einleitung und Theorie

werden, dass etwas unterhalb ( $\sim 0,2$  eV) des Valenzbandes, am L-Punkt, ein weiteres Valenzband am  $\Sigma$ -Punkt liegt.<sup>[24,80–82]</sup> Dabei besitzt das Valenzband am L-Punkt eine Bandentartung von vier und das am  $\Sigma$ -Punkt eine von 12. Durch eine Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Verringerung der Energie des leichten Bandes am L-Punkt, während die Lage am  $\Sigma$ -Punkt unverändert bleibt.<sup>[82–84]</sup> Dies führt zu einer Konvergenz dieser beiden Valenzbänder, was bei Erhöhung der Temperatur in einem Anstieg der Bandentartung ( $N_V = 16$  bei  $T > 800$  K) resultiert und somit zu einer Steigerung des Seebeck-Koeffizienten.<sup>[24]</sup> Dieser Einfluss konnte ebenfalls bei anderen Bleichalkogeniden und IV-VI Halbleitern beobachtet werden.<sup>[82,85]</sup>



**Abbildung 7:** (a) Schematische Darstellung der temperaturbedingten Bandkonvergenz bei  $PbTe_{0,85}Se_{0,15}$ . (digitalisiert und abgeändert nach<sup>[86]</sup>) Pseudo-kubische Struktur in tetragonalen Chalkopyrit führt ebenfalls zu einer Bandkonvergenz. (Digitalisiert und abgeändert nach<sup>[34,87]</sup>).

Durch den gezielten Einbau von bestimmten Elementen wie beispielsweise Mangan<sup>[88]</sup>, Magnesium<sup>[89]</sup>, Cadmium<sup>[90]</sup> oder Strontium<sup>[91]</sup> kann die Temperatur der Bandkonvergenz manipuliert und zu der gewünschten Temperatur verschoben werden kann. Pei *et al.* zeigte, dass durch die Selensubstitution von Tellur einen maximale Gütezahl von  $\sim 1,8$  bei 850 K erreicht werden kann.<sup>[86]</sup>

Abbildung 7b zeigt dagegen am Beispiel der Chalkopyrite, dass ebenfalls durch Einfluss der Struktursymmetrie auf die Bandentartung erreicht werden kann.<sup>[92,93]</sup> Der tetragonale Strukturtyp besitzt einen Strukturparameter  $\eta$  ( $\eta = c/2a$ ), mit Gitterparameter  $a$  und  $c$  von ungleich eins und dadurch eine Kristallfeldaufspaltungsenergie  $\Delta_{CF}$ . In den Arbeiten von

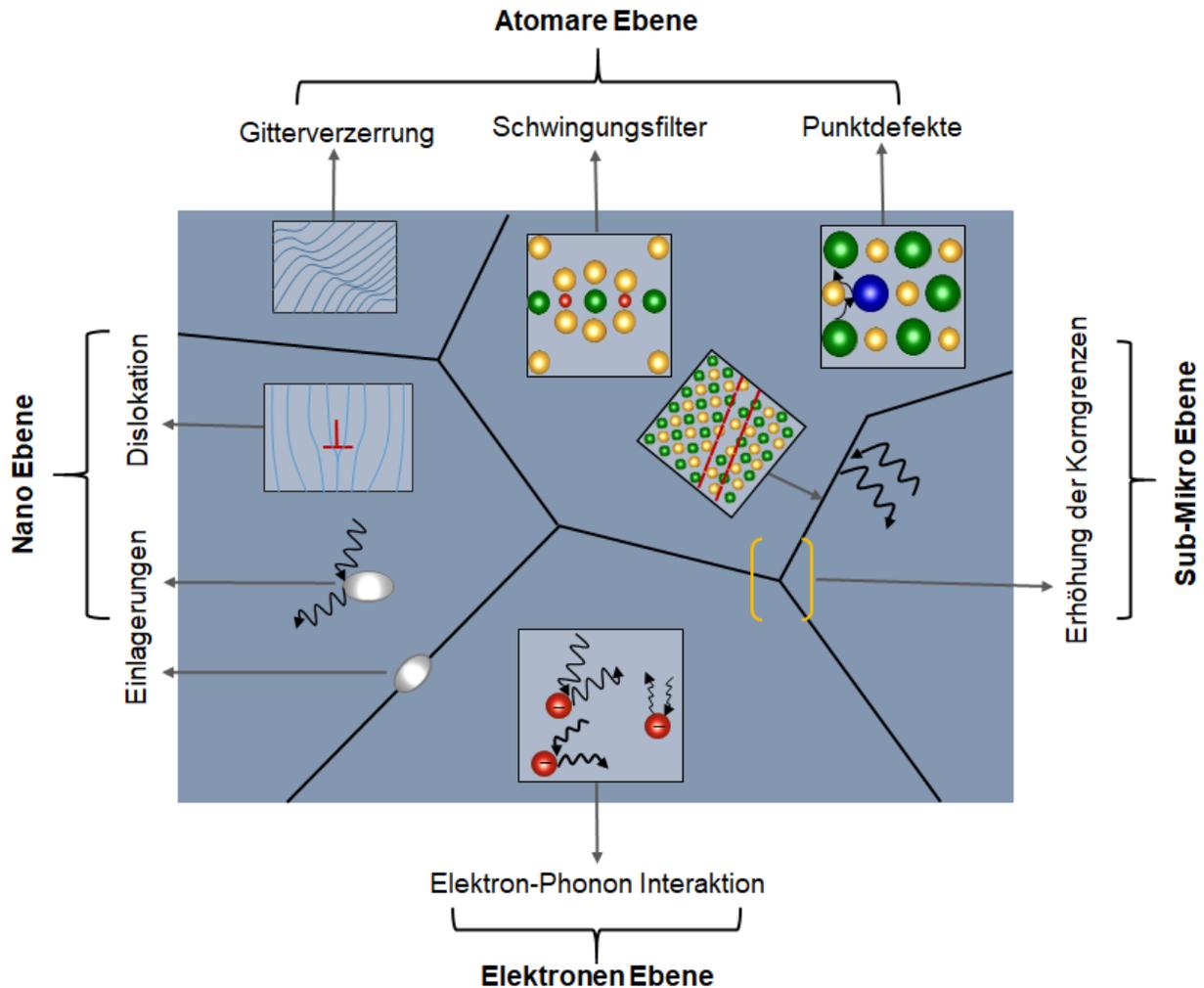
## 1. Einleitung und Theorie

*Zhang et al.* konnte gezeigt werden, dass bei einem  $c/2a$ -Verhältnis von  $\sim 1$  eine Bandkonvergenz erreicht wird. Dabei ist das kubische Untergitter für die hoch entartete Bandkante ( $\Delta_{CF} = 0$ ) und erhöhten Powerfaktor verantwortlich.<sup>[92,94]</sup> Dies ist, wie in Abbildung 7b zu sehen, die Folge einer Überlappung der beiden Bänder  $\Gamma_{4v}$  und  $\Gamma_{5v}$ . *Zeier et al.* zeigte dieses Verhalten ebenfalls für die nicht kubische Chalkopyrite mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{MGeSe}_4$  mit  $\text{M} = \text{Fe}$  und  $\text{Zn}$ .<sup>[93]</sup> In dieser Arbeit zeigte sich für die Zinksubstitution von Kupfer aufgrund der ähnlichen Ionenradii, dass es zu keiner Veränderung des  $c/2a$ -Verhältnisses kommt. Somit konnte keine signifikante Veränderung in der effektiven Masse beobachtet werden konnte. Dagegen zeigte die Untersuchung von  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeSe}_4$  einen Anstieg der effektiven Masse mit Zunahme des  $c/2a$ -Verhältnisses, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Gitterparameter die Position der Bänder  $\Gamma_{4v}$  und  $\Gamma_{5v}$  beeinflusst. Durch Zunahme des  $c/2a$ -Verhältnisses kommt es zu einer Abnahme des Energieunterschieds zwischen  $\Gamma_{4v}$  und  $\Gamma_{5v}$ , was zu einer Erhöhung der Entartung führt.<sup>[93]</sup>

### 1.5.3 Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit

Für Festkörper wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Ansätze entwickelt, um eine niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit zu erhalten. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, Materialien zu wählen, die eine niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit besitzen.<sup>[23,71]</sup> Dies sind beispielsweise Materialien, die eine große und komplexe Kristallstruktur besitzen. Dazu zählen unter anderem einige Zintl-Phasen wie  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ,  $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$  und  $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ ,<sup>[43,95,96]</sup> welche bereits bei Raumtemperatur eine Gitterwärmeleitfähigkeit  $< 1 \text{ W/mK}$  besitzen. Materialien mit einer starken Anharmonizität, also einem hohen Grüneisenparameter, zeigen aufgrund starker Phonon-Phonon-Wechselwirkungen eine niedrige intrinsische Gitterwärmeleitfähigkeit. Als Beispiele können hier  $\text{PbTe}$ <sup>[97]</sup>,  $\text{AgSbTe}_2$ <sup>[98,99]</sup> oder auch  $\text{SnSe}_2$ <sup>[100]</sup> genannt werden. Des Weiteren ist es möglich durch verschiedene Herangehensweisen die Gitterwärmeleitfähigkeit über eine Erhöhung der Phononenstreuung zu verringern.<sup>[34]</sup> Eine Übersicht der verschiedenen Möglichkeiten zur Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit ist in Abbildung 8 dargestellt und soll im folgenden Abschnitt erläutert werden.

## 1. Einleitung und Theorie



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten zum Einfügen von Streuzentren in Festkörpern zur Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit. Diese Beeinflussung kann sowohl auf atomarer Ebene bis hin zu der Ebene von Elektronen stattfinden. (Digitalisiert und abgeändert nach <sup>[34]</sup>)

Wie in der Abbildung 8 zu sehen ist, gibt es Möglichkeiten die Gitterwärmeleitfähigkeit auf verschiedenen Ebenen eines Festkörpers zu beeinflussen. Auf der atomaren Ebene ist es zum Beispiel möglich, die Wärmeleitfähigkeit durch Einführung von Punktdefekten, welche durch Substitution von Gitteratomen<sup>[44,49,101]</sup> entstehen, aber auch durch Einführung von Leerstellen<sup>[40,102]</sup> oder Atomen in Zwischengitterpositionen<sup>[41]</sup> erreicht werden kann, zu verändern.<sup>[103,104]</sup> Diese Art der Manipulation der Gitterwärmeleitfähigkeit, welche 1950 durch Ioffe zum ersten Mal untersucht wurde, ist

## 1. Einleitung und Theorie

mittlerweile eine sehr weit verbreitete Methode.<sup>[105]</sup> Jedoch hat dieser Ansatz den Nachteil, dass nicht nur Phononen sondern auch Ladungsträger gestreut werden können und so der elektronische Transport ebenfalls beeinflusst wird. Diese Herangehensweise ermöglicht es vor allem hochfrequente Phononen zu streuen.

Eine weitere erfolgreiche Methode zur Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit bietet die Nanostrukturierung, die eine Erhöhung der Korngrenzen zur Folge hat. Dies konnte unter anderem in Materialien wie  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ <sup>[106–108]</sup> und Halb-Heusler-Verbindungen<sup>[109–111]</sup> gezeigt werden. Durch die Erhöhung der Korngrenzen in einem Material erhöht sich die atomare Störung, was schließlich zu einer erhöhten Punktdefektstreuung im Material führt. Allerdings werden an Korngrenzen nicht nur Phononen sondern auch Elektronen gestreut, wodurch eine Verringerung der Mobilität der Ladungsträger erreicht und dadurch die elektrische Leitfähigkeit verringert wird.<sup>[112]</sup>

Durch Einschluss von Nanostrukturen in Bulkmaterialien ist es auch möglich, eine Reduzierung des Gitteranteils zu erreichen, was u. a. bereits in Bleitelluriden und kupferhaltigen Verbindungen gezeigt werden konnte.<sup>[15,113,114]</sup> Durch Einfügen solcher Einschlüsse in Bulkmaterialien werden besonders Phononen mit mittlerer Frequenz gestreut.<sup>[115,116]</sup> Auf der Nanoebene kann der Gitteranteil durch sogenannte „Dislokation“, also durch nanoskalierte deformierte Regionen, verringert werden. Dieser Einfluss konnte unter anderem bei der Untersuchung von  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  nachgewiesen werden.<sup>[34,117]</sup>

Ein noch recht neuer Ansatz zur Reduzierung ist die Ausnutzung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, welcher im elektrischen Transport einen wohl bekannten Streuprozess darstellt. Der Einfluss dieser Wechselwirkung konnte durch die Arbeiten von Zhu *et al.* und Liao *et al.* gezeigt werden.<sup>[118–120]</sup>

All die gezeigten Methoden zur Verbesserung von thermoelektrischen Materialien sind Teil der Suche nach dem idealen thermoelektrischen Material. Nach dem von Slack eingeführte Konzept ist dies ein Phononen-Glass Elektronen-Kristalls (*engl. Phonon-Glass Electron-Crystal PGEC*). In ihm sind die Eigenschaften eines schlecht leitenden Glases und eines gut elektrisch leitenden kristallinen Feststoffes vereint.<sup>[5]</sup>

## 1. Einleitung und Theorie

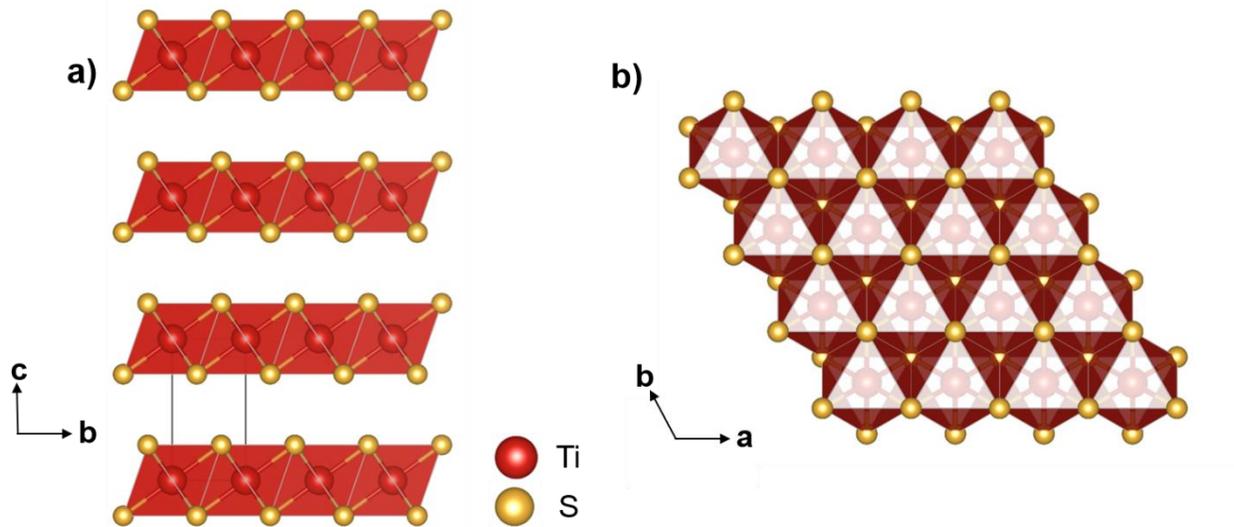
### 1.6 Materialsysteme

#### 1.6.1 TiS<sub>2</sub>

Die Forschung der letzten Jahre hat eine Vielzahl von potenziellen thermoelektrischen Materialien hervorgebracht. Jedoch beinhalten die Materialien mit der höchsten Effizienz zumeist Elemente, die nur selten in der Erdkruste vorkommen, teuer und/oder toxisch sind. Beispielhaft seien hier Blei-Verbindungen wie beispielsweise PbTe genannt. Titandisulfid (TiS<sub>2</sub>) bietet eine potenzielle Alternative zu etablierten Materialien, da dieses Material aus nicht-toxischen und verfügbaren Elementen besteht. Zudem zeigt es einen guten Powerfaktor (0,56 mW/mK<sup>2</sup>), der es für thermoelektrische Anwendungen interessant macht.

TiS<sub>2</sub> kristallisiert im CdI<sub>2</sub>-Strukturtyp ( $P\bar{3}m1$ ) und gehört zu den Übergangsmetall-dichalkogeniden. Diese Schichtmaterialien können mit der allgemeinen Summenformel  $TX_2$  beschrieben werden. Hierbei ist das Übergangsmetall  $T$  entweder aus der vierten (Ti, Zr, Hf), fünften (V, Nb, Ta) oder sechsten Elementgruppe (Cr, Mo, W) und  $X$  eines der Chalkogene S, Se oder Te.<sup>[121,122]</sup> All diese Verbindungen bestehen aus übereinander gestapelten  $X-T-X$  Schichten. Trotz der sich gleichenden Schichtstruktur finden sich Unterschiede in ihrer kristallographischen Beschreibung. Im ersten Fall (1T) kristallisiert die Verbindung im üblichen CdI<sub>2</sub>-Strukturtyp und besteht alternierend aus der gleichen Schichtreihenfolge. Im zweiten Fall (2H) findet man dagegen zwei unterschiedlich alternierende Schichten. Ein Beispiel für diesen Fall ist WS<sub>2</sub>. Wie zu Beginn erwähnt und in Abbildung 9 dargestellt, gehört TiS<sub>2</sub> dem ersteren Beispiel an. In der Kristallstruktur werden kantenverknüpfte TiS<sub>6</sub> Oktaeder in alternierenden Schichten beobachtet.

## 1. Einleitung und Theorie



**Abbildung 9:** Kristallstruktur von  $TiS_2$  entlang zweier verschiedener Raumrichtungen. (a) entlang der  $c$ - $b$ -Ebene und (b) entlang der  $b$ - $a$ -Ebene.

Innerhalb der einzelnen Schichtlagen finden sich starke kovalente Bindungen zwischen den Atomen, während die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichten hauptsächlich durch schwache van-der-Waals-Kräfte dominiert werden. In  $TiS_2$  besetzen Titan und Schwefel jeweils nur eine kristallografische Position, welche in Tabelle 1 eingesehen werden kann. Das Titanatom befindet sich auf der Wyckoff  $1a$ - und das Schwefelatom auf der  $2d$ - Position.

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten zu  $TiS_2$ .

Atom	Wyckoff-Position	$x$	$y$	$z$	Punkt-symmetrie	Besetzung
Ti	$1a$	0	0	0	$-3m.$	1
S	$2d$	$1/3$	$2/3$	$1/4$	$3m.$	1

Durch Interkalation von Atomen oder Molekülen in die van-der-Waals-Lücke ist es möglich, die Ladungsträgerkonzentration und somit die elektronischen Eigenschaften zu verändern und für die thermoelektrische Anwendung zu optimieren.<sup>[123–132]</sup> In der Literatur finden sich bereits Untersuchungen zu einer Vielzahl von Übergangsmetallen unter anderem Bismut, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Neodym, Silber, Titan und

## 1. Einleitung und Theorie

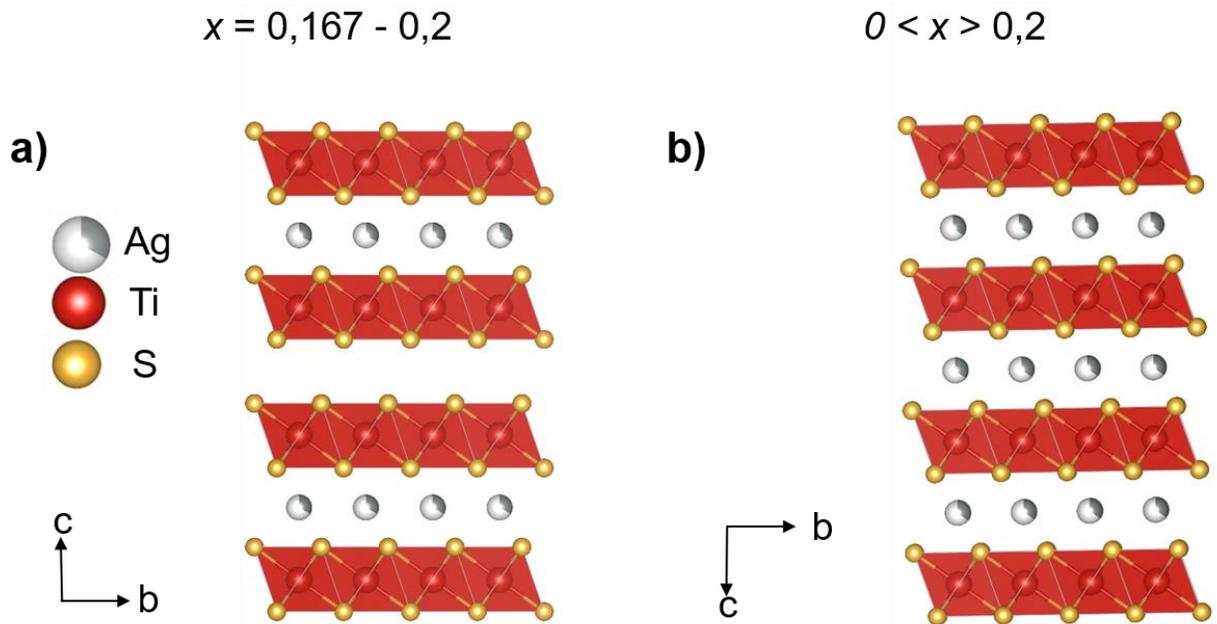
Vanadium welche erfolgreich in das Kristallgitter bzw. in die van-der-Waals-Lücke eingebaut werden konnten.<sup>[122,124,126,128,132–136]</sup> Im Falle der Bismut<sup>[137]</sup>, Eisen<sup>[126,135]</sup> und Neodym<sup>[136]</sup> Interkalation konnte ein ähnliches Verhalten in den thermoelektrischen Eigenschaften beobachtet werden. So wurde unter anderem eine deutliche Reduzierung des elektrischen Widerstandes im Bereich von 25 – 300 K erreicht. In allen drei Fällen kommt es zu einer Änderung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, welche bei höheren Gehältern fast komplett verschwindet. Dieses Verhalten ist die Folge eines Ladungsübertragungsmechanismus, welcher bereits bei den Untersuchungen von  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  benutzt wurde.<sup>[138]</sup> Bei diesem Mechanismus wird angenommen, dass Valenzelektronen des interkalierten Metallatoms in das Ti3d Band des Wirts transferiert werden, was schließlich zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration führt.<sup>[136,138]</sup> Als Folge dessen kommt es auch zu einer Erniedrigung des Seebeck-Koeffizienten. Des Weiteren ist eine Verringerung der thermischen Leitfähigkeit zu beobachten, die aus der Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit aufgrund der Interkalation resultiert. Im Falle der Kupfer und Silberinterkalation konnte eine Verringerung des elektrischen Widerstandes und eine Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten im Bereich von 300 – 700 K beobachtet werden.<sup>[133,134,139]</sup> Ebenfalls kommt es in beiden Fällen zu einer Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit. In der Gesamtleitfähigkeit zeigt sich allerdings bei Kupfer eine leichte Erhöhung, während es bei Silber ab ca. 500 K zu einer Reduzierung kommt. In der thermoelektrischen Gütezahl konnte in beiden Fällen eine Erhöhung ab 600 K für Silber bzw. ab 650 K für Kupfer beobachtet werden. In beiden Fällen wurde ein Maximalwert von 0,45 bei ca. 700 K bzw. 800 K für die Gütezahl erreicht. Die Interkalation mit Titan zeigte zusätzlich interessante Eigenschaften.<sup>[128,140]</sup> So konnte unter anderem gezeigt werden, dass die Eigenschaften bei niedrigen Titangehalten ( $x \leq 0,01$ ) noch ähnliche thermoelektrische Eigenschaften besitzen. Ab  $x = 0,015$  kommt es dann zu einer sprunghaften Verringerung des elektrischen Widerstandes und des Seebeck-Koeffizienten. Für diese Veränderung haben Beaumale *et al.* zwei mögliche Hypothesen.<sup>[141]</sup> Die erste wird mit der Existenz von Restelektronen im Zusammenhang mit „Verschiebungsdefekten“ erklärt.<sup>[142]</sup> Bei niedrigen Titangehalten wandern noch zusätzlich Titanatome aus den Schichten in die van-der-Waals Lücken, wodurch Vakanzen in den Schichten zurück bleiben. Diese wirken als Elektronenakzeptoren, während die Titanatome auf den Zwischengitterplätzen in der van-der-Waals Lücke als

## 1. Einleitung und Theorie

Donoren wirken. Für  $x \leq 0,01$  sind die Akzeptoren (Titanvakanz) in den Schichten gegenüber den Donoren (Titanatomen in der van-der-Waals Lücke) nicht vernachlässigbar, was zu ähnlichen Werten der Proben führt. Bei höheren Gehalten dominieren die Donoren, welche eine große Anzahl an Elektronen in das Leitungsband schieben, was zu einer Verringerung des elektrischen Widerstandes führt. Die zweite Hypothese geht von der Bildung einer geringen Menge von  $\text{TiO}_{2-y}$  Phase aus, welche sich während des Pressens bildet. Als Folge dessen wird der Titangehalt zwischen den Schichten verringert, folglich sinkt ebenfalls die Ladungsträgerkonzentration.<sup>[128]</sup> In dieser Arbeit konnte die Gütezahl durch die Titaninterkalation von  $\sim 0,15$  auf  $0,45$  bei  $700\text{ K}$  erhöht werden. Für die restlichen Interkalationen finden sich in der Literatur bisher nur lückenhafte Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften. Damit bedarf es diesbezüglich weiteren Untersuchungen.

Außerdem ist die Besonderheit der Silberinterkalation erwähnenswert. Während bei anderen Metallen eine gleichmäßige Verteilung innerhalb der van-der-Waals-Lücke vorliegt, kommt es bei der Silberinterkalation zu einer Bildung einer Überstruktur. Diese ist ab einem Silbergehalt von  $x \approx 0,167$  zu beobachten.<sup>[133]</sup> Bei dieser wird, wie in Abbildung 10 zu sehen ist, nur jede zweite van-der-Waals-Lücke besetzt. In den Arbeiten von Barbier *et al.* konnte gezeigt werden, dass bereits bei geringeren Silbergehalten diese Überstruktur in geringen Maßen vorliegt.<sup>[133]</sup> Erhöht man im Folgenden den Silbergehalt, wird eine gleichmäßige Verteilung des Silbers in den Lücken erreicht. Zwar finden sich in den Arbeiten der Bismut- und Eiseninterkalation Vermutungen über eine gebildete Überstruktur. Jedoch konnte diese in den Arbeiten bislang nicht nachgewiesen werden.

## 1. Einleitung und Theorie



**Abbildung 10:** Unterschiedliche Stapelreihenfolge in  $Ag_xTiS_2$ . (a) Zeigt die Überstruktur, welche bei einem Silbergehalt von  $x = 0,167$  vorliegt und (b) die Stapelreihenfolge bei höheren Silbergehalten bzw. bei Interkalation mit anderen Metallen.

Auch organische Moleküle wie Dimethylsulfoxid (DMSO) Diethylen- und Ethylenglykol konnten bereits in die van-der-Waals-Lücke interkaliert werden.<sup>[123]</sup> In dieser Arbeit untersuchten Wan *et al.* den Einfluss der dielektrischen Konstante auf die Mobilität der Ladungsträger und somit den Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass je höher die dielektrische Konstante des jeweiligen Lösungsmittels ist, desto höher wird die Mobilität der Ladungsträger. Erklärt wird dieser Effekt mit der Reduzierung der Streuung ionischer Verunreinigungen (engl. *ionized impurity scattering*) durch dielektrische Screening Effekte. So konnte bei Raumtemperatur ein Wert von 0,17 für die Gütezahl erreicht werden. Darüber hinaus wurden die Einflüsse der Substitution von Titan durch Magnesium, Cadmium, Kobalt, Chrom, Vanadium, Niob und Tantal bereits untersucht, wodurch eine Verbesserung der Gütezahl  $zT$  erreicht werden konnte.<sup>[143–152]</sup>

Für die Magnesium-<sup>[145]</sup> und Kobaltsubstitution<sup>[143]</sup> von Titan bis 300 K konnte in den Untersuchungen gezeigt werden, dass es zu einem Wechsel des metallischen Verhaltens hin zu halbleitenden Verhalten kommt. Der Grund für einem Wechsel hängt hier mit der Eigeninterkalation des  $TiS_2$  zusammen, welche bei der Synthese des Materials

## 1. Einleitung und Theorie

unausweichlich ist. Daher besitzt das  $\text{TiS}_2$  Eigenschaften eines extrinsischen Halbleiters. Da durch den Einbau von  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen Akzeptoren in das System eingefügt werden, wird die Elektronenkonzentration verringert, falls Kompensations-effekte eintreten. Für die thermoelektrischen Eigenschaften findet sich durch die Magnesiumsubstitution eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes und eine Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten statt. Es wird vermutet, dass die Erhöhung beider Eigenschaften durch die Verringerung des Fermi-Levels hervorgerufen wird. Währenddessen wurde bei der Kobaltsubstitution eine Verringerung des elektrischen Widerstandes und eine Verringerung des Seebeck-Koeffizienten beobachtet, was durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration erklärt werden kann. Eine zeitgleiche Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit – hier vor allem die Gitterwärmeleitfähigkeit – konnte bei der Magnesiumsubstitution nur für geringe Gehalte ( $x \leq 0,04$ ) eine Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl (von 0,015 auf 0,027 bei 300 K) erreicht werden. Während bei der Kobaltsubstitution eine Erhöhung (0,015 auf 0,028 bei 300 K) erst bei hohen Gehalten ( $x \geq 0,2$ ) erreicht werden konnte. Bei weiteren Untersuchungen der Kobaltsubstitution bei Temperaturen bis 600 K konnten die gleichen Effekte wie eben beschrieben festgestellt werden.<sup>[153]</sup> Zusätzlich wurden hier die thermoelektrischen Eigenschaften – anders als in den restlichen Arbeiten – entlang beider Richtungen (in- und cross-plane) charakterisiert. In der Arbeit konnte von Guélou *et al.* so ein Wert von 0,3 für die Gütezahl bei 575 K erreicht werden.<sup>[153]</sup>

Für die Tantal- bzw. Niobinterkalation konnte in beiden Fällen eine Erhöhung der Leitfähigkeit und eine Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten mit steigenden Gehalten beobachtet werden. Dieses Verhalten lässt sich hier mit einer Erhöhung der Überlappung der Orbitale des Metalls erklären, durch den Bindungscharakter der Metall/Metall-Wechselwirkung erhöht wird. Aufgrund der elektronischen Konfiguration für  $\text{Ti}^{4+}(\text{d}^0)$  und für  $\text{Ta}^{4+}$  bzw.  $\text{Nb}^{4+}(\text{d}^1)$  ist das leere Leitungsband für reines  $\text{TiS}_2$  leer. Bei der Substitution mit Tantal bzw. Niob ist es aufgrund der Elektronen im d-Band halb gefüllt, was in einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration resultiert. So konnte bei der Tantalsubstitution für geringe Gehalte ( $x = 0,05$ ) und Niobsubstitution ( $x = 0,05$ ) ein Wert von 0,28 bzw. 0,24 für die Gütezahl erreicht werden. Die Substitution von Schwefel mit Selen wurde von Gascoin *et al.*<sup>[154]</sup> untersucht. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Schwefel und des größeren ionischen Charakters von  $\text{TiS}_2$  im Vergleich zu  $\text{TiSe}_2$  wurde in  $\text{TiS}_2$  ein

## 1. Einleitung und Theorie

höherer elektrischer Widerstand und ein größerer Seebeck-Koeffizient erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei  $\text{TiSe}_2$  um einen  $p$ -Halbleiter handelt. In der thermischen Leitfähigkeit konnte die niedrigste Leitfähigkeit für die  $\text{TiSSe}$ -Probe erhalten werden. In der Gütezahl zeigt sich der höchste Wert für die Probe mit  $x_{\text{Se}} = 0,5$  von 0,4 bei 700 K. Es finden sich ebenfalls bereits Untersuchungen von  $\text{TiS}_2$ , welches mit Niob substituiert und durch mechanisches Legieren in der Kugelmühle hergestellt wurde.<sup>[155]</sup> Hier findet sich ebenfalls eine Reduzierung des elektrischen Widerstandes, die durch die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration hervorgerufen wird. Im gleichen Zuge kommt es zu einer Verringerung des Seebeck-Koeffizienten. Die deutliche Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit und somit der thermischen Leitfähigkeit von 4,2 W/mK der Reinprobe zu 2,1 W/mK für die Probe mit  $x = 0,075$  bei Raumtemperatur durch die Kugelmühlensynthese führt allerdings zu keiner Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl.

Ein weiterer interessanter Ansatz ist die Synthese sogenannter „*misfit layer*“ mit  $\text{TiS}_2$ . Diese besitzen die allgemeine Summenformel  $(MS)_{1,2}(\text{TiS})_2$  und konnten bislang mit  $M = \text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  oder  $\text{Sn}$  hergestellt werden.<sup>[124,156–159]</sup> Durch diese war es unter anderem möglich die thermische Stabilitätsgrenze von 550 K auf knapp 700 K deutlich zu erhöhen, was ein Anwendungspotential dieser Verbindungen bei höheren Temperaturen möglich macht. Darüber hinaus konnte durch den Einbau dieser Sulfide in die  $\text{TiS}_2$ -Struktur zusätzlich die thermische Leitfähigkeit reduziert werden, was vor allem eine Folge der deutlichen Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit ist. Hier finden sich zwar ebenfalls schon Untersuchungen der Substitution mit Übergangsmetallen jedoch wurden hier immer nur der gleichen Substitutionsgehalt untersucht, was in allen Fällen zu keiner Verbesserung der Gütezahl führte.<sup>[156]</sup>

Der Einbau von Nanokompositen in  $\text{TiS}_2$  wurde von Wan *et al.* untersucht.<sup>[160]</sup> In dieser Arbeit wurden dazu unterschiedliche Mengen von kugelmahlenden  $\text{AgSnSe}_2$  verwendet. Durch den Einbau dieser Verbindung konnte eine Mischung von insgesamt drei Phasen beobachtet werden. Zum einem reinen  $\text{TiS}_2$  und zum anderen den in Abbildung 10 gezeigten Stapelreihenfolgen. Wird hier der Anteil an  $\text{AgSnSe}_2$  erhöht kommt es zu einer Abnahme des reinen  $\text{TiS}_2$ . Gleichzeitig kommt es zunächst zu einer starken Zunahme der Phase mit der gleichmäßig verteilten Phase (stage 1), welche mit stetiger Zunahme von  $\text{AgSnSe}_2$  langsam der Überstruktur weicht bis bei einem Anteil von 4 Gew-%  $\text{AgSnSe}_2$  der Überstrukturanteil 20 Gew-% beträgt. Im gleichen Schritt kommt es aufgrund des

## 1. Einleitung und Theorie

Ladungstransfers zu einer Erhöhung der Ladungs-trägerkonzentration, was besonders bei den Proben mit dem höchsten AgSnSe<sub>2</sub>-Gehalt zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Dies ist erstaunlich, da es im gleichen Zug zu einer Verringerung der Mobilität der Ladungsträger und der effektiven Masse kommt. Der Seebeck-Koeffizient zeigt dagegen zunächst relativ ähnliche Werte, welcher beginnend ab 450 K deutlich ansteigt. Die thermische Leitfähigkeit verringert sich aufgrund der erhöhten Phononenstreuung durch die Verunreinigung bzw. Interkalation bei Temperaturen ab 450 K. Somit konnten hier eine maximale Gütezahl von 0,8 bei 700 K erhalten werden.<sup>[160]</sup>

### 1.6.3 AgBiSe<sub>2</sub>

AgBiSe<sub>2</sub> gehört zu der Familie der *I-V-VI*<sub>2</sub> Halbleiter mit *I* = Ag, Cu, *V* = Bi, Sb und *VI* = S, Se, Te. Diese Materialien zeichnen sich besonders durch ihre niedrige thermische Leitfähigkeit aus, welche durch einen hohen Grüneisenparameter und einer starken Phononen-Phononen-Wechselwirkung hervorgerufen wird.<sup>[98]</sup> Die physikalische Ursache der Anharmonizität innerhalb dieser Klasse der *ABX*<sub>2</sub>-Verbindungen ist auf die Existenz eines stereochemisch aktiven s<sup>2</sup>-Orbitals der Gruppe *V* Elemente (As, Sb, Bi) zurückzuführen.<sup>[98,99]</sup> In diesen *ABX*<sub>2</sub>-Strukturen haben die Gruppe *V* Elemente *x*s<sup>2</sup>p<sup>3</sup> (*x* = 4,5 bzw. 6) Valenzelektronen und die 5s-Elektronen liegen energetisch deutlich unterhalb der 5p-Orbitale. Dies verringert die Hybridisierung und verhindert die Bildung von sp<sup>3</sup>-Bindungen zwischen den Gruppe *V*-Elementen und den Chalkogeniden. Als Folge wird das Gruppe *V* Element dreiwertig und bildet durch das Teilen mit p-Elektronen polare kovalente Bindungen mit dem Chalkogen, wobei die s<sup>2</sup>-Elektronen ein isoliertes Band (*lone pair*) bilden.<sup>[161]</sup> Die Aktivität dieses isolierten Bandes hängt dabei stark von der Bandbreite und Trennung von den drei relevanten elektronischen Bändern ab. Dabei wird die Aktivität größer, wenn die Mischung der s- und p-Bänder sehr groß ist.<sup>[162]</sup>

So kann diese s-Elektronenhülle zusammen mit den nicht-bindenden p-Elektronen sehr leicht durch Gitterschwingungen verformt werden und führt so zu einer starken Anharmonizität in dieser Materialklasse.<sup>[99,163]</sup> Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das *lone pair* Einfluss auf die lokale Struktur hat. Rathore *et al.* konnten mittels Paarverteilungsfunktionsanalyse (engl. *Pair Distribution Function analysis* (PDF analysis)) zeigen, dass durch das freie Elektronenpaar die BiS<sub>6</sub>-Oktaeder in AgBiS<sub>2</sub> im



## 1. Einleitung und Theorie

Tabelle 2: Kristallographische Daten zu  $\text{AgBiSe}_2$ .

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Punkt-symmetrie	Besetzung
Ag1	1a	0	0	0	-3m.	1
Bi1	1b	0	0	0,5	-3m.	1
Ag2	2d	1/3	2/3	-0,3280	3m.	1
Bi2	2d	1/3	2/3	0,1630	3m.	1
Se1	2c	0	0	0,2530	3m.	1
Se2	2d	1/3	2/3	-0,0740	3m.	1
Se3	2d	1/3	2/3	0,4600	3m.	1

Strukturell wurde unter anderem das quaternäre System bestehend aus  $\text{AgSbSe}_2$ - $\text{AgSbTe}_2$ - $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{AgSbTe}_2$  bereits von Wernick *et al.*<sup>[165]</sup> untersucht. Dieser konnte zeigen, dass Mischphasen trotz des strukturellen Unterschieds erreicht werden können. Für die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften finden sich in Literatur bereits einige Ansätze. Unter anderem wurde bereits Silber durch Niob, Bismut mit Blei und Selen mit Chlor, Brom und Jod substituiert.<sup>[166,167]</sup> Bei der Niob-substitution konnte beispielsweise die Ladungsträgerkonzentration von  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  auf  $6,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  für die höchst substituierte Probe erhöht werden. Somit erreichten Pan *et al.* eine Verringerung des elektrischen Widerstandes und des Seebeck-Koeffizienten. Des Weiteren konnte die bei der Reinprobe auftretende Anomalie des elektrischen Widerstandes reduziert werden. Dieser nimmt in dieser Arbeit im Bereich von 50 und 300 K rapide ab, bis dieser anschließend wieder zunimmt. Als Ursache vermuten Pan *et al.*, dass durch das Niob eine Störung im Ag-Bi-Untergitter induziert wird, was zu der Bildung von Ladungswellendichte führt, die den Peierls-Übergang stört.<sup>[168]</sup> Dieser beeinflusst die elektronische Zustandsdichte nahe des Fermi Niveaus. Durch das Einfügen von Punktdefekten konnte zwar eine Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit erreicht werden, jedoch aufgrund der Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration kommt es zeitgleich zu einer Erhöhung des elektrischen Teils, was zu der beobachteten Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit führt. Zusammengefasst konnte eine Verbesserung in der Gütezahl durch die Niob-Substitution erhalten werden und bei 700 K ein Wert von

## 1. Einleitung und Theorie

~1 erreicht werden, was eine Verdopplung im Vergleich zur Reinprobe darstellt. In der gleichen Arbeit wurde ebenfalls die Blei-Substitution von Bismut untersucht. Dabei kann zunächst eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes und des Seebeck-Koeffizienten beobachtet werden, was eine Folge der Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration ist. Ab einem Bleigehalt von  $x = 0,025$  kommt es zu einem sprunghaften Wechsel des Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten. Dieser wechselt von negativ zu positiv, was einen Wechsel der Ladungsträgerart als Ursache hat. Wenn nun der  $\text{Pb}^{2+}$ -Gehalt die intrinsische Elektronenkonzentration überschreitet, kommt es zu einem Wechsel zum  $p$ -Typ. Weitere Erhöhung des  $\text{Pb}^{2+}$ -Gehalts führt im Anschluss zu einer Erhöhung der Lochkonzentration, was nun wieder den elektrischen Widerstand und den Seebeck-Koeffizienten reduziert.<sup>[166]</sup>

Durch die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration im Falle der Halogenidsubstitution konnte ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erreicht werden.<sup>[169]</sup> Im Bereich der trigonalen und rhomboedrischen Phase kann ein metallisches Verhalten beobachtet werden, welches bei der kubischen Phase wieder in halbleitendes Verhalten wechselt. Dabei konnte für die Bromsubstitution die höchste elektrische Leitfähigkeit beobachtet werden, da das Brom aufgrund seines ähnlichen Ionenradius zu Selen am besten von den Halogenen in das Untergitter passt. Ebenfalls zeigt die Halogensubstitution einen signifikanten Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten. Aufgrund der Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zeigen die Halogensubstitutionen einen niedrigeren Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zur Reinprobe. In der thermischen Leitfähigkeit konnte für alle Proben der gleiche Trend beobachtet werden. Dabei bleibt beispielsweise die thermische Leitfähigkeit der  $\text{AgBiSe}_{1,98}\text{Cl}_{0,02}$ -Probe zunächst bis zum Phasenübergang der rhomboedrischen Phase unverändert bei  $\sim 0,77 \text{ W/mK}$ . Anschließend nimmt die thermische Leitfähigkeit bis zu einem Wert von  $\sim 0,55 \text{ W/mK}$  ab, welcher nach dem Wechsel zur kubischen Phase wieder fast unverändert bleibt. Durch die deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Halogensubstitution konnte eine Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl auf 0,9 für die  $\text{AgBiSe}_{1,98}\text{Cl}_{0,02}$ -Probe erreicht werden.<sup>[169]</sup> Im Fall von  $\text{AgBiSe}_2$  beeinflusst die Synthese die Art der Ladungsträger innerhalb des Systems. So führt die Festkörpersynthese zu einem  $n$ -Halbleiter und die Synthese in flüssigen Medien zu einem  $p$ -Halbleiter.<sup>[166,167,170,171]</sup>

## 1. Einleitung und Theorie

Die Ursache dieses Phänomens ist jedoch bislang noch nicht geklärt. Eine Vermutung war, dass dies durch Bildung von Silberleerstellen im Gitter hervorgerufen wird<sup>[172]</sup>, jedoch konnten Böcher *et al.* zeigen, dass es nicht möglich ist durch Einführen von Silberleerstellen einen *p*-Halbleiter zu erhalten.<sup>[102]</sup> Allerdings konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die vorliegende Positionsfehlordnung (engl. *anti-site disorder*) von Silber auf Bismutpositionen durch das Einfügen dieser Leerstellen von 6 % bei reinem  $\text{AgBiSe}_2$  auf 0 % für die beiden Proben  $\text{Ag}_{0,95}\text{BiSe}_2$  und  $\text{Ag}_{0,95}\text{BiSe}_2$  verringert werden kann.<sup>[102]</sup> Aufgrund der vakanten Positionen folgt eine Erhöhung der möglichen Pfade im Gitter, was ermöglicht, dass die Atome schneller auf ihre eigentliche Position diffundieren können. Ebenfalls wird durch die erhöhte Leerstellenkonzentration der Seebeck-Koeffizient bis zu einem Leerstellengehalt von  $x = 0,05$  erhöht werden, bevor er beginnt für  $x = 0,07$  wieder abzunehmen, was vermutlich durch die Bildung einer Nebenphase hervorgerufen wird.

Die Substitution von Selen mit Tellur wurde von Goto *et al.* durchgeführt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Einbau von Tellur eine Reduzierung der zweiten Phasenumwandlungstemperatur erfolgt. Dies kann dadurch begründet werden, dass  $\text{AgBiTe}_2$  im Vergleich zu  $\text{AgBiSe}_2$  bereits bei Raumtemperatur in der kubischen Struktur vorliegt und so keiner Phasenumwandlung unterliegt.<sup>[173]</sup> Zugleich konnte durch leichte Erhöhung der Ladungsträgerdichte der elektrische Widerstand, vor allem bei Temperaturen über 550 K, deutlich verringert werden. Trotz des dadurch etwas niedrigeren Seebeck-Koeffizienten konnte eine Verbesserung des Powerfaktors erreicht werden. Die zeitgleiche Verringerung der thermischen Leitfähigkeit bzw. der Gitterwärmeleitfähigkeit führt zu einer maximalen Gütezahl von  $\sim 0,6$  bei 550 K. Die hier durchgeführte Punktdefektmodellierung zeigte zusätzlich, dass die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch Massen- und Verspannungseffekte hervorgerufen wird. Neue Untersuchungen zeigen den Einfluss der Blei- und Niobdotierung auf die strukturellen Eigenschaften von  $\text{Ag}(\text{Bi},\text{Sb})\text{Se}_2$ .<sup>[174]</sup> In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es durch den Einbau von Blei zu einem polymorphen Wechsel zur kubischen Phase und im Falle der Niob-Dotierung zu einem Wechsel zur hexagonalen Phase kommt. Des Weiteren konnte bei der Niob-Dotierung eine Ausbildung einer niobreichen Ausscheidung beobachtet werden. In den thermoelektrischen Eigenschaften konnte durch die Blei-Dotierung eine Vorzeichenänderung des Seebeck-Koeffizienten mit zeitgleich fast

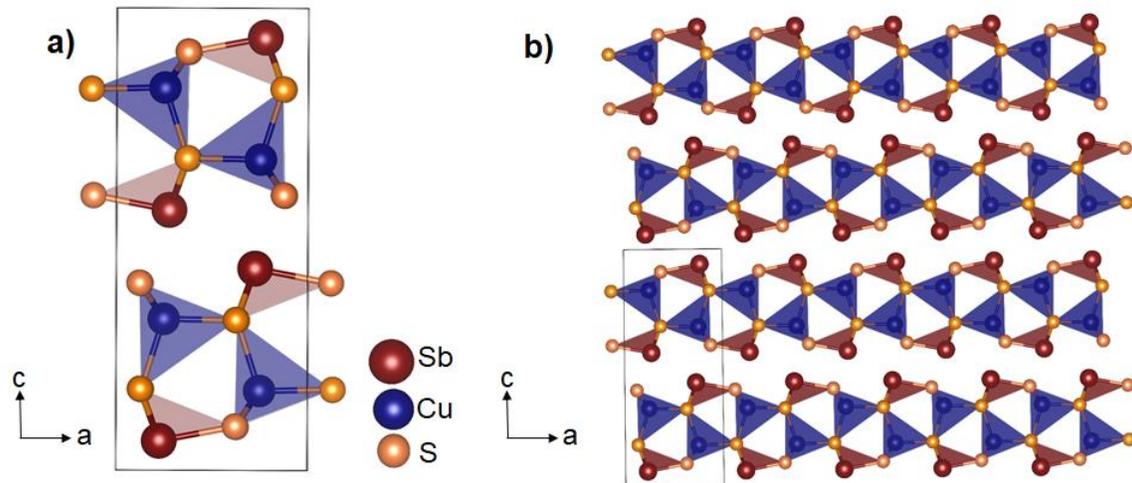
## 1. Einleitung und Theorie

unverändertem elektrischem Widerstand gemessen werden. Aufgrund der niobreichen Ausscheidung sind ebenfalls bei der Niobdotierung nur geringe Veränderungen im Seebeck-Koeffizienten sowie des elektrischen Widerstandes zu sehen. Die auch fast unveränderte thermische Leitfähigkeit führt in beiden Fällen zu keiner Verbesserung der Gütezahl, zeigt jedoch einen guten Ansatzpunkt, um in diesem Materialsystem Einfluss auf die Art der Ladungsträger zu nehmen. Durch Guan *et al.* wurden erfolgreich Komposite zwischen  $\text{AgBiSe}_2$  und  $\text{AgBiS}_2$  hergestellt, wodurch die elektrische Leitfähigkeit verbessert werden konnte, jedoch im gleichen Zuge der Seebeck-Koeffizient verringert wurde. So konnte für alle Proben eine Gütezahl von  $\sim 0,6$  bei 773 K erhalten werden.<sup>[175]</sup>

### 1.6.5 $\text{CuSbS}_2$

$\text{CuSbS}_2$  gehört, wie das bekannte  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  zu der Klasse der Cu-Sb-S-Verbindungen und besitzt eine niedrige Wärmeleitfähigkeit. Allerdings finden sich bislang zu dieser Verbindung nur wenige Untersuchungen bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften.<sup>[176,177]</sup> Ein Grund hierfür ist die relativ große Bandlücke von  $\sim 1,5$  eV, die eine sehr niedrige elektronische Leitfähigkeit zur Folge hat.<sup>[178]</sup> Allerdings finden sich bereits theoretische Berechnungen zu den Eigenschaften von  $\text{CuSbS}_2$ , welche den Hinweis geben, dass durch geeignete Substitution ein hoher  $zT$  erreicht werden könnte.<sup>[179,180]</sup>  $\text{CuSbS}_2$  kristallisiert in einer orthorhombischen Kristallstruktur in der Raumgruppe  $Pnma$ . Die Elementarzelle dieser Struktur ist in Abbildung 12 dargestellt. Aus dieser geht hervor, dass die Kupferatome tetraedrisch von vier Schwefelatomen koordiniert werden. Das Antimon hingegen besitzt ein freies Elektronenpaar, da das Antimon nur von drei Schwefelatomen koordiniert ist. Im Falle des  $\text{CuSbS}_2$  sind die beiden Elektronenpaare genau aufeinander gerichtet.

## 1. Einleitung und Theorie



**Abbildung 12:** Darstellung der Einheitszelle von  $\text{CuSbS}_2$  einmal (a) entlang der  $a$ - $c$ -Achse und (b) entlang der  $a$ - $b$ -Achse.

**Tabelle 3:** Kristallographische Daten zu  $\text{CuSbS}_2$ .

Atom	Wyckoff-Position	$x$	$y$	$z$	Punkt-symmetrie	Besetzung
<b>Cu1</b>	$4c$	0,7463	0,75	0,1721	.m.	1
<b>Sb1</b>	$4c$	0,2245	0,25	0,0636	.m.	1
<b>S1</b>	$4c$	0,6240	0,25	0,0960	.m.	1
<b>S2</b>	$4c$	0,1310	0,75	0,1787	.m.	1

In der Literatur finden sich für  $\text{CuSbS}_2$  bzw.  $\text{CuSbSe}_2$  bislang hauptsächlich Untersuchungen als Absorbermaterial für Solarzellen.<sup>[178,181–183]</sup> Einzig für  $\text{CuSbSe}_2$  findet sich eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung, da dieses im Vergleich zum Schwefelanalogon eine etwas niedrigere Bandlücke besitzt. Darüber hinaus wurde ebenfalls der Einfluss des Einbaus von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  in die Struktur durch mechanisches Legieren untersucht. Dadurch war es möglich den  $zT$ -Wert bei 625 K von 0,1 auf 0,4 zu erhöhen.<sup>[184]</sup>

## 2. Experimenteller Teil

## 2. Experimenteller Teil

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den Synthesen für die in dieser Arbeit hergestellten Materialien gefolgt von den durchgeführten Charakterisierungsmethoden. Alle im Abschnitt 1.6 aufgeführten Materialien und deren Substitutionsreihen wurden via Festkörpersynthese in evakuierten Quarzampullen synthetisiert. Im zweiten Teil dieses Kapitels soll des Weiteren auf die verwendeten Messgeräte eingegangen - und die verwendeten Methoden erklärt werden.

### 2.1 Synthesen

#### 2.1.1 $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$

Polykristalline Proben von  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  mit  $x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6$ , wurden durch Festkörpersynthese aus den Elementpulvern hergestellt. Dafür wurden Silber- (Alfa Aesar, 99,999 %), Titan- (Alfa Aesar, 99,9 %) und Schwefelpulver (Sigma Aldrich, 99,98 %) verwendet und alle Syntheseschritte wurden in einer Argon-Glovebox durchgeführt. Die verwendeten Ampullen wurden vor der Benutzung in einem Röhrenofen bei 1073 K unter dynamischem Vakuum für zwei Stunden ausgeheizt, um das absorbierte Wasser von der Ampullenoberfläche zu entfernen. Darüber hinaus wurde der Schwefel vor der Benutzung frisch bei 403 K sublimiert. Zu Beginn wurden die jeweiligen Pulver in einem Achatmörser 20 Minuten lang miteinander vermischt, bevor sie in die Quarzglasampulle überführt wurden und die Ampulle mittels eines Sauerstoffbrenners verschlossen wurde.

Die Ampulle wurde dann mit 0,5 K/min auf 923 K erhitzt und dort für 72 h gehalten, bevor diese langsam auf Raumtemperatur wieder abgekühlt wurde. Das erhaltene Produkt wurde im Anschluss zu einem feinen Pulver gemörsert und in 12 mm hohen und 12 mm breiten Presslinge verdichtet. Dies wurde mittels SPS (*Spark Plasma Sintering*) bei 973 K und einem Druck von 50 MPa erreicht. Diese so hergestellten Presslinge erreichten Dichten von  $\geq 95$  % bezüglich der theoretischen Dichte.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1.2 $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$

Polykristalline Proben von  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$  mit  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,225$  und  $0,25$  wurden mittels Festkörpersynthese aus den Elementen Silberpulver (99,999 %), Bismut Granalien (99,997 %), Antimon- (99,999 %) und Selenpulver (99,999 %) hergestellt. Zu Beginn wurden die Quarzampullen in einem Röhrenofen bei 1073 K unter dynamischem Vakuum für zwei Stunden ausgeheizt, um absorbiertes Wasser von der Ampullenoberfläche zu entfernen. Die mit einem Sauerstoffbrenner versiegelten Ampullen wurden mit 2 K/min auf 1123 K erhitzt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten bevor zunächst mit 3 K/min auf 473 K abgekühlt und im Anschluss dann auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Proben wurden handgemörsert und im Anschluss mit einer Heißpresse bei 473 K und 50 MPa in Pellets mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Höhe von 1,3 – 1,4 mm verdichtet. Im Anschluss wurden die Pellets nochmals in Ampullen überführt und für 1 h bei 625 K getempert. Die Pellets erreichten Dichten von  $\geq 98$  % bezüglich der theoretischen Dichte.

### 2.1.3 $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$

Polykristalline Proben von  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$  mit  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2$  wurde mittels Festkörpersynthese aus den Elementpulvern Kupfer (Alfa Aesar, 99,999 %), Antimon (chemPUR, 99,999 %), Schwefel (Acros organics, 99,999 %) und Selen (Alfa Aesar, 99,999 %) hergestellt. Zu Beginn wurde das benötigte Kupferpulver mit einem  $\text{H}_2/\text{Ar}$ - Fluss für 18 Stunden bei 773 K behandelt, um dieses oxidfrei zu erhalten. Wie in Abschnitt 2.1.1 wurde hier frisch sublimierter Schwefel verwendet. Die Quartzglasampullen wurden vor der Benutzung in einem Röhrenofen bei 1073 K unter dynamischem Vakuum für zwei Stunden ausgeheizt, um das absorbierte Wasser von der Ampullenoberfläche zu entfernen. Im ersten Schritt wurden die versiegelten Ampullen mit einer Heizrate von 2,1 K/min auf 683 K erhitzt und dort für 6 h gehalten bevor diese wieder auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt wurden. Die Pulver wurden gemörsert und im Anschluss wieder in eine Ampulle überführt. Diese wurde mit 2,3 K/min auf 1123 K gebracht wurde und dort für 48 h gehalten bevor sie auf 1023 K abgekühlt und in flüssigen Stickstoff abgeschreckt wurde. Die erhaltenen Proben wurden handgemörsert und mittels SPS in Pellets mit einer Höhe von 1,3 – 1,4 mm und einem Durchmesser von 12 mm

## 2. Experimenteller Teil

verdichtet. Es konnten so Dichten von  $\geq 90$  % bezogen auf die theoretische Dichte erhalten werden.

### 2.1.7 Herstellung der Presslinge

Für die Herstellung der Presslinge wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Pressmethoden verwendet. Für die  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben wurde eine manuelle, hydraulische „Atlas Pumpe 15T“ der Firma Specac, Orpington, UK zusammen mit einem Heiß-Presswerkzeug Modell 10 H, Gr. II (Durchmesser 12 mm) benutzt. Bei diesem Presswerkzeug wird die Hitze über einen äußeren Mantel, welcher durch eine Steuerung auf bis zu 573 K erhitzt werden kann, erzeugt.

Zu Beginn jedes Pressvorgangs wurden beide Stempel mit einem Graphitlack überzogen, um das Probenmaterial beim Erhitzen vor einer Oxidation zu schützen. Im Anschluss wurde das Presswerkzeug mit dem Heizregler verbunden und in die hydraulische Presse eingebaut.

Die Pulver der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  und der  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Proben aus dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Spark-Plasma-Sintering kompaktiert. Hierfür wurde die Anlage Dr. Sinter Jr. (*Fuji Electronic Industrial Co., LTD*) verwendet, die in einen Temperaturbereich von 275 bis 2000 K und unter Vakuum oder Argon als Schutzgasatmosphäre arbeiten kann.

Zu Beginn des Pressvorgangs wurde eine Graphitfolie zurechtgeschnitten, welche benutzt wurde, um die Innenseite der Graphitmatrize zu bedecken. Darüber hinaus wurden zusätzlich zwei runde Graphitfolien benötigt, welche sich beim Kompaktieren zwischen beiden Stempeln und dem Probenmaterial befinden. Vor dem Einbauen in die Presskammer wurde die Pressmatrix zunächst durch eine Handpresse vorkompaktiert. Im Anschluss wurde die Matrix in die SPS-Anlage eingebaut, mit einem Thermopaar zur Temperaturbestimmung verbunden. Daraufhin wurde die Kammer geschlossen und evakuiert, welches für den eigentlichen Pressvorgang beibehalten wurde.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.2 Charakterisierungsmethoden

#### 2.2.1 Strukturelle Charakterisierung

Für die strukturelle Charakterisierung wurde ein PANalytical „EMPYREAN“ Pulverdiffraktometer mit einer  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ) verwendet. Die Proben wurden im Bragg-Brentano-Modus mit einer Schrittweite von  $0,013^\circ$  und einer Zeit pro Schritt von 300 s für zwei Stunden gemessen.

Die temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme wurden ebenfalls mit dem PANalytical „EMPYREAN“ Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ) zusammen mit einer XRK 900 Kammer mit Heliumatmosphäre gemessen. Es wurde eine Heizrate von 20 K/min verwendet und nach Erreichen der jeweiligen Temperatur 40 Minuten gewartet bevor ein Diffraktogramm aufgenommen wurde, um zu gewährleisten, dass das gesamte Pulver die Temperatur erreicht hatte. Die Diffraktion wurde im Bereich von  $10 - 90^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,00263^\circ$  und einer Zeit von 120 s pro Schritt aufgenommen.

Die Rietveld-Verfeinerungen der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  und  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$  Proben wurden und mit dem Programm TOPAS-Academic V6 (Bruker) durchgeführt.<sup>[185]</sup> Für die  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$  Proben wurde das Programm „FullProf“ benutzt. In beiden Fällen wurden für die Verfeinerungen eine Thomson-Cox-Hastings-pseudo-Voigt-Funktion und  $R_{\text{WP}}$ ,  $R_{\text{exp}}$  und  $\chi^2$  als Parameter für die Anpassungsqualität verwendet. Als Startpunkt wurden jeweils die kristallographischen Daten, die im Abschnitt 1.6 aufgelistet wurde, benutzt. Die Reihenfolge während der Verfeinerung war dabei in allen Fällen: (1) Skalierungsfaktor, (2) Untergrundkoeffizienten, (3) Form der Reflexe, (4) Gitterparameter, (5) fraktionierte Atomkoordinaten, (6) isotropischer atomarer Dislokationsparameter und (7) Besetzung.

#### 2.2.2 Thermoelektrische Charakterisierung

Die thermische Diffusivität der einzelnen Proben wurde mit Hilfe einer XFA 500 (Xenon-Flash-Apparatur) der Firma Linseis (Selb, Deutschland) gemessen. Dazu wurden von allen Proben jeweils Messungen während Heiz- und Kühlphase aufgenommen, um eine Materialveränderung während der Messung auszuschließen. Für die Messung wurden die

## 2. Experimenteller Teil

einzelnen Proben mit einer dünnen Schicht eines Graphitlacks besprüht, um die Emission der Proben zu erhöhen. Die für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit ( $\kappa$ ) benötigte spezifische Wärmekapazität ( $C_p$ ) wurde durch die Annahme des Dulong-Petit-Gesetzes für entartete Halbleiter ( $C = 3R$ ) abgeschätzt. Die jeweiligen theoretischen Dichten wurden aus der molaren Masse und den Gitterparametern, welche aus den Verfeinerungen erhalten wurden, berechnet. Die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient der Proben wurden mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Instrumenten gemessen. In beiden Fällen wurde der Seebeck-Koeffizient mit Hilfe einer statischen dc-Methode und der Widerstand mit Hilfe der Vier-Punkt-Methode simultan gemessen. Die Messung der Schallgeschwindigkeit der Proben wurde in einer Stickstoffatmosphäre mit einem Epoch 600 (Olympus) durchgeführt. Im Folgenden sollen die verschiedenen Messgeräte bzw. -methoden vorgestellt werden.

### 2.2.3 Thermische Diffusivität

Wie bereits im oberen Abschnitt erwähnt, wurden die thermischen Diffusivität der Proben mit Hilfe einer „XFA 500“ der Firma Linseis gemessen und ist in Abbildung 13 dargestellt.



Abbildung 13: Xenon-Flash-Apparatur 500 der Firma Linseis.

## 2. Experimenteller Teil

Bei dieser Methode wird ein energiereicher Lichtblitz (in diesem Fall einer aus einer Xenonlampe) auf die Unterseite der Probe geschossen und die zeitliche Temperaturerhöhung der Oberseite durch einen Infrarotdetektor gemessen. Aus der Dicke der Probe  $l$  und der ermittelten Zeit  $t$  kann die thermische Diffusivität ( $d_{th}$ ) mit folgender Gleichung (42) berechnet werden:

$$d_{th} = \frac{0,1388 \cdot l^2}{t} \quad (42)$$

Aus der thermischen Diffusivität kann zusammen mit der Wärmekapazität ( $C_p$ ) und der theoretischen Dichte ( $\rho$ ) nach nachstehender Gleichung die thermische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) berechnet werden:

$$\kappa = d_{th} C_p \rho \quad (43)$$

Vor der Messung wurden beide Seiten der Proben mit einem Graphitspray beschichtet, um zum einen die Emission der Proben zu erhöhen und zum anderen eventuelle Reflexionen der Proben zu verhindern. Die Genauigkeit von  $\alpha$  bei dieser Messmethode liegt hier im Bereich von 5 %, wobei der Fehler von Dichte und Dicke bereits mit einbezogen wurde.

### 2.2.4. Schallgeschwindigkeitsmessung

Die Schallgeschwindigkeitsmessung wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einem „Epoch 600“ (*Olympus*) mit 5 MHz piezoelektrischen Schallwandler, je einen für die longitudinale und einen für die transversale Schallgeschwindigkeit, gemessen. Diese Schallwandler dienen während der Messung gleichzeitig als Schallsender und Empfänger. Mit Hilfe dieser Messmethode können elastische und gitterdynamische Größen bestimmt werden. Um eine gute akustische Übertragung der Schallwellen auf die Proben zu gewährleisten, wird eine zähe, nicht newtonsche Flüssigkeit (z. B. Honig) verwendet. Während einer Messung wird durch Anregen des Sendeschallwandlers ein Schallimpuls ausgesendet und durch die Probe geleitet. Dieser wird an der Stirnfläche der Probe reflektiert und vom Schallempfänger wieder registriert. Hier wandelt dieser den reflektierten Impuls in ein auslesbares elektronisches Signal um. Folgend kann aus dem Zeitabstand  $\Delta t$  zwischen

## 2. Experimenteller Teil

den Schallimpulsen und der bekannten Probendicke  $d$  die transversale bzw. longitudinale Schallgeschwindigkeit mittels Gleichung (44) berechnet werden:

$$v_{\text{long/trans}} = \frac{2d}{\Delta t} \quad (44)$$

Aus der transversalen und longitudinalen Schallgeschwindigkeit ist es möglich, die mittlere Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{mittel}}$ , das Poissonverhältnis  $\nu_P$  und den Grüneisenparameter  $\gamma$  über die Gleichungen (45 – 47) zu berechnen:<sup>[186,187]</sup>

$$v_{\text{mittel}}^3 = \frac{3}{v_{\text{long}}^{-3} + 2v_{\text{trans}}^{-3}} \quad (45)$$

$$\nu_P = \frac{\left(1 - 2\left(\frac{v_{\text{trans}}}{v_{\text{long}}}\right)^2\right)}{\left(2 - 2\left(\frac{v_{\text{trans}}}{v_{\text{long}}}\right)^2\right)} \quad (46)$$

$$\gamma = \frac{3}{2} \left( \frac{1 + \nu_P}{2 - 3\nu_P} \right) \quad (47)$$

Ebenfalls können die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  und  $\kappa_{\text{min}}$  aus den ermittelten Schallgeschwindigkeiten berechnet werden.<sup>[29,188]</sup>

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left( \frac{6\pi^2}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_{\text{mittel}} \quad (48)$$

$$\kappa_{\text{min}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{\frac{1}{3}} k_B V^{-\frac{2}{3}} (2v_{\text{trans}} + v_{\text{long}}) \quad (49)$$

Ersteres gibt die Temperatur an, bei der alle Phononen in einem Kristallgitter angeregt sind und ermöglicht eine genäherte theoretische Berechnung der spezifischen Wärme eines kristallinen Festkörpers für niedrige Temperaturen. Gleichung (55) ermöglicht die Berechnung des Glaslimits der thermischen Leitfähigkeit.<sup>[189]</sup>

## 2. Experimenteller Teil

### 2.2.5 Elektrischer Widerstand und Seebeck-Koeffizient

Der elektrische Widerstand und Seebeck-Koeffizient der Proben der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Reihe wurden am Deutschen Institut für Raumfahrt (DLR) in Köln mit Hilfe eines selbst gebauten HTS $\sigma$ -Systems gemessen. Bei diesem System wird die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient simultan gemessen und es wurden jeweils eine Heiz- und eine Abkühlkurve aufgenommen, um eventuelle Materialveränderungen erkennen zu können. Die elektrische Leitfähigkeit wurde hier mittels einer linearen Vier-Punkt-Methode gemessen. Für die Messung des Seebeck-Koeffizienten wird durch zwei Gradientenheizer ein Temperaturgradient an die zu messende Probe angelegt. Der Vorteil von zwei Heizern ist, dass der Temperaturgradient in beide Richtungen genau kontrolliert werden kann. Die Messung findet unter einer Heliumatmosphäre statt, um den Widerstand zwischen Probe, Thermopaar und Probenhalter zu verringern.<sup>[190]</sup> Die Heizrate betrug  $\sim 1,2$  K/min für die Heizkurve, während sie bei der Abkühlphase  $\sim 0,5$  K/min betrug.

Die elektrischen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Kanishka Biswas am Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research in Bangalore (Indien) gemessen. Hier wurden die Proben mit einem „ULVAC-RICO ZEM 3“ ebenfalls unter Heliumatmosphäre gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient wurden mit diesem Gerät in 50 K Schritten simultan gemessen. Um den ersten Phasenübergang in dem Materialsystem genauer abschätzen zu können, wurde zunächst bis zum ersten Phasenübergang eine Schrittweite von 10 K gewählt.

### 2.2.6 Raman Spektroskopie

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Gerätes der Firma Renishaw am I. Physikalischen Institut in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Klar durchgeführt. Dabei wurden für die  $\text{TiS}_2$ -Proben eine Wellenlänge von 532 nm und bei einer Laserleistung von 0,75 mW gemessen. Das Prinzip der Ramanstreuung beruht auf der Entdeckung des indischen Wissenschaftlers C. V. Raman. Dieser konnte in seinem Experiment zeigen, dass durch das Einstrahlen von Licht einer einzelnen Wellenlänge auf ein Material, ein kleiner Teil der Energie des Lichtes durch Gitterschwingungen im Material aufgenommen wird. Durch

## 2. Experimenteller Teil

diesen Vorgang verändert sich die Wellenlänge des reflektierten Lichtes, welche mit einem Detektor gemessen werden kann.



**Abbildung 14:** Aufbau des verwendeten Ramanmikroskops.

## 2. Experimenteller Teil

### 3. Auswertung und Diskussion

## 3. Auswertung und Diskussion

### 3.1 $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Charakterisierung der hergestellten  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  Proben. Für alle in dieser Arbeit hergestellten Proben wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen, um diese so auf ihre Reinheit und genaue Zusammensetzung hin zu untersuchen. Darüber hinaus wurde für dieses Materialsystem zusätzlich Raman-Spektroskopie verwendet, um den Einfluss der Silberinterkalation auf die Schwingungsmoden zu untersuchen.

Die hergestellten Proben zeigen einen erfolgreichen Einbau von Silber bis zu einem Gehalt von  $x = 0,4$ . In den Diffraktogrammen ist bis zu diesem Silbergehalt keine Nebenphase zu erkennen. Erst ab einem Gehalt von  $x = 0,6$  ist elementares Silber als Nebenphase zu beobachten, was bedeutet, dass bei diesem Gehalt das Silber nicht mehr genügend Platz im Kristallgitter findet und beginnt als Nebenphase auszusegregrieren. Des Weiteren zeigt die Ramanspektroskopie eine Abnahme der  $A_{1g}$ -Mode und eine Verschiebung der beiden Ramanmoden von Schwefel mit zunehmendem Silbergehalt.

Die thermoelektrischen Transporteigenschaften der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben wurden in einem Bereich von 298 K bis 498 K in 25 K Schritten in der Arbeitsgruppe von Prof. Eckhard Müller am Deutschen Institut für Luft und Raumfahrt (DLR) in Köln gemessen. Da durch das Pressen eine Vorzugsorientierung innerhalb des Materials ausgeprägt wurde, mussten die jeweiligen Proben entlang beider Richtungen untersucht werden. Dazu wurden, wie im Abschnitt 2.1.7 bereits erwähnt, 12 mm hohe Zylinder gepresst, aus denen im Anschluss zwei Proben für die Charakterisierung herausgeschnitten wurden. Diese konnten dann im Folgenden untersucht werden. Um die Reproduzierbarkeit und die Probenstabilität der Messungen zu überprüfen, wurden für alle Proben Messpunkte während der Heiz- und der Kühlphase aufgenommen. Da die Probe mit  $x = 0,6$  bereits einen Nebenphasenanteil an elementarem Silber enthielt, wurden für die thermoelektrische Charakterisierung nur die Proben bis zu einem Silbergehalt von  $x = 0,4$  untersucht. Die  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Probenreihe zeigt mit zunehmendem Silbergehalt eine Zunahme der thermischen Leitfähigkeit, die auf die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und des somit höheren elektronischen Beitrags zur thermischen Leitfähigkeit zurückzuführen ist.

### 3. Auswertung und Diskussion

Dabei zeigt die in-plane-Richtung jeweils eine höhere Leitfähigkeit als die cross-plane-Richtung.

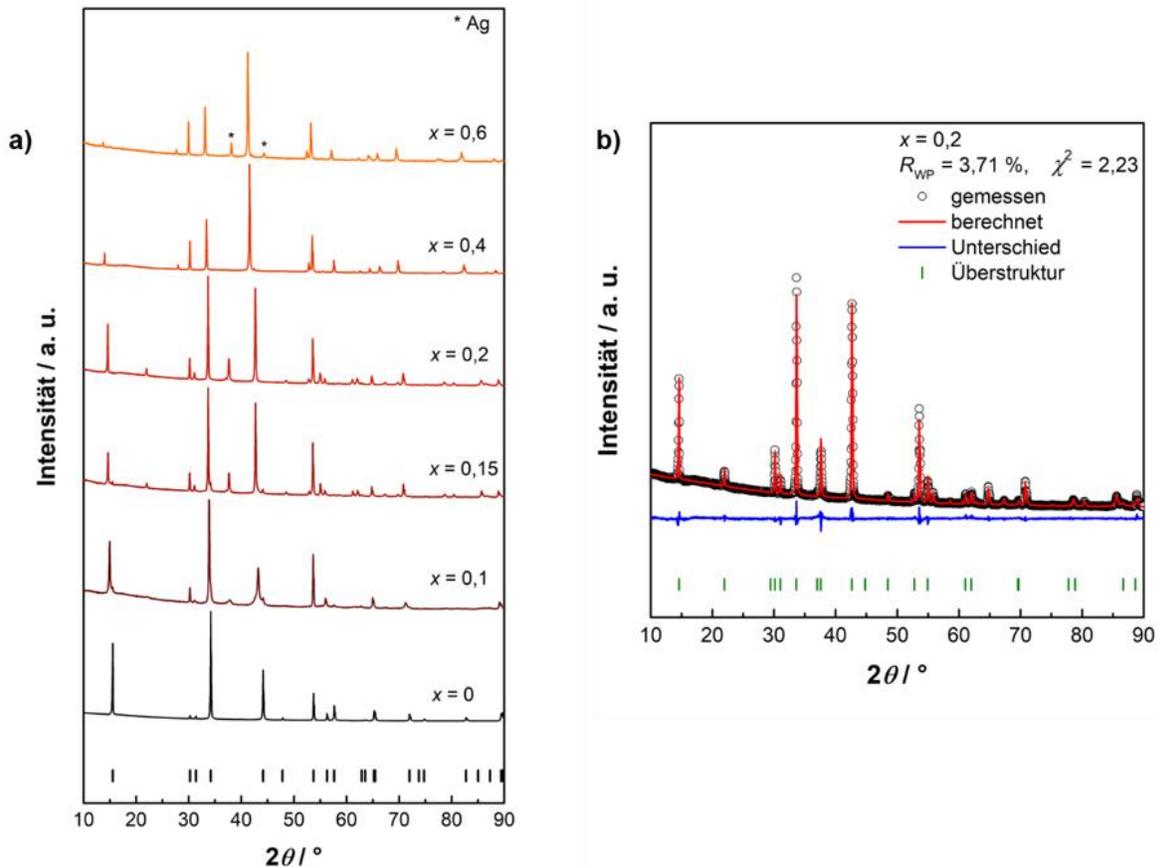
#### 3.1.1 Strukturelle Charakterisierung von $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$

Die nachfolgende Abbildung 15 zeigt eine Übersicht der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der hergestellten  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben mit  $x = 0 - 0,6$  und die Rietveld-Verfeinerung der Probe mit  $x = 0,2$  als repräsentative Verfeinerung, um die Qualität der Verfeinerungen zu zeigen. Zur besseren Übersicht wurden die Rietveld-Verfeinerungen der restlichen Proben im Anhang aufgeführt.

Die Übersicht zeigt, dass bis zu einem Silbergehalt von  $x = 0,4$  phasenreines Material erhalten werden konnte. Erst ab einem höheren Gehalt von  $x = 0,6$  kann elementares Silber als Nebenphase im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden. Mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung dieser Probe konnte hier nochmals gezeigt werden, dass die maximal interkalierbare Silbermenge bei  $x = 0,42$  liegt.<sup>[191]</sup>

Darüber hinaus ist zu sehen, dass bei den Proben mit  $x = 0,1$  und  $0,15$  bereits ein Anteil, der im Abschnitt 1.6.1 erwähnten Überstruktur zu sehen ist und eine Mischung aus den beiden möglichen Stapelreihenfolge in den Proben vorliegt. Wie bereits erklärt, handelt es sich um eine besondere Überstruktur, in der nur jede zweite van-der-Waals-Lücke mit Silberatomen besetzt wird.<sup>[133]</sup> Ab einem Silbergehalt von  $x = 0,2$  kann im Pulverdiffraktogramm nur noch die Überstruktur und keine Ursprungsphase mehr beobachtet werden. Durch weitere Erhöhung des Silberanteils ( $x = 0,4$ ) werden dann aber auch die übrigen Schichten mit Silberatomen gefüllt, was zur Folge hat, dass die Überstruktur vollständig verschwindet und nur noch die zu erwartende Stapelreihenfolge in dem Pulverdiffraktogramm beobachtet werden kann.

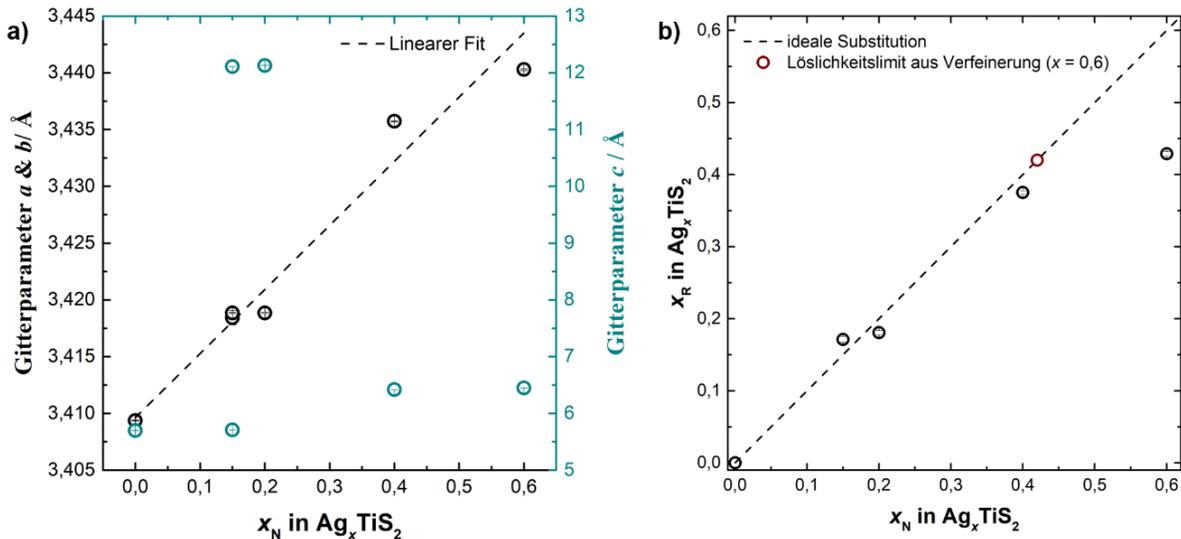
### 3. Auswertung und Diskussion



**Abbildung 15:** (a) Übersicht der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben ( $x = 0 - 0,6$ ) und (b) Repräsentative Rietveld-Verfeinerung der Probe mit  $x = 0,2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte, die rote Linie zeigt das berechnete Modell und der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Daten ist als blaue Linie dargestellt. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

Die verfeinerten Gitterparameter und der verfeinerte Silbergehalt sind in Abbildung 16a gegen den nominellen Silbergehalt aufgetragen. Für diese Darstellung konnte die Verfeinerung der Probe  $x = 0,1$  nicht berücksichtigt werden, da es bei dieser aufgrund der Mischung aus beiden Stapelreihenfolgen nicht möglich war diese hinreichend zu verfeinern. Im Falle des Gitterparameters  $a$  ist eine lineare Zunahme mit steigendem Silbergehalt zu beobachten, was der Vegard'schen Regel entspricht. Im Falle des Gitterparameters  $c$  ist zwar ebenfalls eine Zunahme zu sehen, allerdings stechen aufgrund der deutlich längeren  $c$ -Achse der Überstruktur die Proben mit  $x = 0,15$  und  $0,2$  heraus.

### 3. Auswertung und Diskussion

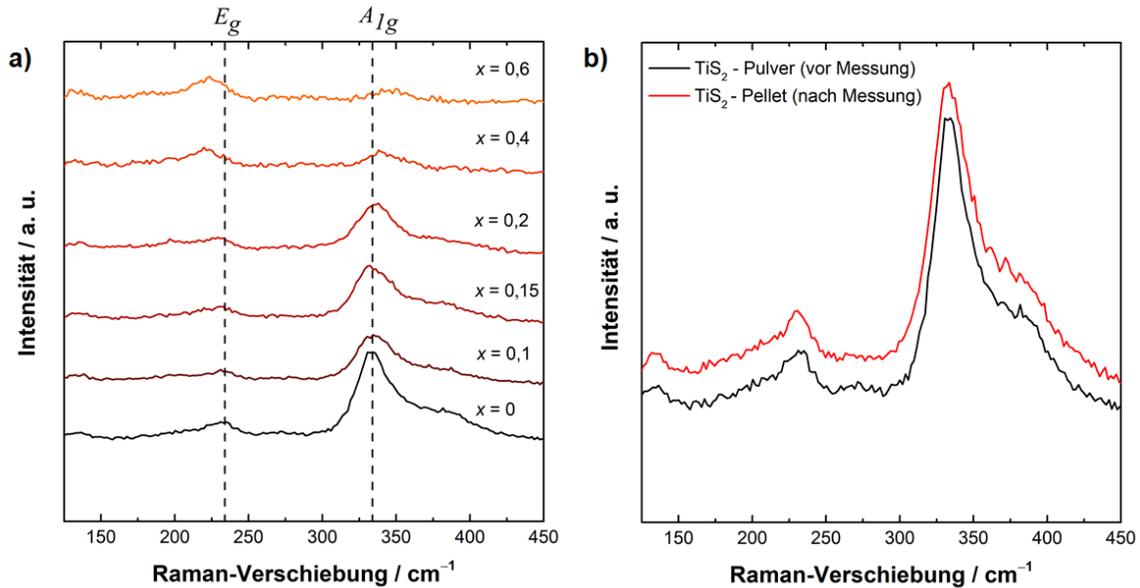


**Abbildung 16:** (a) Auftragung der Gitterparameter in Abhängigkeit der nominellen Besetzung zeigt einer Zunahme der Gitterparameter mit zunehmendem Silbergehalt. (b) Verfeinerter Silbergehalt  $x_R$  gegen den nominellen Gehalt  $x_N$  zeigt bis 0,4 einen erfolgreichen Einbau von Silber und das Erreichen des Löslichkeitslimits bei  $x = 0,42$ .

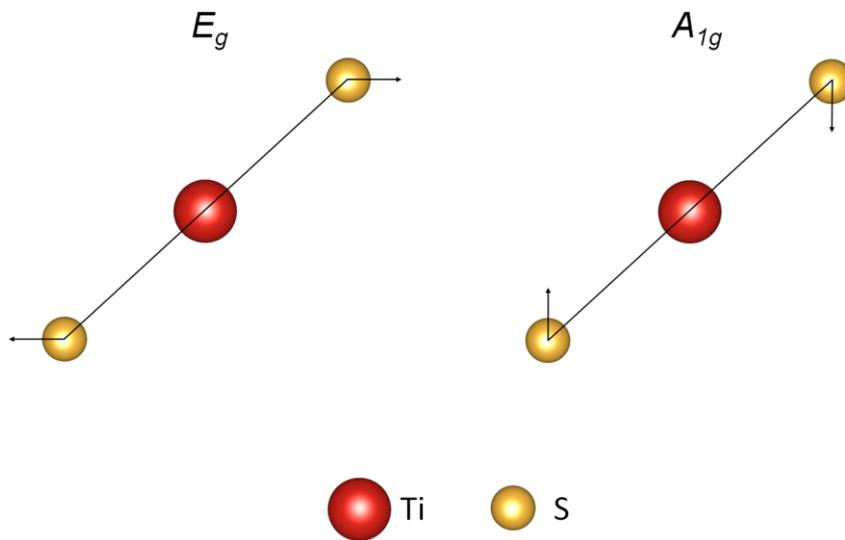
Der verfeinerte Silbergehalt zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem angestrebten Silbergehalt. In der Abbildung ist besonders gut das Löslichkeitslimit von Silber zu erkennen, welches sich durch das Erreichen eines Plateaus auszeichnet.

Zusätzlich zur Pulverdiffraktion wurden alle Proben mit Hilfe der Ramanspektroskopie untersucht, um den Einfluss der Silberinterkalation auf die Schwingungsmoden zu untersuchen. Dazu wurden die jeweiligen Pulverproben nach der Synthese gemessen und die Ergebnisse in Abbildung 17 aufgetragen. Aus den Ramanspektren geht hervor, dass bei Raumtemperatur im Bereich von  $100$  bis  $450 \text{ cm}^{-1}$  zwei intensive Schwingungsmoden beobachtet werden können. Dabei handelt es sich zum einen bei ca.  $240 \text{ cm}^{-1}$  um die  $E_g$ - und zum anderen bei  $340 \text{ cm}^{-1}$  um die  $A_{1g}$ -Mode. Bei der phasenreinen  $\text{TiS}_2$  Probe ist die  $A_{1g}$  Mode deutlich ausgeprägter als die  $E_g$ . Darüber hinaus kann an der  $A_{1g}$  Mode eine Schulter beobachtet werden. Bei der  $E_g$ -Mode handelt es sich, wie in Abbildung 18 gezeigt, um die in-plane Vibrationsmode des Schwefels und bei der  $A_{1g}$  Mode um die out-of-plane Mode von Schwefel.<sup>[192,193]</sup>

### 3. Auswertung und Diskussion



**Abbildung 17:** (a) Darstellung der aufgenommenen Ramanspektren der  $Ag_xTiS_2$ -Proben mit zunehmendem Silbergehalt. Durch das Einfügen von Silber kommt es zu einer Abschwächung der  $A_{1g}$ -Mode, da die Schwefelatome fester gebunden werden. (b) zeigt die undotierte Probe direkt nach der Synthese und einmal nach der thermoelektrischen Charakterisierung.



**Abbildung 18:** Darstellung der beiden möglichen Phononen-Moden bei  $TiS_2$ , welche bei Raumtemperaturmessungen beobachtet werden können: Die linke Grafik zeigt die in-plane-Schwingung der Schwefelatome ( $E_g$ ) und die rechte Grafik die out-of-plane-Schwingung ( $A_{1g}$ ).

Durch die Erhöhung des Silbergehaltes in den Proben ist eine Verringerung der  $A_{1g}$ - Mode zu beobachten, welche bis zu einem Silbergehalt von  $x = 0,6$  fast vollständig

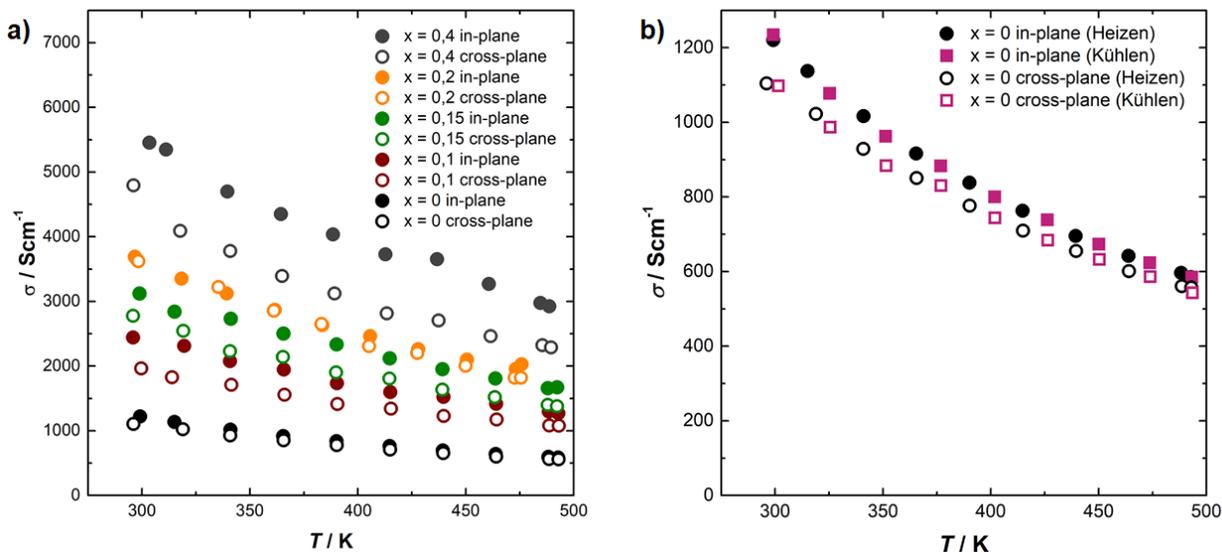
### 3. Auswertung und Diskussion

verschwindet. Da es sich bei dieser Mode um die out-of-plane-Schwingung von Schwefel handelt, kommt es durch den Einbau von Silber zu einer Abschwächung dieser Schwingung, da diese Schwefelatome nun auch zusätzlich von den Silberatomen gebunden werden, was diese in ihrer Bewegungsfreiheit zusätzlich einschränkt und in der Verkleinerung der Schwingungsmoden resultiert. Die Ursache der bereits erwähnten Schulter bei  $360\text{ cm}^{-1}$ , welche bis  $x = 0,15$  gut zu erkennen ist, wird vermutlich durch Defekte in der Struktur hervorgerufen. Diese werden durch überschüssige Metallatome verursacht, welche die Schwingungsmoden versteifen.<sup>[194–196]</sup> Neben der Abschwächung ist hier zudem noch eine leichte Verschiebung der Moden zu höheren Wellenzahlen zu beobachten. Der umgekehrte Effekt ist bei der  $E_g$ -Mode zu beobachten. Hier kommt es durch den erhöhten Silbergehalt zu einer leichten Zunahme und zu einer leichten Linksverschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Zur Überprüfung, ob die Proben Veränderungen durch die Transportmessungen erfahren haben, wurde die undotierte Probe nach der thermoelektrischen Charakterisierung nochmals mit Ramanspektroskopie untersucht und das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 16b dargestellt. Aus dieser geht zusätzlich zu den XRD Daten hervor, dass keine Veränderungen an den Schwingungsmoden beobachtet werden konnten, was bedeutet, dass es zu keiner Materialveränderung durch das Pressen und die thermoelektrische Charakterisierung kam.

#### 3.1.2 Elektronische Charakterisierung von $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$

Abbildung 19 zeigt die temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeiten der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben im Bereich von 298 K bis 498 K. Die Maximaltemperatur der Messung wurde mittels einer vorangegangenen thermogravimetrische Analyse ermittelt. In dieser konnte gezeigt werden, dass unter Atmosphärenbedingungen ein Verlust von Schwefel bereits ab 523 K eintritt. Dieser Verlust sollte durch die niedrigere gewählte Messtemperatur verhindert werden. Wie bereits erwähnt, mussten für eine vollständige Charakterisierung beide Richtungen der Proben gemessen werden, wofür die Proben, wie in Abbildung 20 gezeigt, zurechtgeschnitten wurden. In den nachfolgenden Abbildungen wurden für eine einfachere Übersicht diese mit in-plane und cross-plane gekennzeichnet.

### 3. Auswertung und Diskussion

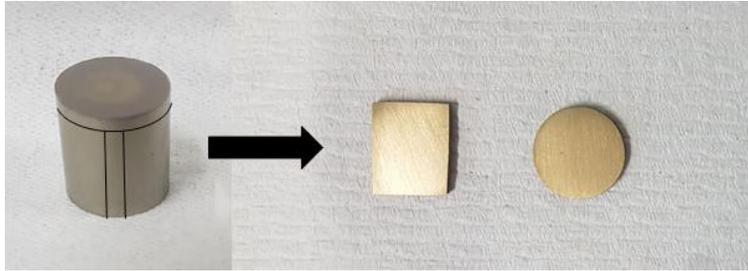


**Abbildung 19:** (a) Temperaturabhängige Auftragung der Heizphase der elektrischen Leitfähigkeiten der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben ( $x = 0 - 0,4$ ) im Bereich von 298 K – 498 K. (b) Beispielhafte Darstellung der Heiz- und Abkühlkurve von  $\text{TiS}_2$  zur Überprüfung der Probenstabilität.

Abbildung 20b zeigt beispielhaft eine gesamte Messung mit Heiz- und Abkühlkurve der undotierten Bulkprobe für beide Richtungen. Aus dieser geht hervor, dass sowohl für die Heiz- als auch bei der Abkühlkurve eine gute Übereinstimmung erhalten wurde, was zeigt, dass es während der Messung zu keiner Phasenumwandlung, -ausscheidung oder Ausdampfen eines Elements oder einer Komponente kommt.

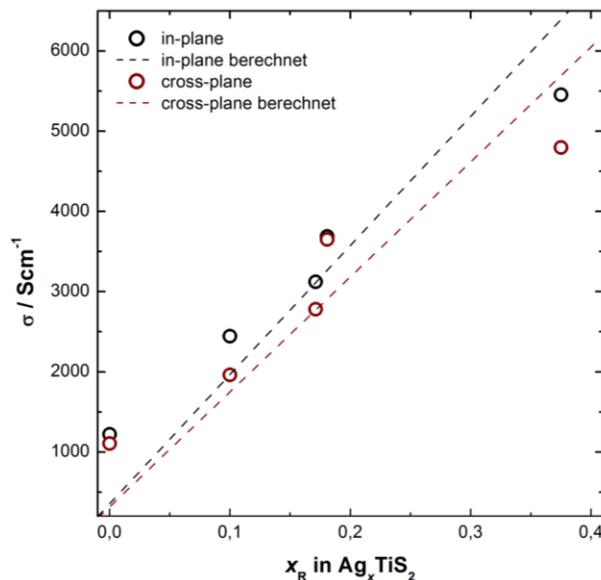
Der Verlauf der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit zeigt metallisches Verhalten der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben. Das bedeutet, dass mit steigender Temperatur der Widerstand zunimmt, da immer mehr Elektronen in das Leitungsband angeregt werden und somit die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen den Elektronen erhöht wird. Dieses Verhalten steht in guter Übereinkunft mit der Literatur, in der das gleiche Verhalten beobachtet werden konnte.<sup>[124,128,133,134,197]</sup> Es zeigt sich des Weiteren eine höhere Leitfähigkeit der in-plane-Proben im Vergleich zu den jeweiligen cross-plane-Proben.<sup>[124]</sup> Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Elektronen entlang der Schichten besser transportiert werden können als durch die einzelnen Schichten über die van-der-Waals-Lücken hindurch. Dieses Verhalten konnte bereits in vorangegangenen Arbeiten, wie u. a. von Wan *et al.*, gezeigt werden.<sup>[124]</sup>

### 3. Auswertung und Diskussion



**Abbildung 20:** Pellet von  $TiS_2$  einmal vor (links) und einmal nach dem Zuschneiden (rechts) für die thermoelektrische Charakterisierung.

Durch den Einbau von Silber in das  $TiS_2$ -Gitter kommt es nun zur Erhöhung der Dichte der Ladungsträger im System, was in einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Silbergehalt resultiert. Diese Abhängigkeit kann sehr gut in Abbildung 21 beobachtet werden. Hier kann für beide Messrichtungen eine lineare Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Silbergehalt beobachtet werden. Die gestrichelten Linien zeigen hierbei die theoretisch berechneten Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit der beiden Messrichtungen ausgehend von der Probe mit einem Silbergehalt von  $x = 0,15$ .



**Abbildung 21:** Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom verfeinerten Silbergehalt in den  $Ag_xTiS_2$ -Proben. Diese zeigt eine Zunahme mit steigendem Silbergehalt. Die gestrichelte Linie zeigt die berechneten Werte der elektrischen Leitfähigkeit ausgehend von der Probe mit  $x = 0,15$ .

### 3. Auswertung und Diskussion

Auffällig ist hier die etwas erhöhte elektrische Leitfähigkeit der undotierten Phase im Vergleich zu den berechneten Werte und zu einigen Untersuchungen in der Literatur.<sup>[133,134]</sup> Eine Möglichkeit für die erhöhte Leitfähigkeit, welche auch in Arbeiten von Sever *et al.* untersucht wurde, ist, dass durch das Pressen der Proben in der SPS (Spark-Plasma-Sintering) ein Verlust an Schwefel erfolgt. Dies hat eine eigenständige Interkalation von Titanatomen zur Folge, was wiederum zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass beim Pressen mit Graphitpressmatrizen und Temperaturen von über 650 °C eine erhöhte Leitfähigkeit beobachtet wird. Daher kann vermutet werden, dass dies durch einen Schwefelverlust hervorgerufen wird.<sup>[198]</sup> Allerdings konnte bei Temperaturen unterhalb von 650 °C keine hohe Dichte der Presslinge mit der handelsüblichen Pressmatrix erhalten werden. Erst durch die Verwendung einer Wolframpressmatrix konnte die Dichte bei niedrigen Temperaturen verbessert werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Reinprobe aus dieser Arbeit eventuell einen Schwefelverlust von ca. 5 Gew.-% besitzt, was die höhere Leitfähigkeit erklären könnte. Abbildung 22a zeigt die Auftragung des Seebeck-Koeffizienten der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben gegen die Temperatur. Das negative Vorzeichen weist darauf hin, dass es sich bei  $\text{TiS}_2$  um ein *n*-leitendes Material handelt und somit Elektronen die Hauptladungsträger sind. Wie bereits bei der elektrischen Leitfähigkeit der undotierten Probe, fällt auch hier diese durch einen niedrigeren Seebeck-Koeffizienten auf, was ebenfalls durch die Selbstdotierung von Titanatomen hervorgerufen werden kann. Ebenso zeigt das Ansteigen des Seebeck-Koeffizienten ein metallisches Verhalten, was in guter Übereinstimmung mit der elektrischen Leitfähigkeit steht. Durch den Einbau von Silber kommt es hier zu einer Verringerung des Seebeck-Koeffizienten, dieser erreicht mit einem Silbergehalt von  $x = 0,2$  den Bereich von Metallen und liegt bei  $x = 0,4$  nur knapp unterhalb von  $0 \mu\text{V/K}$ . Während bei der elektrischen Leitfähigkeit ein deutlicher Unterschied zwischen *in-plane* und der *cross-plane* Messung gefunden werden konnte, zeigt der Seebeck-Koeffizient eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Richtungen, denn beim Seebeck-Koeffizient handelt es sich um eine Materialkonstante und ist daher nicht so stark von der Messrichtung abhängig. Durch die Auftragung eines Rowe-Min-Plots, also des Seebeck-Koeffizienten gegen  $\ln \sigma$ , kann durch eine lineare Anpassung die optimale elektrische Leitfähigkeit eines Systems in Erfahrung gebracht werden.<sup>[199]</sup> Dieser Ansatz basiert auf einem einfachen Model

### 3. Auswertung und Diskussion

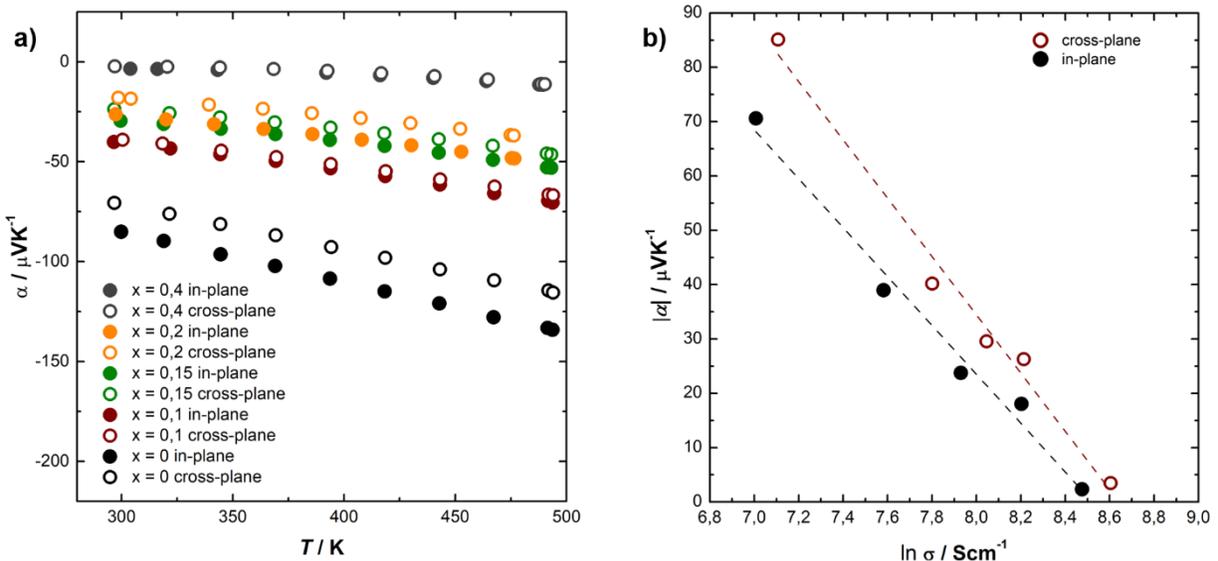
basierend auf der Boltzmann-Statistik, wodurch D. M. Rowe und Q. Min folgenden Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Seebeck-Koeffizienten erhalten konnten:<sup>[199]</sup>

$$\alpha = m(b + \ln\sigma) \quad \text{mit } m = k_B/e \sim 86,14 \mu\text{V/K} \quad (50)$$

Aus Gleichung (50) geht hervor, dass bei einer Auftragung des Seebeck-Koeffizienten gegen  $\ln \sigma$  die Steigung  $m$  und der Schnittpunkt mit der  $y$ -Achse  $b$  ist. Aus  $b$  kann mit Hilfe Gleichung (51) die optimale elektrische Leitfähigkeit erhalten werden.<sup>[199]</sup>

$$\sigma_{\text{opt}} = e^{(b-2)} \quad (51)$$

Abbildung 22b zeigt die Auftragung des Betrages der Raumtemperaturdaten des Seebeck-Koeffizienten der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben gegen  $\ln \sigma$ . Dabei nimmt in der Abbildung der Silbergehalt von links nach rechts zu. Aus der linearen Anpassung ergibt sich für die *in-plane* Richtung für  $m$  ein Wert von  $44,98 \mu\text{V/K}$  und für  $b$  ein Wert von  $8,52$ . Im Falle der *cross-plane* Richtung wurde für  $m$  ein Wert von  $53,65 \mu\text{V/K}$  und für  $b$  ein Wert von  $8,64$  erhalten. Daraus ergibt sich ein Wert für  $\sigma_{\text{opt}}$  von  $678 \text{ S/cm}$  für die *in-plane* Richtung und  $765 \text{ S/cm}$  für die *cross-plane* Richtung.



**Abbildung 22:** (a) Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben von der Temperatur. Das negative Vorzeichen deutet auf einen *n*-Leiter hin, in dem die Elektronen den Ladungstransport bestimmen. (b) Auftragung der Raumtemperaturwerte des Seebeck-Koeffizienten gegen  $\ln \sigma$  (Rowe-Min-Plot) für beide Messrichtungen.

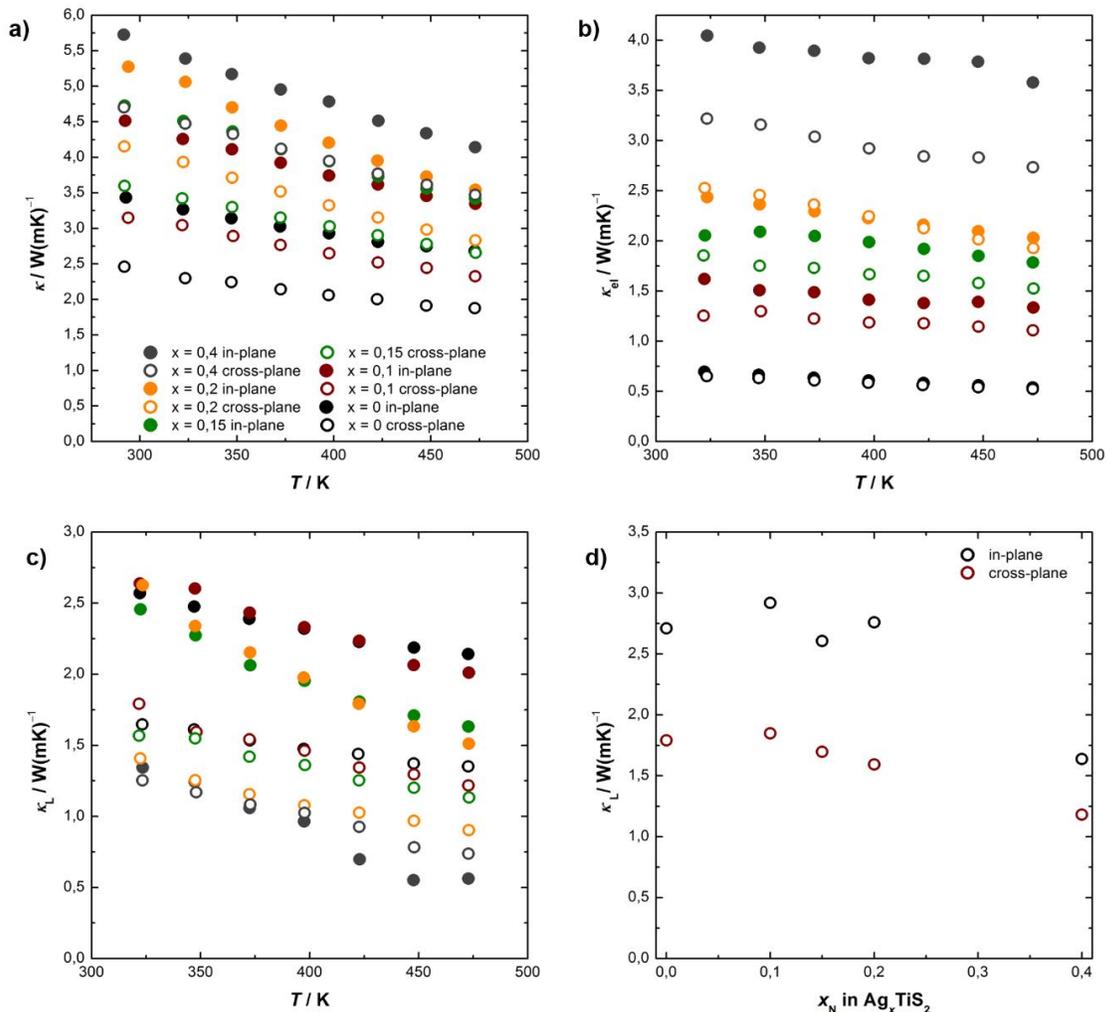
### 3. Auswertung und Diskussion

#### 3.1.3 Thermische Charakterisierung von $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$

Die Ergebnisse der thermischen Charakterisierung der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben sind in Abbildung 23 dargestellt. Diese wurden ebenfalls im Bereich von 298 K bis 475 K gemessen, um die Probenstabilität zu gewährleisten. Der Raumtemperaturwert für die reine  $\text{TiS}_2$ -Probe in in-plane-Richtung steht hier in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[133,134,157]</sup> Gleichmaßen findet sich im Falle der thermischen Leitfähigkeit in der Literatur hauptsächlich nur ein Wert im Bereich zwischen 2,5 W/mK und 3,5 W/mK, was einen genauen Vergleich deutlich erschwert.<sup>[132–134,143]</sup> Bemerkenswert ist, dass in einem Teil der Literatur eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit gefunden wird.<sup>[133,134]</sup> Wie auch bei den elektrischen Leitfähigkeiten kann im Falle der thermischen Leitfähigkeit eine deutliche Abhängigkeit der Richtungsorientierung beobachtet werden. Zudem zeigen bei dieser Messmethode die in-plane-Proben eine deutlich höhere thermischen Leitfähigkeit als die *cross-plane*-Proben. Da die einzelnen Schichten durch die van-der-Waals-Lücke getrennt sind, werden die Phononen schlechter durch als entlang der einzelnen Schichten transportiert, in welchen ein gut verbundenes Netzwerk vorhanden ist. Ebenfalls ist durch den Einbau von Silber eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit zu beobachten. Da über das Wiedemann-Franz-Gesetz die thermische mit der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist, ist die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit die Folge der hohen elektrischen Leitfähigkeit. Dies kann in Abbildung 23b beobachtet werden. In dieser Abbildung ist der elektronische Teil der thermischen Leitfähigkeit gegen die Temperatur aufgetragen, welcher über das Wiedemann-Franz-Gesetz berechnet wurde. Die dafür notwendige Lorenz-Zahl wurde mittels Gleichung (41) für alle Proben berechnet. Ähnlich wie in Abbildung 21 sieht man hier einen deutlichen Anstieg des elektronischen Teils bei steigendem Silbergehalt, was verdeutlicht, dass der Anstieg der thermischen Leitfähigkeit hauptsächlich durch diesen Teil hervorgerufen wird. In Abbildung 23c ist die Gitterwärmeleitfähigkeit gegen die Temperatur und in Abbildung 23d gegen den Silbergehalt bei Raumtemperatur aufgetragen. Zum einen ist aus der Abbildung ersichtlich, dass die Gitterwärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Silbergehalt abnimmt und zum anderen, dass die Gitterwärmeleitfähigkeit der *cross-plane* Proben deutlich unterhalb der *in-plane*-Richtung liegen. Neben der Erhöhung des elektronischen Teils wird also zeitgleich durch die

### 3. Auswertung und Diskussion

Silberinterkalation eine Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit erreicht. Wird in Abbildung 23d die Reinprobe außer Acht gelassen, ist im Falle der *cross-plane* Richtung eine Abnahme mit steigendem Silbergehalt zu beobachten. Der gleiche Verlauf ist ebenfalls für die *in-plane* Richtung zu beobachten. Der niedrige Wert der Reinprobe ist auf den niedrigen Seebeck-Koeffizienten zurückzuführen. Auch in der Literatur konnte durch das Interkalieren mit kleinsten Mengen Silber keine Erniedrigung der thermischen Leitfähigkeit erreicht werden.<sup>[133]</sup> Dies lässt vermuten, dass für eine Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit andere Ansätze gewählt werden müssen z. B. das Verwenden der im Abschnitt 1.6.1 erwähnten *misfit-layers*.

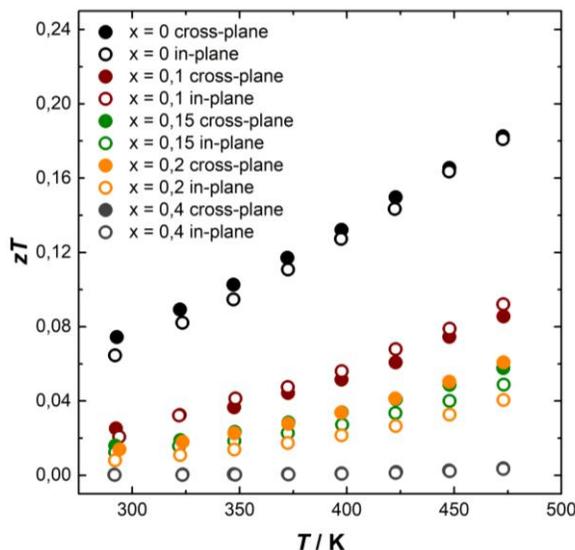


**Abbildung 23:** (a) Auftragung der thermischen Leitfähigkeit der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben gegen die Temperatur. Eine Erhöhung des Silbergehaltes führt zu einer Zunahme der thermischen Leitfähigkeit. (b) Auftragung des elektronischen Teils der thermischen Leitfähigkeit, (c) der Gitterwärmeleitfähigkeit der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben bei Raumtemperatur gegen die Temperatur und (d) der Gitterwärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur gegen den Silbergehalt.

### 3. Auswertung und Diskussion

#### 3.1.4 Thermoelektrische Gütezahl von $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$

Mit Hilfe der Gleichung (7) konnte aus den gemessenen Transportdaten die thermoelektrische Gütezahl  $zT$  berechnet werden. Da allerdings die gemessenen Werte bei leicht unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden, bedingt durch das Verwenden von zwei unterschiedlichen Messgeräten, mussten die genauen Werte von  $\sigma$  und  $\alpha$  durch das Einfügen von Polynomfunktionen in die Messdaten bestimmt werden. Das Ergebnis der  $zT$ -Berechnung ist in Abbildung 24 gezeigt. Der  $zT$ -Wert der undotierten Probe mit einem Maximalwert von ungefähr 0,18 bei 475 K steht in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten, in denen ebenfalls bei dieser Temperatur Werte um  $\sim 0,2$  erreicht wurden.<sup>[124,133,134]</sup> Da in der Literatur immer deutlich über die Stabilitätsgrenze an Luft gemessen wurde, konnten diese bei ihren Proben auch nochmals höhere  $zT$ -Werte erhalten als in der hier vorliegenden Arbeit. Die durch die Silberinterkalation erhöhte elektrische Leitfähigkeit kann allerdings die Abnahme des Seebeck-Koeffizienten und die Zunahme der thermischen Leitfähigkeit nicht ausgleichen, was zu einer Abnahme der thermoelektrischen Gütezahl mit zunehmendem Silbergehalt führt. Anders als in der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit kann in der Gütezahl  $zT$  der Unterschied zwischen den beiden Messrichtungen nicht beobachtet werden.



**Abbildung 24:** Thermoelektrische Gütezahl der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Probenreihe. Die Interkalation führt hierbei zu einer Verschlechterung des  $zT$ -Wertes, da die Erhöhung des Silbergehaltes zwar zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt, jedoch gleichzeitig ebenfalls die thermische Leitfähigkeit erhöht womit sich der Seebeck-Koeffizienten verringert.

### 3. Auswertung und Diskussion

#### 3.2 AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>

Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich mit der strukturellen und thermoelektrischen Charakterisierung des zweiten Materialsystems AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. Teile der hier gezeigten Ergebnisse wurden in der Veröffentlichung mit dem Titel „*Local Structure and Influence of Sb Substitution on the Structure–Transport Properties in AgBiSe<sub>2</sub>*“ veröffentlicht.<sup>[200]</sup> Dabei wurde die strukturelle Auswertung (Pair distribution function (PDF) Analyse und Rietveld-Verfeinerungen) von Tim Bernges, die Modellierung der thermischen Leitfähigkeit durch Dr. Saneyuki Ohno und die Messung der elektronischen Daten (elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient) in der Arbeitsgruppe von Prof. Kanishka Biswas von Moinak Dutta am Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research in Bangalore durchgeführt. Für die hier vorliegende Arbeit wurden die Rietveld-Verfeinerungen der Pulverdiffraktogramme neu angefertigt.

Die Probenserie von AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> zeigt in den Diffraktogrammen bis auf die literaturbekannte rhomboedrische Phase keine zusätzliche Nebenphase bis zu einem Antimongehalt von  $x = 0,15$ . Die temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktion zeigt eine Abnahme der zweiten Phasenumwandlungstemperatur mit erhöhtem Antimongehalt um bis zu 40 K.

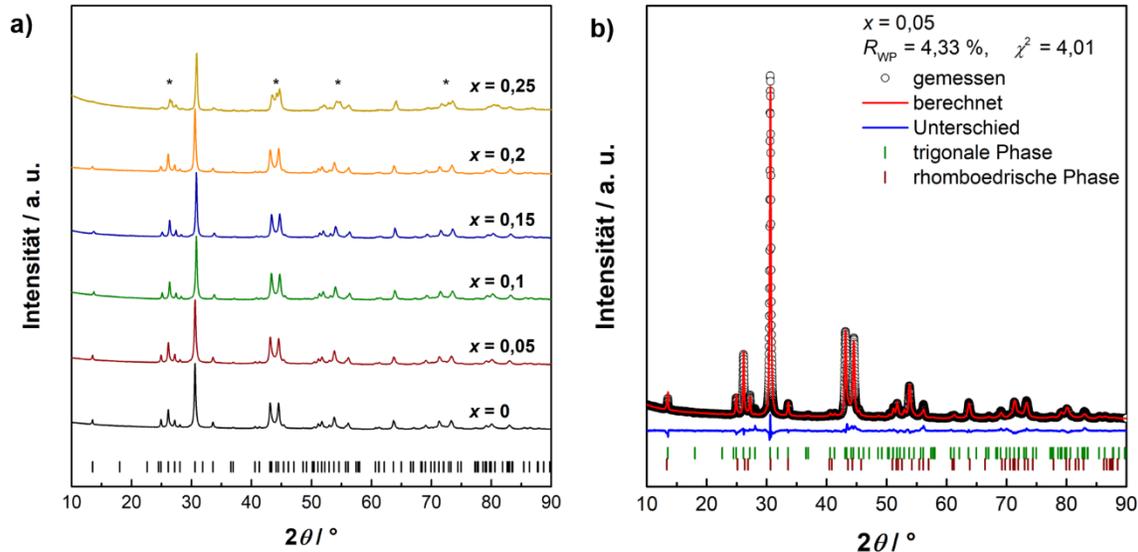
Die thermoelektrischen Eigenschaften der AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>-Proben mussten aufgrund ihrer strukturellen Instabilität bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen gemessen werden. Die Proben bis zu einem Antimongehalt von  $x = 0,1$  konnten bis 623 K gemessen werden. Die Probe mit  $x = 0,15$  wurden dagegen nur bis knapp oberhalb der letzten Phasenumwandlungstemperatur gemessen, um zu verhindern, dass es zu einer Segregation der kubischen Nebenphase kommt. Um die Reproduzierbarkeit und die Probenstabilität der Messungen zu überprüfen, wurden für alle Proben Messpunkte während der Heiz- und der Kühlphase aufgenommen.

Die AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>-Proben zeigen eine Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit mit zunehmendem Antimongehalt. Dabei ist die Reduzierung hauptsächlich auf den Massenkontrast zwischen Bi<sup>3+</sup> und Sb<sup>3+</sup> zurückzuführen, was aus der Punktdefekt-Modellierung ersichtlich wird.

### 3. Auswertung und Diskussion

#### 3.2.1 Strukturelle Charakterisierung von $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$

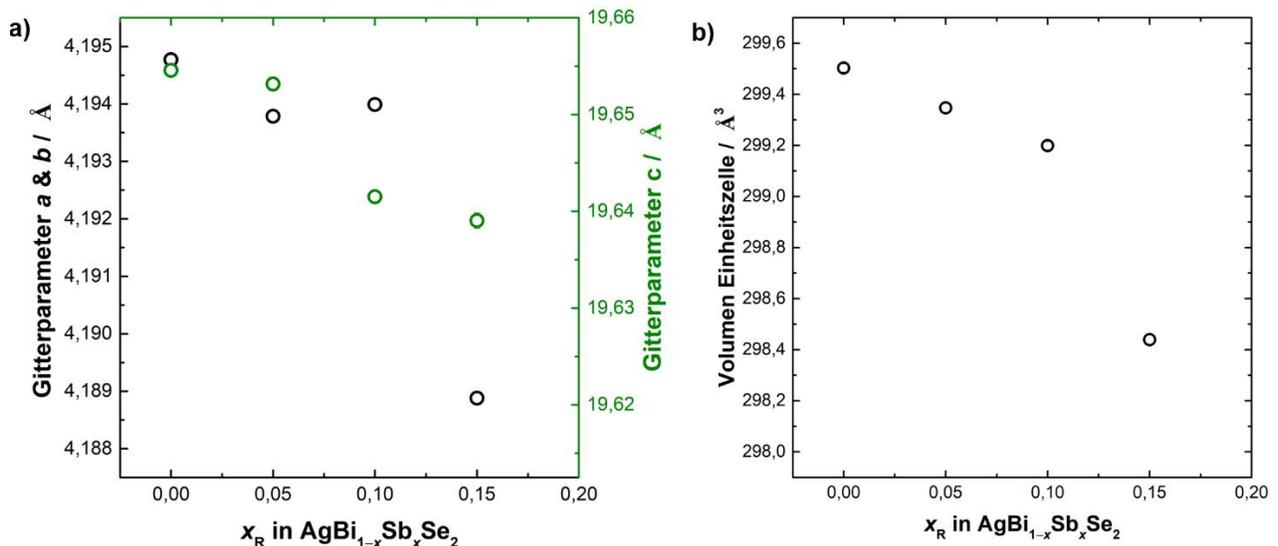
Das Ergebnis der Pulverdiffraktometrie für die Proben der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Reihe ist in Abbildung 25 dargestellt. Aus diesen geht hervor, dass für alle Proben nahezu phasenreines Material erhalten werden konnte. Die einzige Nebenphase stellt die im Abschnitt 1.6.3 bereits erwähnte rhomboedrische Mitteltemperaturphase dar. Diese äußert sich durch Schultern an den beiden Reflexen bei  $43,4^\circ$  und  $44,4^\circ$ , welche bis zu einem Antimon Gehalt von  $x = 0,15$  sichtbar sind. Sie resultiert aus einem zu schnellen Abkühlen der Proben nach der Synthese. Da die Proben allerdings für die thermoelektrische Charakterisierung mehrfachen Heiz- und Kühlphasen ausgesetzt wurden, wäre spätestens hierbei die rhomboedrische Phase wieder entstanden. Um die Phasenzusammensetzung zwischen trigonaler und rhomboedrischer Phase und die Gitterparameter zu bestimmen, wurden Rietveld-Verfeinerungen für die einzelnen Proben durchgeführt. Als repräsentative Verfeinerung ist in Abbildung 24b die Verfeinerung der Probe  $\text{AgBi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{Se}_2$  dargestellt. Die Verfeinerungen der restlichen Proben können dem Anhang entnommen werden.



**Abbildung 25:** (a) Pulverdiffraktogramme der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben mit  $x = 0 - 0,25$ . Die Probe mit  $x = 0,25$  zeigt deutlich  $\text{AgBi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Se}_2$  (\*) als Nebenphase. (b) zeigt repräsentativ die Verfeinerung der Probe mit einem Antimon Gehalt von  $x = 0,05$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt, die rote Linie zeigt das berechnete Modell und der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Daten ist als blaue Linie dargestellt. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne bzw. braune vertikale Striche markiert.

### 3. Auswertung und Diskussion

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen sind in Abbildung 26 dargestellt. Abbildung 26a zeigt die Veränderung der Gitterparameter mit zunehmenden Antimongehalt, welche eine Abnahme der beiden Gitterparameter  $a$  und  $c$  zeigt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen, da der Ionenradius von  $\text{Sb}^{3+}$  kleiner als der von  $\text{Bi}^{3+}$  ist. Dies hat, wie in Abbildung 26b zu sehen ist, eine Verkleinerung des Volumens zur Folge. Beginnend mit einem Antimongehalt von  $x = 0,25$  kann die kubische Mischphase, bestehend aus  $\text{AgBi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Se}_2$  als zusätzliche Phase, im Diffraktogramm beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass das Löslichkeitslimit von Antimon in  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$  erreicht bzw. überschritten wurde. Des Weiteren geht aus den Verfeinerungen hervor, dass ein rhomboedrischer Anteil von 11 bis 20 % erhalten wurde, welcher mit steigendem Antimongehalt stetig abnimmt.

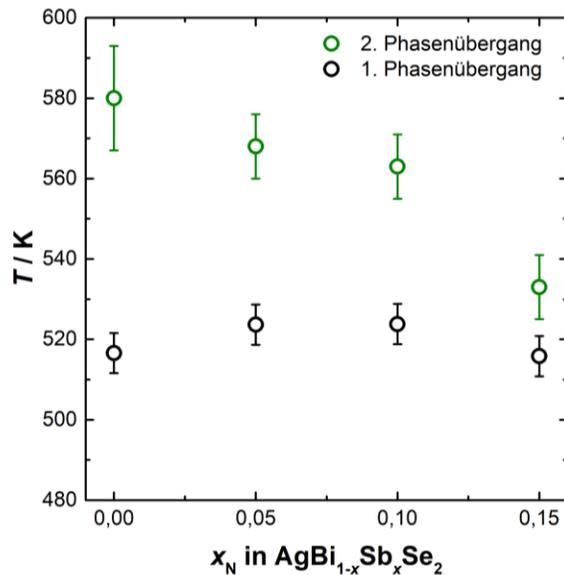


**Abbildung 26:** (a) Abhängigkeit der Gitterparameter vom nominellen Antimongehalt. Die Gitterparameter zeigen eine Abnahme mit steigenden Antimongehalt. (b) Volumen der Einheitszelle in Abhängigkeit des Antimongehalts. Durch Abnahme der Gitterparameter zeigt das Volumen ebenfalls eine Abnahme mit steigenden Antimongehalt.

Das Ergebnis der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktion ist in Abbildung 27 dargestellt. Der erste Phasenübergang wurde, wie bereits erwähnt, aus den elektrischen Transportdaten entnommen, da dieser durch ein Maximum in der elektrischen Leitfähigkeit sehr gut bestimmt werden konnte. Das Ergebnis zeigt, dass mit steigendem Antimongehalt kaum eine Veränderung an dem ersten Phasenübergang zu beobachten

### 3. Auswertung und Diskussion

ist. Jedoch ist eine deutliche Veränderung des zweiten Übergangs zu der kubischen Phase hin erkennbar. So ist bei reinem  $\text{AgBiSe}_2$  der zweite Phasenübergang noch bei ungefähr 580 K zu beobachten und nimmt bis zu einem Antimongehalt von  $x = 0,15$  immer weiter ab. Hier ist der Phasenübergang bereits bei 540 K zu erkennen. Durch den Einbau von Antimon in die Struktur konnte also die Phasenumwandlungstemperatur wie im Falle der Tellursubstitution zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden. Die einzelnen temperaturabhängigen Messungen sind im Anhang zu finden.



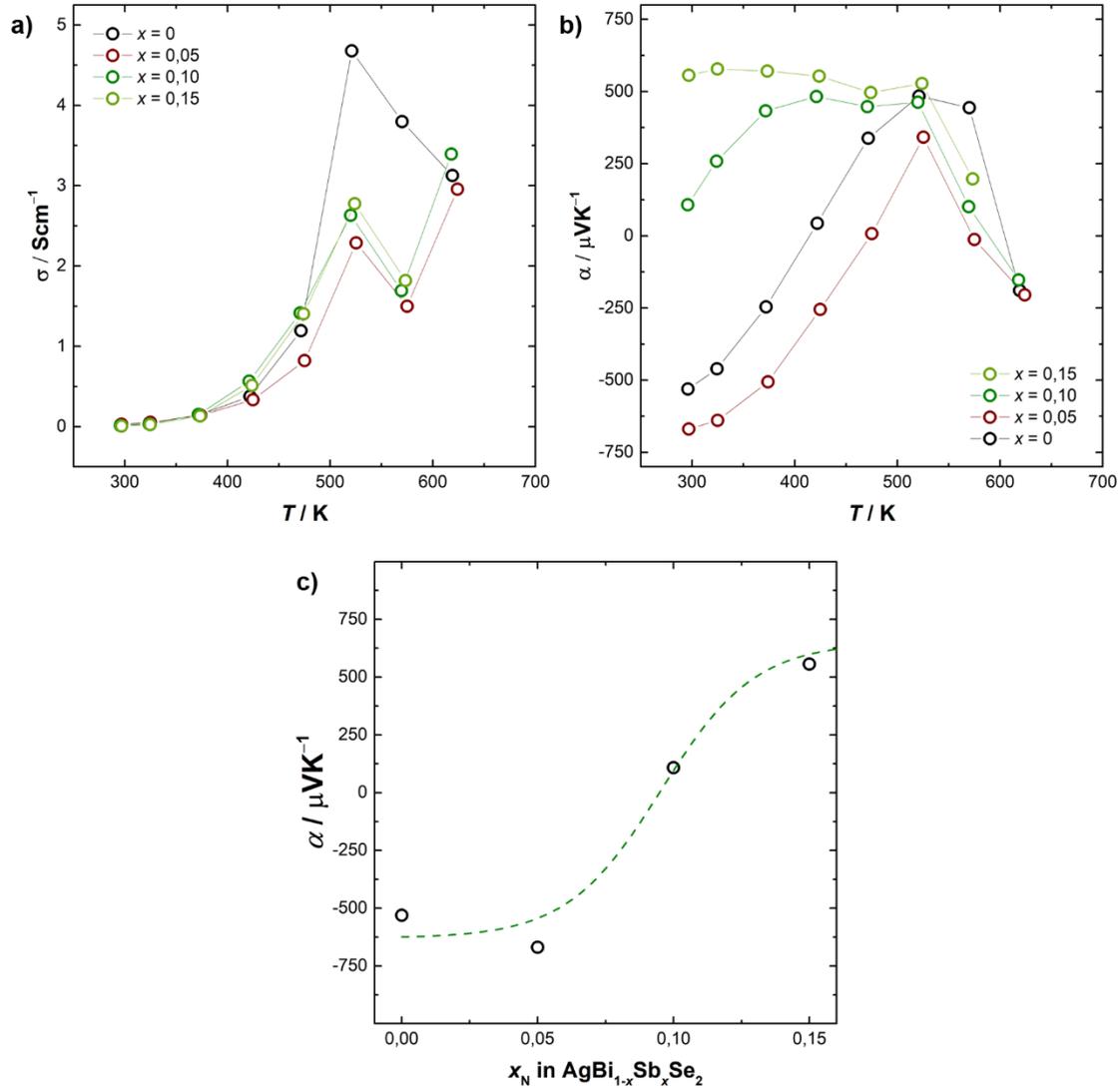
**Abbildung 27:** Veränderung der Phasenumwandlungstemperatur in Abhängigkeit des Antimongehalts. Wie erwartet nimmt die Phasenumwandlungstemperatur mit steigendem Antimongehalt ab. Der angegebene Fehler ist der Abstand zwischen zwei Temperaturschritten.

#### 3.2.2 Elektronische Charakterisierung von $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$

Die elektrische Leitfähigkeit der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben ist in Abbildung 27a dargestellt. Alle Proben zeigen eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, was auf halbleitendes Verhalten hinweist. Die Phasenumwandlung des Materials ist dank eines Maximums der gemessenen Leitfähigkeiten gut erkennbar. Anhand dieser Daten wurden auch die bereits in Abbildung 28 gezeigten Temperaturen für den ersten Phasenübergang ermittelt. In der rhomboedrischen Phase zeigen alle Proben ein metallisches Verhalten, bevor diese nach der Umwandlung in die kubische Phase wieder halbleitendes Verhalten annimmt. Durch die Antimonsubstitution kommt es

### 3. Auswertung und Diskussion

allerdings besonders im Bereich der rhomboedrischen Phase zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Dies könnte durch eventuelle Defekte in der Kristallstruktur hervorgerufen werden, da  $\text{AgSbSe}_2$  nur in der kubischen Struktur kristallisiert.



**Abbildung 28:** (a) Elektrische Leitfähigkeit, (b) Seebeck-Koeffizienten der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$  Proben im Bereich zwischen 300 und 600 K. (c) zeigt die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten bei Raumtemperatur gegen den Antimongehalt.

Abbildung 28b zeigt die gemessenen temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben. Passend zu den gemessenen Transportdaten wurden hier relativ hohe Seebeck-Koeffizienten erhalten. Daher ist zu vermuten, dass die Ladungsträger

### 3. Auswertung und Diskussion

hauptsächlich durch intrinsische Defekte dominiert werden. Zusätzlich dazu wechseln durch den Einbau von Antimon die Ladungsträger von Elektronen zu Löchern, was in Abbildung 28c beobachtet werden kann. Dies ist erwähnenswert, da es sich hier eigentlich um eine isoelektrische Substitution von  $\text{Bi}^{3+}$  mit  $\text{Sb}^{3+}$  handelt. Jedoch scheint es, dass es hier zu einer Veränderung der Defektformation kommt, welche die Art der Ladungsträger beeinflusst. Diese könnte durch die Eigenschaft von  $\text{AgSbSe}_2$  kommen, da dieses Material ein intrinsischer  $p$ -Halbleiter ist. In der Literatur wurde schon vermutet, dass intrinsische Defekte Einfluss auf den Ladungsträgertyp von  $\text{AgBiSe}_2$  haben.<sup>[201]</sup> Ebenso konnte dieser Einfluss schon bei vielen anderen Materialien nachgewiesen werden.<sup>[202–205]</sup> Weitere Erkenntnisse könnten durch DFT-Berechnungen des  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Systems erhalten werden.

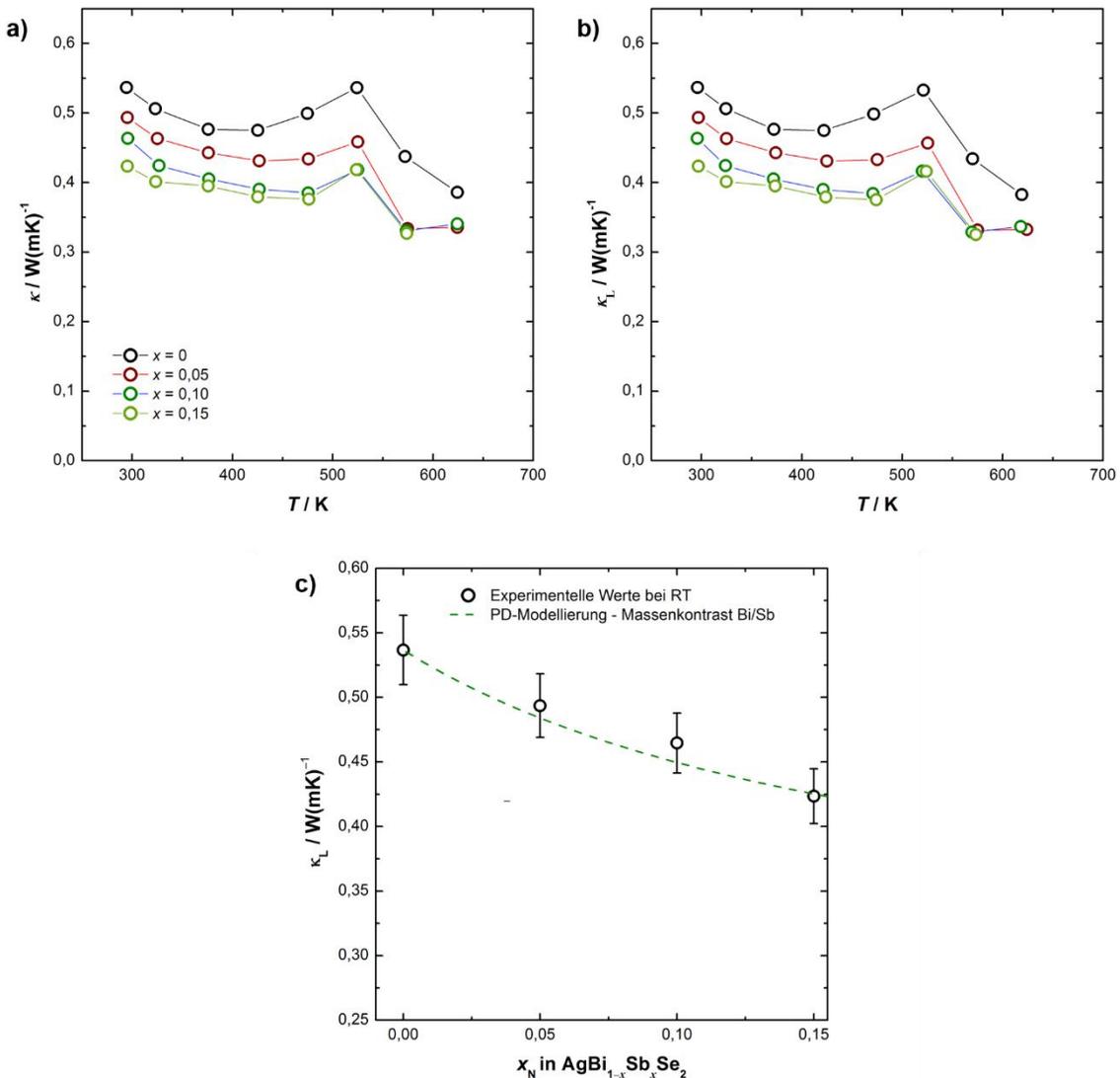
#### 3.2.3 Thermische Charakterisierung von $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$

Die Messung der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben ist in Abbildung 28a dargestellt. Es ist zu sehen, dass diese sehr stark von dem  $\text{Sb}^{3+}$ -Einbau beeinflusst wird und sich mit zunehmendem Antimonanteil verringert. Wird die niedrige elektrische Leitfähigkeit und den hohen Seebeck-Koeffizienten in Betracht genommen, ist die thermische Leitfähigkeit der Proben hauptsächlich auf den Einfluss von Phononen zurückzuführen und der elektronische Anteil faktisch kaum vorhanden. Dies wird nochmals durch die Auftragung der Gitterwärmeleitfähigkeit in Abbildung 29b deutlich. Aufgrund des geringen elektronischen Beitrags kann für die Punktdefektmodellierung die Gesamtleitfähigkeit als Gitterleitfähigkeit angenommen werden. Für die Modellierung notwendigen Schalldaten wurden durch Messung der unsubstituierten Probe verwendet, welche aus Tabelle 4 entnommen werden können. Mit Hilfe der Modellierung bei Raumtemperatur, welches in Abbildung 28c dargestellt ist, konnte gezeigt werden, dass die Reduzierung hauptsächlich auf den Massenkontrast zwischen  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Sb}^{3+}$  zurückzuführen ist. Der angegebene Fehler von 5 % bezieht sich auf die Messungsgenauigkeit des Messaufbaus und der anschließenden Berechnung der thermischen Leitfähigkeit.

### 3. Auswertung und Diskussion

**Tabelle 4:** Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen von  $\text{AgBiSe}_2$ . Longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit ( $v_{\text{long}}$  und  $v_{\text{trans}}$ ), die mittlere Schallgeschwindigkeit ( $v_{\text{mittel}}$ ), Debye Temperatur  $\Theta_D$ , Grüneisenparameter  $\gamma$ , Poissonverhältnis  $\nu_P$  und das Glasslimit der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{min}}$ .

$v_{\text{long}} / \text{ms}^{-1}$	$v_{\text{trans}} / \text{ms}^{-1}$	$v_{\text{mittel}} / \text{ms}^{-1}$	$\Theta_D / \text{K}$	$\gamma$	$\nu_P$	$\kappa_{\text{min}} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
2542	1309	1466	149	1,90	0,32	0,34

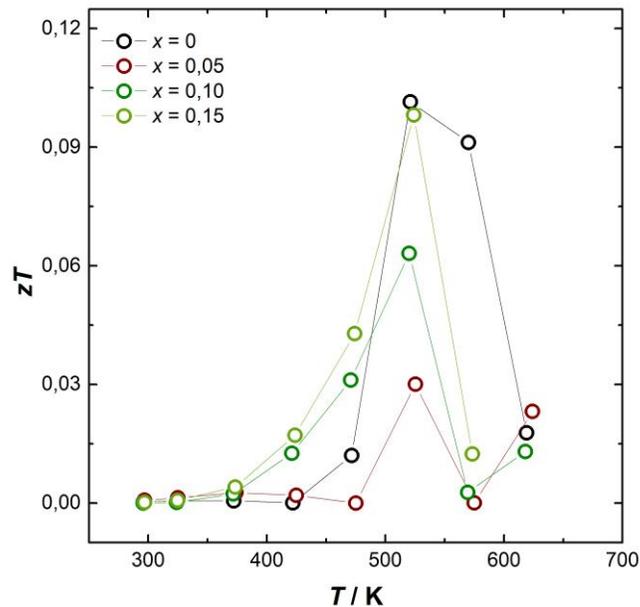


**Abbildung 29:** (a) Temperaturabhängige Auftragung der Wärmeleitfähigkeit der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$  Proben. (b) Auftragung der Gitterwärmeleitfähigkeit die Temperatur und (c) gegen den Antimongehalt zeigt, dass die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch den Massenkontrast hervorgerufen wird.

### 3. Auswertung und Diskussion

#### 3.2.4 Thermoelektrische Gütezahl von $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$

Auch bei der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Probenreihe mussten die Transportdaten mittels einer passenden Funktion extrapoliert werden, um akkurate  $zT$ -Werte zu erhalten. Das Ergebnis ist in Abbildung 30 dargestellt. Aufgrund der relativ niedrigen elektrischen Leitfähigkeit konnten hier keine hohen  $zT$ -Werte erhalten werden. Den höchsten Wert zeigt die undotierte Probe bei 575 K mit einem Wert von  $\sim 0,1$ , was im Vergleich zur Literatur sehr niedrig ist. Hier konnten bereits Werte von  $\sim 0,7$  bei 800 K erreicht werden.<sup>[102,167,173]</sup> Durch die Substitution von Antimon kommt es zunächst zu einer deutlichen Reduzierung der  $zT$ -Werte, welche sich dann mit höherem Antimongehalt wieder der undotierten Probe annähert.



**Abbildung 30:** Auftragung der thermoelektrischen Gütezahl der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Proben gegen die Temperatur. Der Einbau von Antimon führt zunächst zu einer Abnahme der  $zT$ -Werte, welche mit steigendem Antimongehalt wieder leicht zunehmen.

### 3. Auswertung und Diskussion

#### 3.3 CuSbS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>

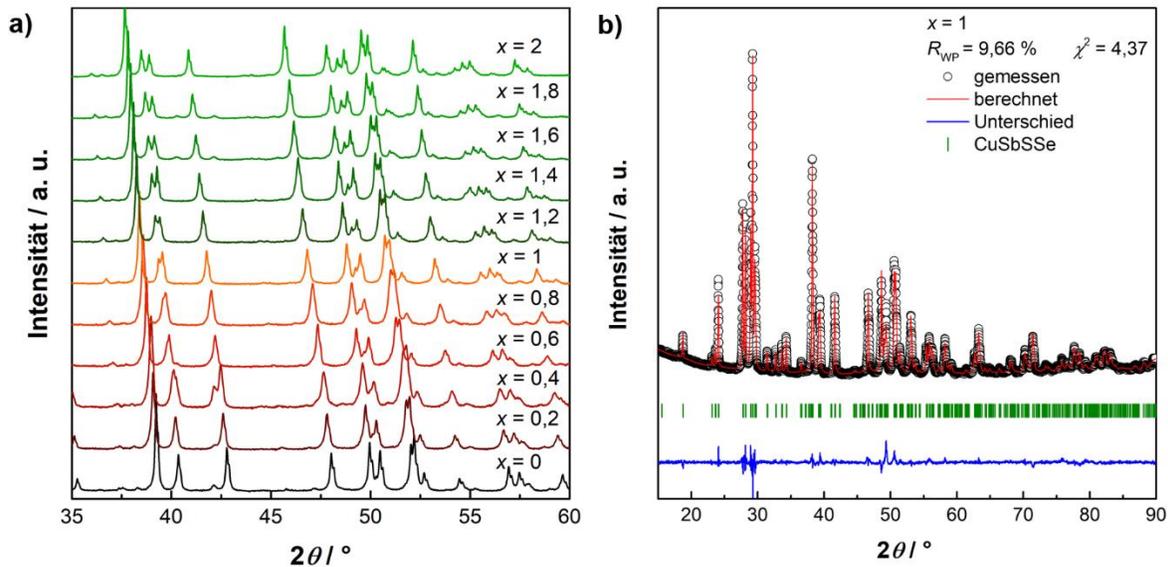
In diesem Kapitel soll auf das dritte untersuchte Materialsystem CuSbS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> eingegangen werden. Für die strukturelle Charakterisierung wurden Pulverdiffraktogramme der einzelnen Substitutionsgrade aufgenommen und durch Rietveld-Verfeinerung die strukturellen Parameter ermittelt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die meisten Proben nur mit Nebenphase u. a. CuS oder Sb erhalten werden konnten.

Die CuSbS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>-Proben konnten elektronisch nicht charakterisiert werden, da aufgrund ihrer relativ großen Bandlücke der elektrische Widerstand für eine Bestimmung der elektronischen Eigenschaften zu hoch war. Aufgrund dessen konnte nur die thermische Leitfähigkeit der Proben ermittelt werden. Ebenfalls zeigt die Probenreihe von CuSbS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> eine Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit bis zu einem Selengehalt von  $x = 1$ . Höhere Selengehalte führen dagegen wieder zu einem Anstieg bis zum reinen CuSbSe<sub>2</sub>. Auch hier zeigt die Punktdefekt-Modellierung, dass die Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit hauptsächlich auf den Massenkontrast zwischen S<sup>2-</sup> und Se<sup>2-</sup> zurückzuführen ist. Um die Reproduzierbarkeit und die Probenstabilität der Messungen zu überprüfen, wurden für alle Proben Messpunkte während der Heiz- und der Kühlphase aufgenommen.

##### 3.3.1 Strukturelle Charakterisierung von CuSbS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>

Abbildung 31a zeigt eine Übersicht der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der CuSbS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>-Proben im Bereich von 35 bis 60°. Aus diesen geht hervor, dass die hergestellten Proben in den meisten Fällen einen Anteil an Nebenphasen enthalten. Bei diesen Nebenphasen handelt es sich um CuS<sub>2</sub> bzw. CuSe<sub>2</sub>, Antimon und bei den Proben mit  $x = 0,4$  und  $x = 1,4$  um Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>. Dies zeigt, dass die Synthesen von phasenreinem Material nur im Falle der Proben mit  $x = 0,8$ ; 1 und 1,2 möglich waren und in späteren Untersuchungen überprüft werden muss, ob es möglich ist, phasenreines Material für alle Zusammensetzungen zu erhalten. Abbildung 30b zeigt die Rietveld-Verfeinerung der Probe CuSbS<sub>1,2</sub>Se<sub>0,8</sub>, als Maß der Anpassungsqualität. Die restlichen Verfeinerungen sind übersichtshalber im Anhang angefügt.

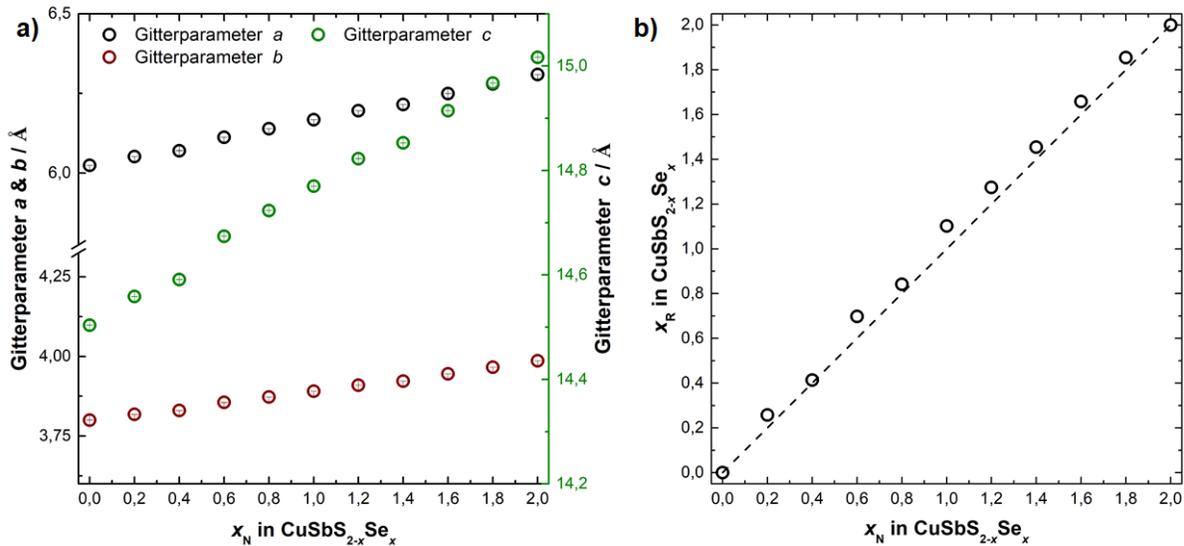
### 3. Auswertung und Diskussion



**Abbildung 31:** (a) Pulverdiffraktogramme der  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Proben zeigen eine Verschiebung der Reflexe mit erhöhtem Selengehalt. (b) Beispielhafte Rietveld-Verfeinerung der Probe mit einem Selengehalt von  $x = 0,8$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt, die rote Linie zeigt das berechnete Modell und der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Daten ist als blaue Linie dargestellt. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen können aus Abbildung 32 entnommen werden. In Abbildung 32a sind zunächst die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  gegen den nominellen Selengehalt der Proben aufgetragen. Alle drei Parameter zeigen Vergard'sches-Verhalten und nehmen linear mit steigendem Selengehalt zu. Das gleiche Verhalten ist aufgrund dessen auch für das Volumen der Einheitszelle zu beobachten, welches mit steigendem Selengehalt zunimmt. Da der Ionenradius von  $\text{Se}^{2-}$  ( $1,98 \text{ \AA}$ )<sup>[206]</sup> größer ist als der von  $\text{S}^{2-}$  ( $1,84 \text{ \AA}$ )<sup>[206]</sup> ist es nur verständlich, dass die Einheitszelle mit steigendem Selengehalt größer wird. Der verfeinerte Selengehalt gegen den nominellen Selengehalt ist in Abbildung 32b dargestellt. Sie zeigt, dass der erreichte Selengehalt in guter Übereinstimmung mit dem angestrebten Gehalt steht. Da  $\text{CuSbS}_2$  und  $\text{CuSbSe}_2$  die gleiche Struktur besitzen, findet sich Selen auch auf beiden Positionen wieder.

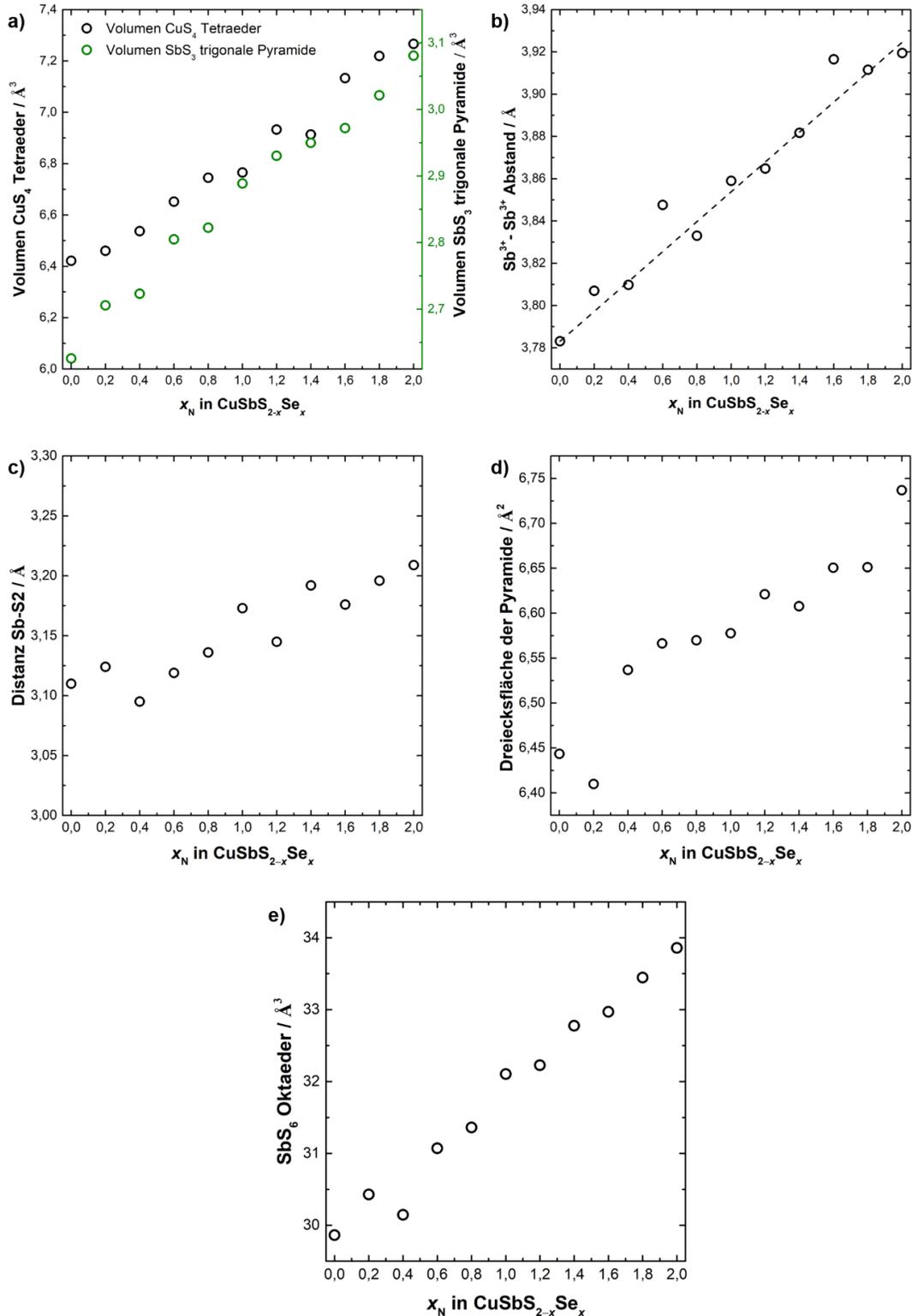
### 3. Auswertung und Diskussion



**Abbildung 32:** (a) Abhängigkeit der Gitterparameter vom nominellen Selengehalt zeigt eine Zunahme der Gitterparameter durch den Einbau des größeren Selenions. (b) Verfeinerter Selengehalt gegen nominellen Selengehalt zeigt die Bildung einer festen Lösung.

Die Polyedervolumina von  $\text{CuS}_4$ -Tetraedern und  $\text{SbS}_3$ -trigonale Pyramiden sind in Abhängigkeit vom Selengehalt in Abbildung 33 dargestellt. Diese Auftragung zeigt, dass beide Polyeder in der  $\text{CuSbS}_2$ -Struktur mit dem Selengehalt linear zunehmen. Da die Selenatome relativ gleichmäßig auf beide Schwefelpositionen verteilt sind, kommt es dabei zu keiner sichtbaren Verzerrung in den Polyedern. Dies ist auch darin ersichtlich, dass der Abstand der Schwefel- bzw. Selenatome in der  $\text{SbS}_3$ -trigonale Pyramide linear zunimmt. Wie Abbildung 33b zeigt, nimmt ebenfalls der Abstand zwischen den beiden Antimonatomen mit den freien Elektronenpaaren linear zu. Die gleiche Abhängigkeit ist ebenfalls in den Abbildung 33c-e zu beobachten. In diesem Falle nehmen der Abstand zwischen den Antimonatomen und dem Schwefel des Kupferatoms, die Grundfläche der  $\text{SbS}_3$ -Pyramide und der  $\text{SbS}_6$ -Oktaeder mit steigendem Selengehalt zu.

### 3. Auswertung und Diskussion



**Abbildung 33:** (a) Abhängigkeit der Polyedervolumina und (b) Abstand zwischen den Antimonatomen (c) Abstand zwischen Antimon und Schwefel des Kupferatoms, (d) Dreiecksfläche der  $\text{Sb-S}_3$ -Pyramide, (e) Volumen des  $\text{SbS}_6$ -Oktaeders in Abhängigkeit des Selengehaltes. Alle fünf zeigen eine lineare Zunahme mit Erhöhung des Selengehaltes.

### 3. Auswertung und Diskussion

#### 3.3.2 Thermische Charakterisierung von $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$

Die thermischen Leitfähigkeiten der  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Proben gegen die Temperatur sind in Abbildung 34a dargestellt. Die Auftragung zeigt, dass die undotierte  $\text{CuSbS}_2$ -Probe die höchsten Leitfähigkeiten zeigt. Allerdings fällt auf, dass diese eine etwas höhere thermische Leitfähigkeit besitzt, als in der Literatur ( $\kappa = 1,5 \text{ W/mK}$ ) bekannt ist.<sup>[207]</sup> Dies könnte daran liegen, dass als Nebenphase Antimon in der Probe zu finden ist, was eine Erhöhung erklären würde. Mit zunehmendem Selengehalt nimmt die thermische Leitfähigkeit immer weiter ab, bis sie bei  $\text{CuSbSSe}$  den niedrigsten Wert erreicht und dann zur anderen Randphase  $\text{CuSbSe}_2$  wieder zunimmt. Noch besser ist dieses Verhalten anhand der Auftragung der thermischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur gegen den Selengehalt in Abbildung 34b zu beobachten. Da die Proben so gut wie nicht elektrisch leitfähig sind und somit der elektronische Anteil sehr gering ist, kann die Annahme getroffen werden, dass die Gesamtleitfähigkeit nur von den Phononen beeinflusst wird. Daher konnte für die Punktdefektmodellierung auch hier die Gesamtleitfähigkeit als Gitterwärmeleitfähigkeit behandelt werden. Für die Modellierung wurde neben der thermischen Leitfähigkeit zusätzlich noch die Schallgeschwindigkeiten der jeweiligen Zusammensetzungen zwischen der jeweiligen Reinphase und der Mischphase mit  $x = 1$  benötigt. Zur Vereinfachung wurden dafür die Schallgeschwindigkeiten der beiden Randphasen gemessen und die restlichen aus einer linearen Extrapolation ermittelt. Die Ergebnisse der beiden Schallgeschwindigkeitsmessungen können aus Tabelle 5 entnommen werden. Wie in Abbildung 34b zu sehen ist, nimmt die Wärmeleitfähigkeit bis zu einem Selengehalt von  $x = 1$  immer weiter ab, da hier die höchstmögliche Menge an Massenkontrast erreicht wird. Aus der Modellierung geht auch hervor, dass die Reduzierung der Leitfähigkeit hauptsächlich vom Massenkontrast zwischen  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{Se}^{2-}$  beeinflusst wird.

### 3. Auswertung und Diskussion

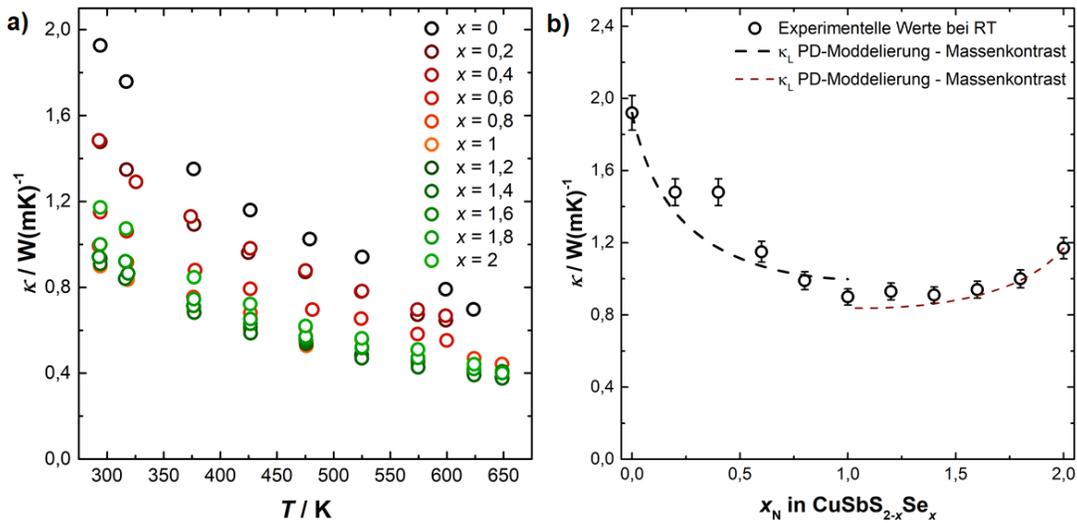
**Tabelle 5:** Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen von (a)  $\text{CuSbS}_2$  und (b)  $\text{CuSbSe}_2$ . Longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit ( $v_{\text{long}}$  und  $v_{\text{trans}}$ ), die mittlere Schallgeschwindigkeit ( $v_{\text{mittel}}$ ), Debye Temperatur  $\Theta_D$ , Grüneisenparameter  $\gamma$ , Poissonverhältnis  $\nu_P$  und das Glasslimit der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{min}}$ .

(a)

$v_{\text{long}} / \text{ms}^{-1}$	$v_{\text{trans}} / \text{ms}^{-1}$	$v_{\text{mittel}} / \text{ms}^{-1}$	$\Theta_D / \text{K}$	$\gamma$	$\nu_P$	$\kappa_{\text{min}} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
3185	1871	2074	225	1,44	0,24	0,51

(b)

$v_{\text{long}} / \text{ms}^{-1}$	$v_{\text{trans}} / \text{ms}^{-1}$	$v_{\text{mittel}} / \text{ms}^{-1}$	$\Theta_D / \text{K}$	$\gamma$	$\nu_P$	$\kappa_{\text{min}} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
2931	1680	1866	194	1,53	0,26	0,43



**Abbildung 34:** (a) Thermische Leitfähigkeiten der  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Proben im Temperaturbereich zwischen 300 und 650 K. (b) Gesamtwärmeleitfähigkeit des zweiten Messzyklusses gegen den Selengehalt zusammen mit der Punktdefektmodellierung. Mit erhöhtem Selengehalt verringert sich zunächst die Wärmeleitfähigkeit, bis sie ab  $x = 1$  wieder zunimmt.

### 3. Auswertung und Diskussion

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurden drei verschiedene Materialsysteme für potenzielle thermoelektrische Anwendungen untersucht und charakterisiert.

Im ersten Teil wurde die Silberinterkalation von  $\text{TiS}_2$  strukturell, sowie deren Transporteigenschaften untersucht. Die strukturelle Charakterisierung zeigt die erfolgreiche Interkalation bis zu einem Silbergehalt von  $x = 0,4$  mit einem Löslichkeitslimit ab  $x = 0,42$ . Höhere Silberanteile führen zu einem Ausscheiden von elementarem Silber aus der gewünschten Hauptphase. Die durchgeführte Ramanspektroskopie zeigt bei allen Proben zwei Moden: Zum einen die in-plane-Schwingung ( $E_g$ ) und zum anderen die out-of-plane-Schwingung ( $A_{1g}$ ) des Schwefels. Durch Erhöhung des Silbergehaltes wurde eine Verkleinerung der out-of-plane-Schwingung des Schwefels beobachtet und eine leichte Zunahme der in-plane-Schwingung zusammen mit einer leichten Verschiebung hin zu höherem Silbergehalt. Eine erwartete Richtungsabhängigkeit konnte über Transportmessungen nachgewiesen werden. Diese zeigen eine erhöhte elektrische als auch thermische Leitfähigkeit entlang der in-plane-Richtung. Bezüglich der thermoelektrischen Gütezahl wurde aufgrund der deutlichen Abnahme des Seebeck-Koeffizienten und der Zunahme der thermischen Leitfähigkeit keine Verbesserung erreicht. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die richtungsabhängige Messung aufgrund der Vorzugsorientierung von größter Wichtigkeit ist. Weitere Untersuchungen dieses Systems sollten sich auf die Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit konzentrieren, um so die thermoelektrischen Eigenschaften des Materials zu verbessern. Ebenfalls sollte noch die Ursache für die deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit untersucht und geklärt werden. Zudem sollte die thermische Stabilität des Systems verbessert werden. An die hier vorgestellten Untersuchungen sollten weitere – an sogenannten *misfit-layers* erfolgen, da diese deutlich höhere Stabilität als auch bessere thermoelektrische Eigenschaften besitzen.

Die Proben der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ -Serie zeigen einen erfolgreichen Einbau von  $\text{Sb}^{3+}$  auf den beiden kristallografisch verschiedenen  $\text{Bi}^{3+}$ -Positionen trotz des strukturellen Unterschiedes der beiden Endphasen bei Raumtemperatur. Dies belegen die Pulverdiffraktogramme bis zu einem Antimonengehalt von  $x = 0,15$ . Höhere Antimonmengen führen zu einer Bildung einer kubischen Mischphase von  $\text{Ag}(\text{Bi},\text{Sb})\text{Se}_2$ .

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme zeigen den Einfluss des Antimons ( $x = 0,15$ ) auf die zweite Phasenumwandlung und setzen die entsprechende Umwandlungstemperatur um 40 K herab. Dagegen bleibt die Temperatur des ersten Phasenübergangs im untersuchten System unbeeinflusst. Die thermoelektrischen Eigenschaften weisen auf ein Transportverhalten eines nicht entarteten, leichtdotierten Halbleiters der isoelektrischen Dotierungsreihe zusammen mit einem Wechsel der Ladungsträger von Elektronen zu Löchern hin. Dieser Wechsel wird vermutlich durch intrinsische Defekte im Material hervorgerufen, welche noch durch zusätzliche Untersuchungen geklärt werden müssen. Die Punktdefektmodellierung zeigt indes, dass die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch den Massenkontrast zwischen  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Sb}^{3+}$  hervorgerufen wird. In folgenden Untersuchungen müssten hier noch unterstützende Berechnungen vorgenommen werden, um die Herkunft des  $p$ - $n$ -Übergangs in Gänze zu klären.

Als drittes Materialsystem wurde das bislang in der Literatur vernachlässigte System  $\text{CuSbS}_{2-x}\text{Se}_x$  strukturell sowie dessen thermische Leitfähigkeit charakterisiert. Die Charakterisierung zeigte neben den erfolgreichen Einbau von Selen in die Kristallstruktur, dass sich Nebenphasen wie  $\text{Cu}(\text{S},\text{Se})$  und/oder Antimon ausbildeten. Eine Steigerung der Ausbeuten kann wohlmöglich über alternative Syntheserouten erreicht und so die Bildung genannter Nebenphasen vermieden werden. Die aus den Rietveld-Verfeinerungen berechnete Selengehalte stehen in guter Übereinstimmung mit dem nominell eingewogenen Werten. Des Weiteren nehmen die Gitterparameter und Polyedervolumen mit steigendem Selengehalt linear zu. Der hohe elektrische Widerstand der untersuchten Proben ist das Resultat einer vergleichsweise großen Bandlückenenergie ( $\sim 1,6$  eV). Dem entsprechend konnte für die Modellierung der Wärmeleitfähigkeit angenommen werden, dass diese hauptsächlich durch Phononen beeinflusst wird und somit der elektronische Anteil vernachlässigt werden kann. Wie vermutet wurde die niedrigste Wärmeleitfähigkeit bei einem Selengehalt von  $x = 1$  erhalten, da hier der höchst mögliche Massenkontrast erreicht wird. Auch hier bestätigt die Punktdefektmodellierung, dass die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich nur durch den Massenkontrast zwischen  $\text{Se}^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$  hervorgerufen wird. Zukünftige Untersuchungen sollten an den hier vorgestellten Ergebnissen mit einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration anknüpfen, um die elektrische Leitfähigkeit dieses Materials zu verbessern.

## 5. Danksagung

### 5. Danksagung

Zu Beginn möchte ich Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder danken, der es mir ermöglichte im Rahmen des Graduiertenkollegs 2204 der Deutschen Forschungsgesellschaft auf einem aktuellen und spannenden Thema zu forschen. Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Wolfgang G. Zeier, welcher mich ab April 2017 als Erstbetreuer übernahm. Ich möchte mich sehr für seine Unterstützung, die Geduld und die sehr gute Betreuung trotz des vollen Terminplans bedanken. Der Deutschen Forschungsgesellschaft möchte ich mich für die Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs 2204 „Substitutionsmaterialien für nachhaltige Energietechnologien“ bedanken.

Der AG Wickleder möchte ich mich als erstes für die herzliche Aufnahme danken und dass trotz des Umzuges an die Universität zu Köln der Kontakt nicht abgebrochen ist. Hier möchte ich mich besonders bei Dr. Christian Logemann, David van Gerven und Christopher Martin James bedanken, die mich immer unterstützt haben und bei Problemen immer ein offenes Ohr hatten. Im gleichen Zug möchte ich der AG Zeier bzw. der gesamten AG Janek danken, die mich nach dem Betreuerwechsel freundlich aufgenommen und die mir ebenfalls eine schöne Zeit bereitet haben. Hier möchte ich mich besonders bei Dr. Sean P. Culver, Dr. Saneyuki Ohno, Tim Bernges und Thorben Krauskopf bedanken. Zum einen für die Unterstützung während meiner Arbeit und zum anderen dafür, dass sie immer ein offenes Ohr bei Fragen und Problemen hatten. Des Weiteren bedanke ich mich für die gemütlichen Abende nach Ende der Laborzeit, welche gelegentlich mit bekömmlichen Getränken abgerundet wurden. Zuletzt möchte ich aber auch der AG Schindler für die freundliche Aufnahme danken. Hier möchte ich mich besonders bei Stefan Schaub für die vielen wissenschaftlichen Gespräche und gegenseitige Unterstützung bei schwierigen Fragestellungen bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Kanishka Biswas und Moinak Dutta für das Messen der  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$  Proben bedanken, wodurch wir eine gemeinsame Veröffentlichung erreichen konnten. Ebenfalls möchte ich mich bei Prof. Eckhard Müller dafür danken, dass ich mein zweiwöchiges externes Praktikum am DLR Köln durchführen konnte, sodass die  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  Proben dort gemessen werden konnten. Hier möchte ich mich besonders bei Przemyslaw Blaschkewitz für das Messen der Proben und Mohammad Yasseri für die Hilfe während meines Aufenthaltes bedanken. Ein großer Dank gilt

## 5. Danksagung

Prof. Peter S. Klar dafür, dass ich in seiner Arbeitsgruppe die Ramanmessungen durchführen konnte und ich mich bei Fragen und Problemen immer an ihn wenden konnte. Bei Dominique Schüpfer möchte ich mich für ihre Zeit und Hilfe bei den Messungen der  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ -Proben am Ramanmikroskop bedanken.

Bei der AG Müller-Buschbaum, die ich noch zum Abschluss meiner Arbeit kennen lernen durfte, möchte ich mich ebenfalls noch für die angenehme Zeit in den letzten Monaten bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei den Studenten bedanken, welche bei mir ihre Abschlussarbeiten durchgeführt haben und somit einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Dazu zählen: Lucas Bemfert, Erdogan Celik, Maximilian Freiherr Roeder von Diersburg, Christopher Martin James, David Specht, Christopher Simon, Melanie Sieland, und Thongsuk Sichumsaeng.

Ebenfalls möchte ich der gesamten Unilaufgruppe „Chemistry 4 runaways“ für eine tolle Zeit danken, die es mir ermöglichte, immer ein bisschen Abwechslung in die anstrengenden Arbeitstage zu bringen.

Im weiteren Verlauf möchte ich den Korrekturlesern Dr. Anne Schulze, Dr. Christian Logemann, Dr. Oliver Falkenbach, Stefan Schaub, David van Gerven, Andreas Köpke Christopher Martin James und Tim Bernges, danken, durch die nochmals einige Fehler gefunden und ausgebessert werden konnten.

Zuletzt möchte ich mich noch besonders bei meiner Familie und Freunden bedanken, die mich während meines Studiums und der Promotion immer unterstützt haben.

## 6. Appendix

## 6. Appendix

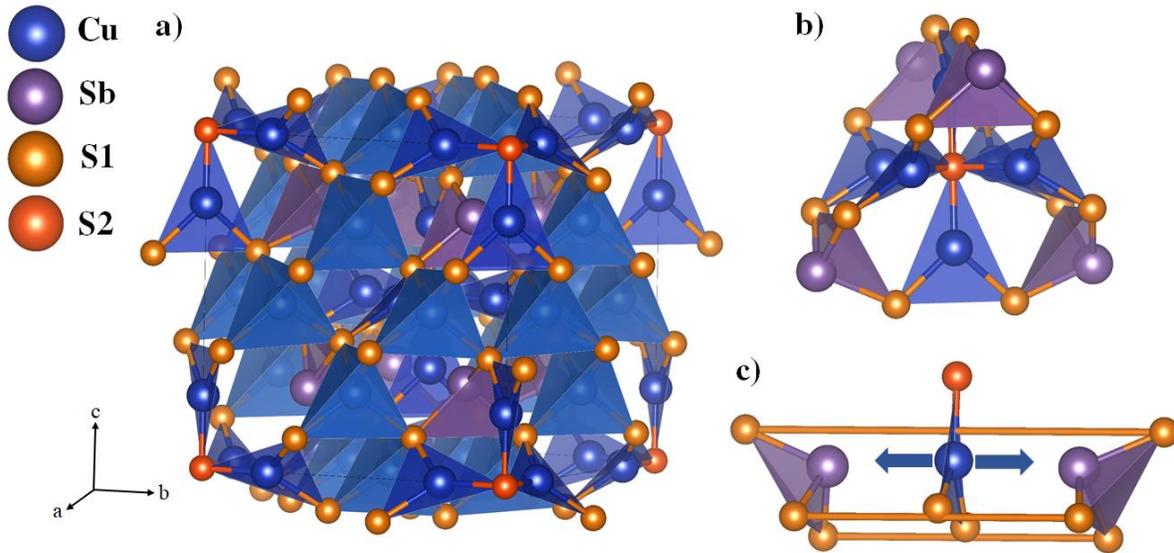
In diesem Abschnitt sollen noch zwei Materialsysteme vorgestellt werden, welche im Rahmen dieser Arbeit versucht wurden herzustellen, jedoch aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit bzw. ihrer schlechten Eigenschaften nicht weiter untersucht wurden. Diese beiden Materialsysteme sind dabei zum einen das literaturbekannte  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und zum anderen um  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

### 6.1 Weitere Materialsysteme

#### 6.1.1 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  gehört zu der Mineralklasse der Tetrahedrite mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  mit  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Hg}, \text{Mn}$  und  $\text{Co}$ .<sup>[208–217]</sup> Da es ein natürlich vorkommendes Mineral ist, macht es diese Verbindungsklasse sehr interessant für thermoelektrische Anwendungen, da gut verfügbare Materialien sehr wünschenswert sind.  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ist eines der vier bekannten Kupfer-Antimon-Schwefel-Verbindungen zu denen auch  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{CuSbS}_2$  gehören.<sup>[177,211,218]</sup> All diese Verbindungen zeichnen sich vor allem durch ihre niedrige Wärmeleitfähigkeit aus. Im Falle des  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  kann sogar ein temperaturunabhängiger Verlauf der Wärmeleitfähigkeit beobachtet werden. Reines  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  kristallisiert in einer zinkblendenähnlichen Struktur mit der Raumgruppe  $I\bar{4}3m$ , welche in Abbildung 35 dargestellt ist.

## 6. Appendix



**Abbildung 35:** (a) Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  in Richtung des Kristallwachstums. Kupfer besitzt eine tetraedrische und eine trigonal-planare Koordination, währenddessen Antimon auf der Spitze einer trigonalen Pyramide gefunden werden kann. (b) Lokale Sicht auf die Polyeder, welche zeigt, dass  $\text{CuS}_3$  zwei S2-Atome enthält. (c)  $\text{CuS}_3$ -Dreieck zwischen zwei freien Elektronenpaare der  $\text{SbS}_3$ -Pyramiden. Der große Platz zwischen den freien Elektronenpaaren führt zu einer out-of-plane-Schwingung des Kupferatoms, welche mit Pfeilen angedeutet wird.

Diese Struktur enthält insgesamt 58 Atome, wobei sechs Kupferatome auf trigonal planaren 12e und die restlichen sechs auf tetraedrischen 12d-Wyckoff Positionen sitzen. Antimon findet sich ebenfalls auf tetraedrischen Positionen, jedoch ist dieses nur von drei Schwefelatomen gebunden, was zu einem freien Elektronenpaar am Antimon führt, welches ein „Loch“ in der Struktur hinterlässt.<sup>[219]</sup> Nun finden sich in der Struktur  $\text{CuS}_3$  „Dreiecke“, welche jeweils von zwei Antimonatomen mit freien Elektronenpaaren umgeben sind (Abbildung 35). Diese beiden Elektronenpaare schwächen nun die Cu-S-Bindung dieses Dreiecks, was zu einer anharmonischen out-of-plane-Schwingung des Kupfers führt, welche zusätzlich zur niedrigen Wärmeleitfähigkeit beiträgt.<sup>[210,220]</sup>

## 6. Appendix

**Tabelle 6:** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ .

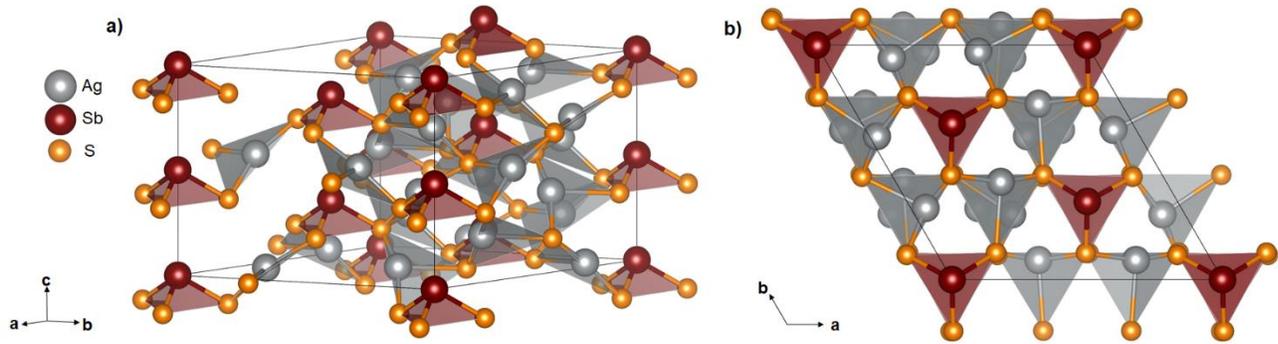
Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Punktsymmetrie	Besetzung
<b>Cu1</b>	12d	1/2	1/4	0	-4..	1
<b>Cu2</b>	12e	1/3	2/3	1/4	2.mm	1
<b>S1</b>	24g	0,1152	0,1152	0,3609	..m	1
<b>S2</b>	2a	0	0	0	-43m	1
<b>Sb</b>	8c	0,2682	0,2682	0,2682	.30	1

Bereits bestehende Veröffentlichungen geben das große wissenschaftliche Interesse am Materialsystem  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  wieder. [211,215,216,221–223] Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls versucht dessen thermoelektrischen Eigenschaften zu verbessern. Die Substitution von Kupfer erfolgte bereits durch Kobalt, Mangan, Germanium, Zinn, Cadmium, Zink und Eisen, wobei sich in allen Fällen der elektrische Widerstand mit wachsendem Substitutionsgrad erhöhte. Zugleich stieg zwar ebenfalls der Seebeck-Koeffizient, welcher den Anstieg des Widerstandes jedoch nur selten ausgleichen konnte. [211,215,216,221–223] Die Antimonposition wurde bislang durch Bismut und Tellur und die Schwefelposition mit Selen substituiert. [224–227] Darüber hinaus existieren bereits einige Arbeiten über die thermoelektrische Charakterisierung natürlich vorkommenden  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . [211–214,228,229]

### 6.1.2 $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $R3c$  und Abbildung 36 zeigt die Elementarzelle dieser Verbindung. Innerhalb der Struktur finden sich zwei unterschiedliche Arten von Polyedern. Zum einen trigonal planare  $\text{AgS}_3$ -Polyeder wobei einer der drei Winkel fast  $180^\circ$  beträgt und zum andere ein  $\text{SbS}_3$ -Polyeder, was bedeutet, dass hier ebenfalls das Antimon ein freies Elektronenpaar besitzt.

## 6. Appendix



**Abbildung 36:** (a) Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  in Richtung des Kristallwachstums. (b) Aufsicht auf die Kristallstruktur entlang der  $b$ - $a$ -Richtung. Es finden sich zwei Arten von Polyedern in der Struktur. Zum einen trigonal planare  $\text{AgS}_3$ -Polyeder und zum anderen  $\text{SbS}_3$  als trigonale Pyramide, wo Antimon ebenfalls auf der Spitze sitzt. Durch diese Koordination hat das Antimon hier ebenfalls ein freies Elektronenpaar.

**Tabelle 7:** Kristallographische Daten zu  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

Atom	Wyckoff-Position	$x$	$y$	$z$	Punktsymmetrie	Besetzung
Ag		0,25	0,3005	0,2100	1	1
Sb		0	0	0	3.	1
S		0,2200	0,1050	0,3550	1	1

## 6.2 Synthese

### 6.2.1 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$

Polykristalline Proben von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$  mit  $x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,25; 2,5$  wurden durch Festkörpersynthese aus den Elementpulvern Kupfer (Alfa Aesar, 99,999%), Antimon (chemPUR, 99,999%), Schwefel (Acros Organics, 99,999%) und Selen (Alfa Aesar, 99,999%) hergestellt. Zu Beginn wurde das gekaufte Kupferpulver mit einem  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Fluss für 18 h bei 773 K behandelt, um dieses von jeglichem Kupferoxid zu befreien. Ebenfalls wurde hier auch wieder frisch sublimierter Schwefel verwendet.

## 6. Appendix

Die verwendeten Ampullen wurden vor der Benutzung in einem Röhrenofen bei 1073 K unter dynamischem Vakuum für zwei Stunden ausgeheizt, um absorbiertes Wasser von der Ampullenoberfläche zu entfernen.

Für die Synthese wurde die Ampulle mit 1,6 K/min auf 773 K erhitzt und dort für 48 h gehalten, bevor diese mit 1,2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Pulver wurden handgemörsert und dann mittels SPS in Pellets mit einer Höhe von 1,5 mm und einem Durchmesser von 12 mm verdichtet. Die Proben hatte eine Dichte von  $\geq 92\%$  bezüglich der theoretischen Dichte.

### 6.2.2 $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Die Polykristalline Probe von  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  wurde durch Festkörpersynthese aus den Elementen hergestellt. Dafür wurden die Elementpulver von Silber (Alfa Aesar, 99,999%), Antimon (Alfa Aesar, 99,9%) und Schwefel (Sigma Aldrich, 99,98%) verwendet. Für die Synthese wurde der Schwefel vor Benutzung frisch sublimiert. Die verwendeten Ampullen wurden vor der Benutzung in einem Röhrenofen bei 1073 K unter dynamischem Vakuum für zwei Stunden ausgeheizt, um das absorbierte Wasser von der Ampullenoberfläche zu entfernen.

Die Pulver wurden handgemörsert und in die Ampulle überführt. Die versiegelte Ampulle wurde mit 2 K/min auf 1023 K geheizt und dort für 48 h gehalten, bevor diese zunächst mit 1,4 K/min auf 773 K, dann mit 0,1 K/min auf 673 K und zuletzt auf RT abgekühlt wurde.<sup>[230]</sup> Im Anschluss daran wurde das Pulver für eine Stunde bei 373 K mit fünf Tonnen Druck auf 8 mm kompaktiert und für 72 h bei 723 K getempert um überschüssiges  $\text{AgSbS}_2$  zu entfernen.

## 6.3 Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die erhaltenen Ergebnisse der beiden Materialsysteme dargestellt werden. Im Falle der  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ -Proben wurde ein erfolgreicher Seleneinbau bis  $x = 2,25$  erreicht. Mit höheren Selengehalten wurde vermehrt die bekannte Nebenphase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  in den Proben beobachtet, was mit den in der Literatur bekannten Löslichkeitslimits erklärt werden kann.<sup>[209]</sup> Die thermoelektrischen Daten

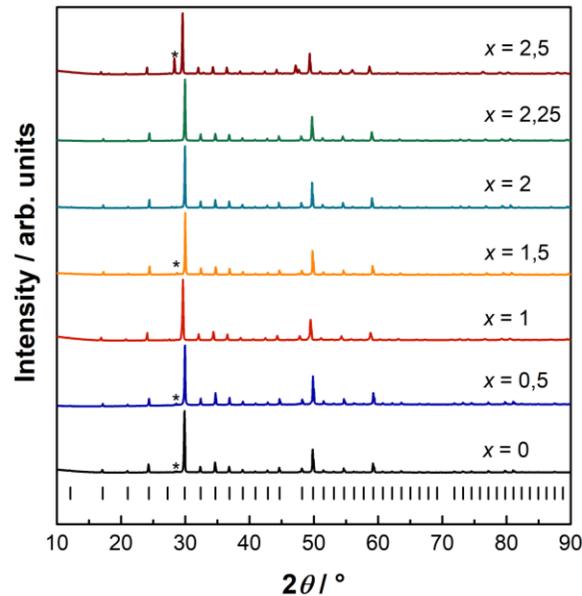
## 6. Appendix

stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur und zeigen eine Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl  $zT$ .<sup>[209]</sup>

Die Herstellung der  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ -Probe war erfolgreich, jedoch konnte nach dreitägigem Erhitzen bei 723 K immer noch ein kleiner Anteil an Nebenphase beobachtet werden.

### 6.3.1 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$

In Abbildung 37 sind die Pulverdiffraktogramme der  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ -Probenreihe dargestellt. Die Diffraktogramme zeigen nahezu phasenreines Material mit Ausnahme eines kleinen Anteils an  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , welches eine literaturbekannte Nebenphase ist.<sup>[221,224]</sup> Bei einem Selengehalt von  $x = 2,5$  kann ein deutlicher Anteil an  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  beobachtet werden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem erreichten Löslichkeitslimits aus den Arbeiten von Lu *et al.*<sup>[209]</sup>



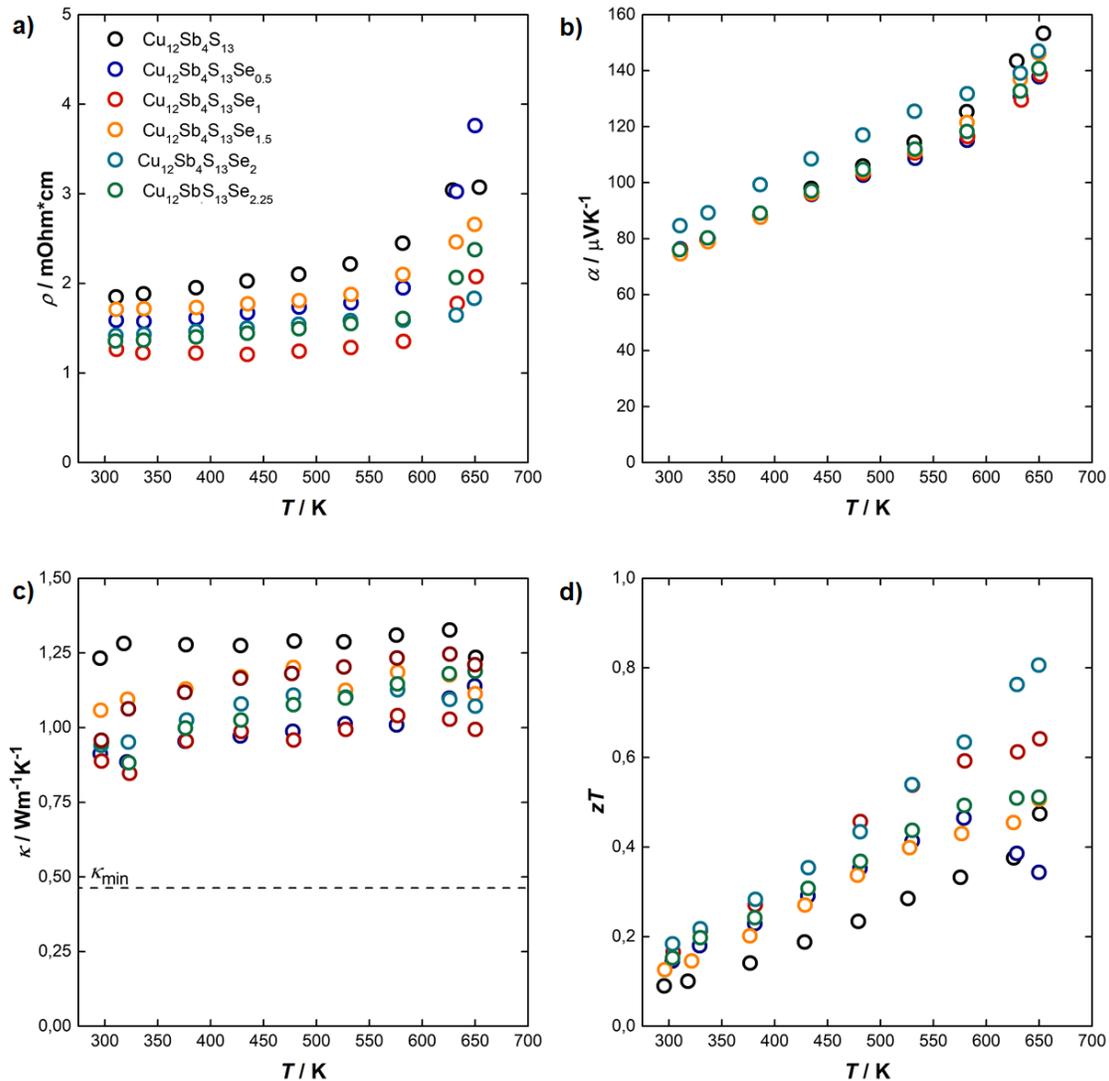
**Abbildung 37:** Pulverdiffraktogramme der  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ -Proben zeigen nahezu phasenreines Material.

Die thermoelektrischen Transporteigenschaften der Selensubstituierten  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ -Proben sind in Abbildung 38 dargestellt. Der Seebeck-Koeffizient aller Proben ist positiv, was bedeutet, dass Löcher die Hauptladungsträger sind. Der Seebeck-Koeffizient zeigt eine nahezu lineare Zunahme mit einem Maximum bei 650 K. Da Selen isoelektrisch zu

## 6. Appendix

Schwefel ist, verändert sich der Seebeck-Koeffizient nicht mit zunehmenden Selengehalt. Zugleich zeigen die Proben eine Abnahme des elektrischen Widerstandes mit steigendem Selengehalt, welcher mit steigender Temperatur zunimmt und auf metallisches Verhalten hinweist. Anders als in den Arbeiten von Lu *et al.* konnte hier nur eine Zunahme des elektrischen Widerstandes mit steigender Temperatur beobachtet werden.<sup>[209]</sup> Innerhalb dieser Arbeit wurde auch vermutet, dass die Abnahme des Widerstandes auf die Entartung der Bänder und die Einführung eines zusätzlichen Valenzbandes in der Nähe des Fermi-Levels zurückzuführen ist.<sup>[209]</sup> Jedoch wäre es auch möglich, dass durch den Einbau des Selens die Mobilität der Ladungsträger erhöht wird. Dieses müsste in zukünftigen Arbeiten mit Hall-Messungen überprüft werden. Zur gleichen Zeit ist eine Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich zu beobachten. Mit der Einführung der Selenatome war es möglich, die thermische Leitfähigkeit auf  $\sim 0,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  zu verringern. Durch die Reduzierung des elektrischen Widerstandes und der thermischen Leitfähigkeit und des gleichbleibenden Seebeck-Koeffizienten konnte eine Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl  $zT$  erreicht werden. Mit Ausnahme der Probe mit  $x = 2,5$  zeigen alle Proben eine Erhöhung des  $zT$ -Wertes über den gesamten Temperaturbereich. Den höchsten Wert zeigt dabei die Probe mit einem Selengehalt von  $x = 2$ . Jedoch stellte sich heraus, dass der starke Anstieg des elektrischen Widerstandes durch eine Zersetzung des Materials hervorgerufen wurde. Da allerdings die Reproduktion der Proben nicht möglich war, sollten für einen neuen Versuch die Proben bei maximal 600 K erhitzt werden.

## 6. Appendix



**Abbildung 38:** Thermoelektrische Messungen der  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ -Proben. (a) zeigt den elektrischen Widerstand (b) den Seebeck-Koeffizienten, (c) die thermische Leitfähigkeit und (d) die thermoelektrische Gütezahl  $zT$  jeweils gegen die Temperatur aufgetragen. Durch eine Reduzierung des elektrischen Widerstandes und der thermischen Leitfähigkeit konnte eine Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl im Vergleich zur unsubstituierten Probe erreicht werden.

Die gemessenen und berechneten Werte aus der Schallgeschwindigkeitsmessung von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  sind in nachfolgender Tabelle 8 dargestellt. Aus den Schallgeschwindigkeiten konnte eine Debye-Temperatur  $\Theta_D$  von 199 K und ein Grüneisenparameter von  $\gamma = 1,96$  erhalten werden. Die erhaltene Debye-Temperatur liegt etwas niedriger als in der Literatur

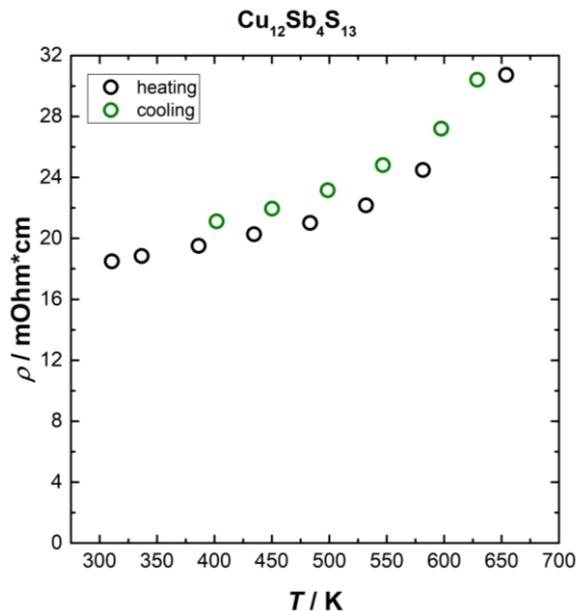
## 6. Appendix

in der ein Wert von  $\Theta_D = 237$  K erhalten wurde.<sup>[231]</sup> Für den Grüneisenparameter ist nur ein Wert für die Zusammensetzung  $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  bekannt. Dieser beträgt  $\gamma = 2,06$  bei 300 K und steht in guter Übereinstimmung mit den Wert aus dieser Arbeit.<sup>[232]</sup>

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit ( $v_{\text{long}}$  und  $v_{\text{trans}}$ ), die mittlere Schallgeschwindigkeit ( $v_{\text{mittel}}$ ), Debye Temperatur  $\Theta_D$ , Grüneisenparameter  $\gamma$ , Poissonverhältnis  $\nu_P$  und das Glasslimit der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{min}}$ .

$v_{\text{long}} / \text{ms}^{-1}$	$v_{\text{trans}} / \text{ms}^{-1}$	$v_{\text{mittel}} / \text{ms}^{-1}$	$\Theta_D / \text{K}$	$\gamma$	$\nu_P$	$\kappa_{\text{min}} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
3139	1590	1782	199	1,96	0,33	0,49

Die Veränderung des Materials zeigte sich bei der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften. Als Beispiel dafür ist in Abbildung 40 der elektrische Widerstand der Probe  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  gezeigt. Diese zeigt nach Erreichen des Widerstandsmaximums bei  $\sim 650$  K einen deutlich erhöhten Widerstand bei der aufgenommenen Kühlkurve. Als Ursache hierfür kann eine auftretende Materialveränderung sein, welche auch den starken Anstieg des Widerstandes bei zu hohen Temperaturen erklären kann. In weiteren Untersuchungen sollte dies in Betracht gezogen und bei tieferen Temperaturen gemessen werden.

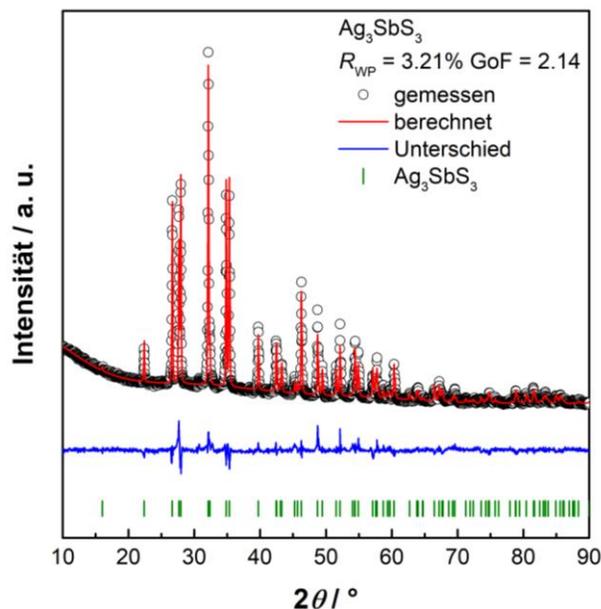


**Abbildung 39:** Auftragung des elektrischen Widerstandes gegen die Temperatur der Probe  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Als Folge einer Materialveränderung zeigen die Messwerte der Kühlkurve einen deutlich erhöhten Widerstand.

## 6. Appendix

### 6.3.2 $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

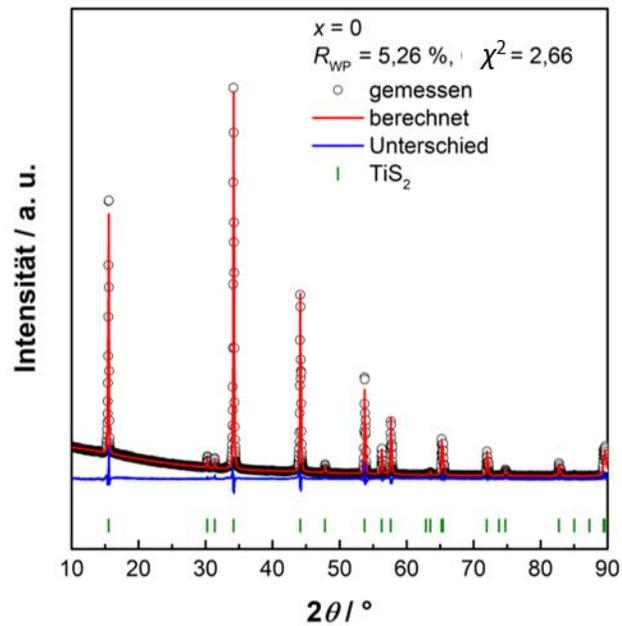
Abbildung 39 zeigt die Rietveld-Verfeinerung der  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ -Probe. Diese zeigt, dass ein nahezu phasenreines Material erhalten werden konnte. Jedoch zeigten erste Versuche der elektrischen Messung, dass die Probe einen sehr hohen elektrischen Widerstand besitzt, wodurch es nicht möglich war diese weiter zu vermessen. Für ein komplett phasenreines Produkt sollte das Material weitere 24 h bei 723 K getempert werden, um das überschüssige  $\text{AgSbS}_2$  in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  umzuwandeln.



**Abbildung 40:** Rietveld-Verfeinerung der  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ -Probe. Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

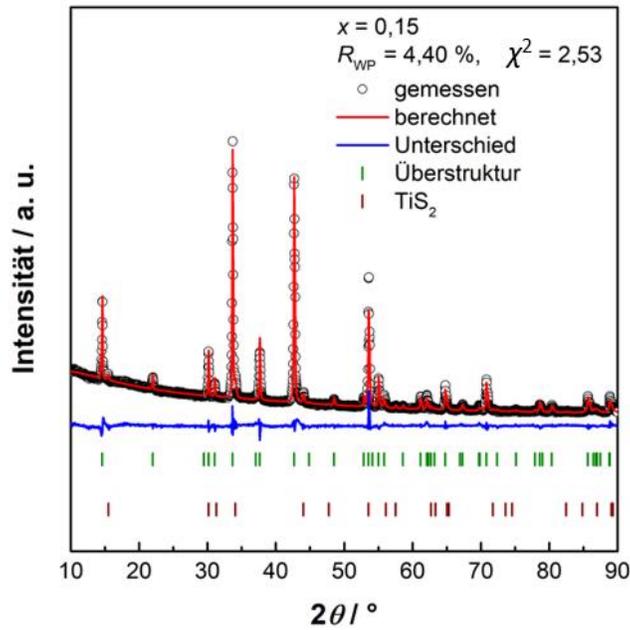
## 6. Appendix

### 6.4 Röntgenpulverdiffraktogramme

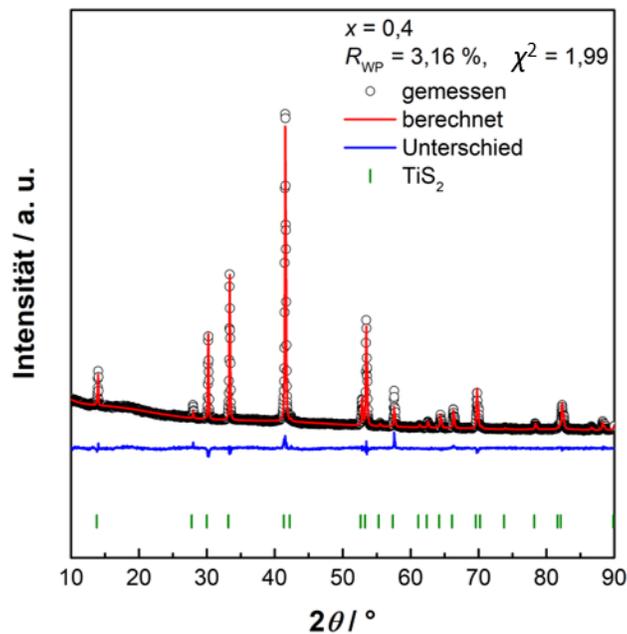


**Abbildung 41:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{TiS}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

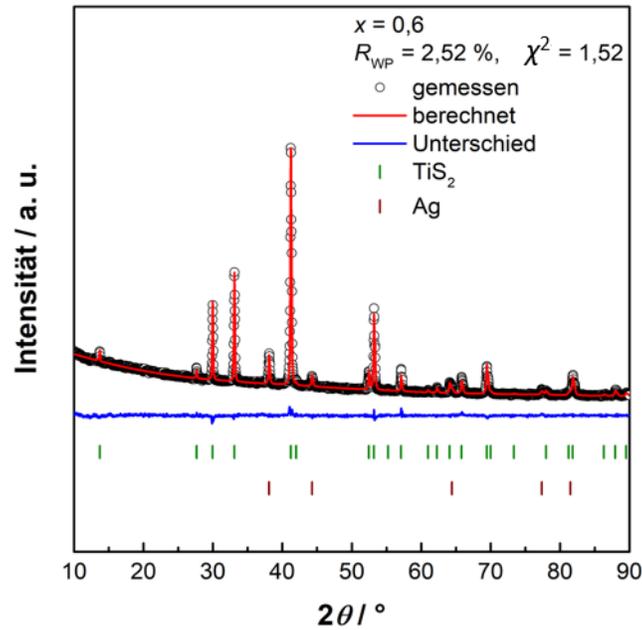


**Abbildung 42:** Rietveld-Verfeinerung von  $Ag_{0,15}TiS_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

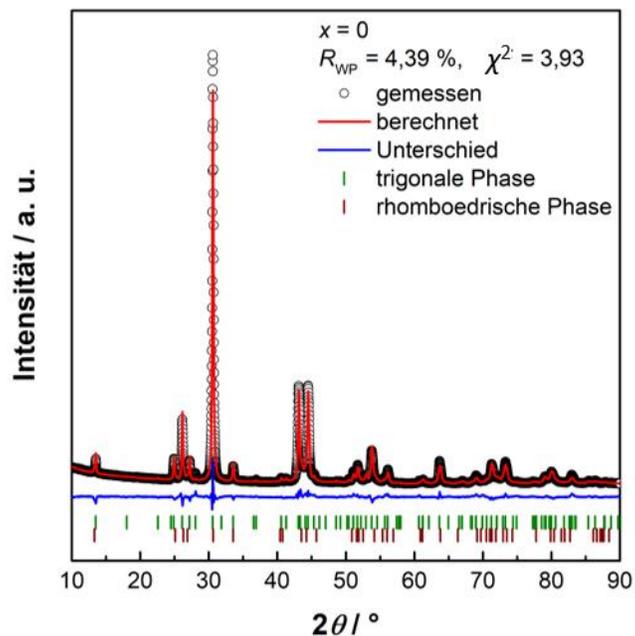


**Abbildung 43:** Rietveld-Verfeinerung von  $Ag_{0,4}TiS_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

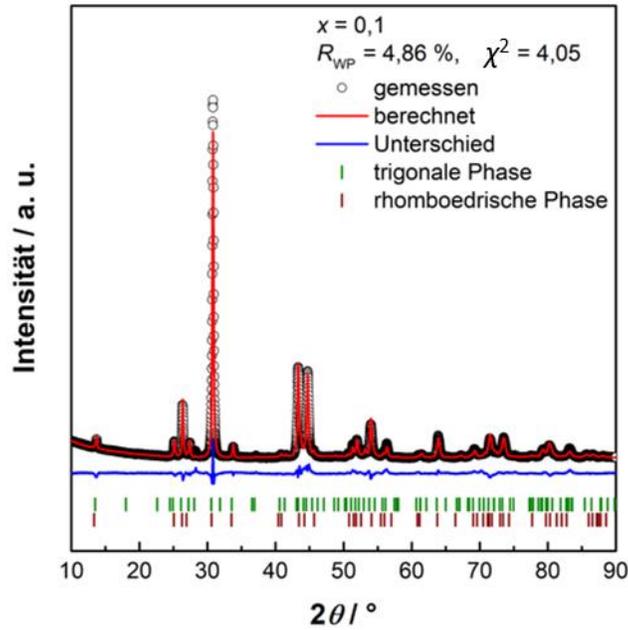


**Abbildung 44:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Ag}_{0,6}\text{TiS}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

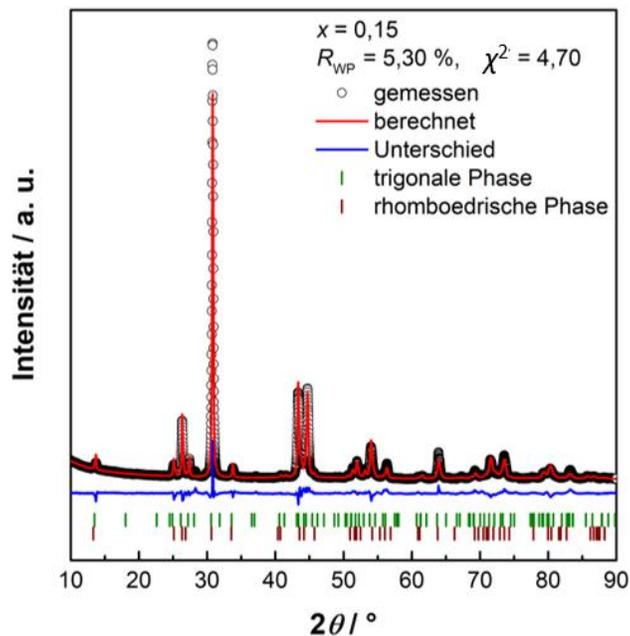


**Abbildung 45:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBiSe}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

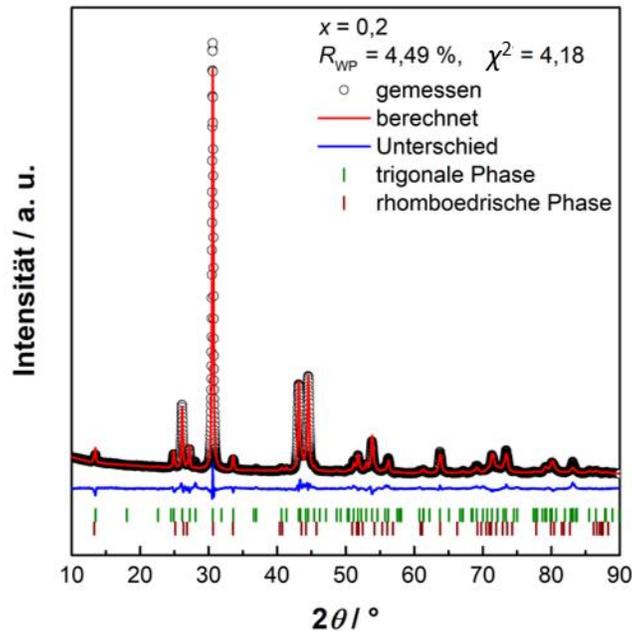


**Abbildung 46:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{Se}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

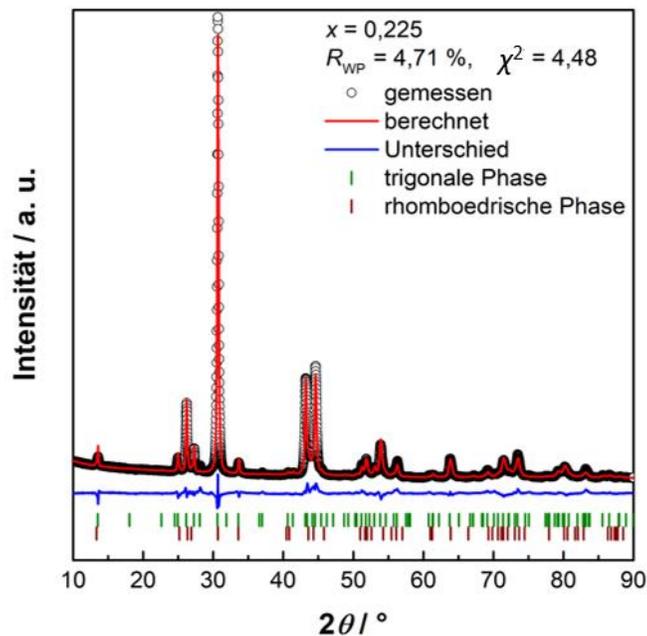


**Abbildung 47:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Se}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

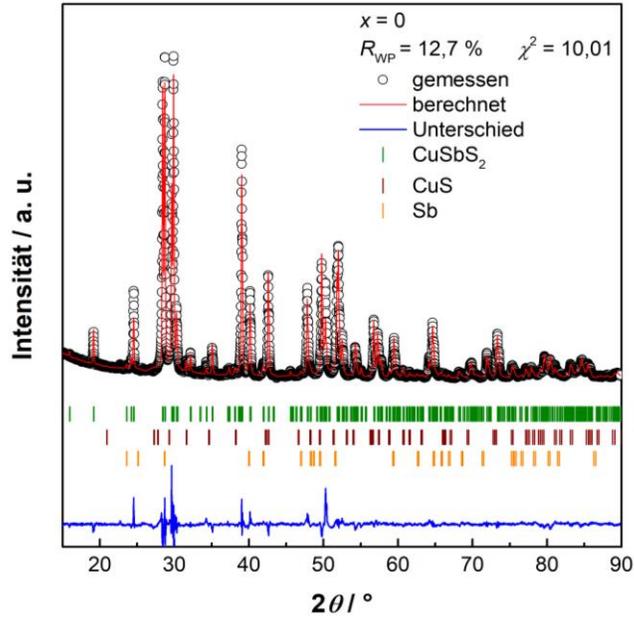


**Abbildung 48:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Se}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

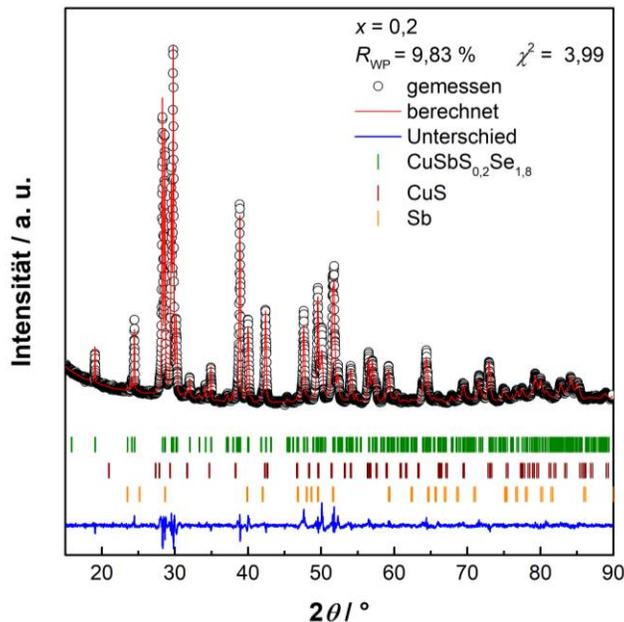


**Abbildung 49:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AgBi}_{0,775}\text{Sb}_{0,225}\text{Se}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

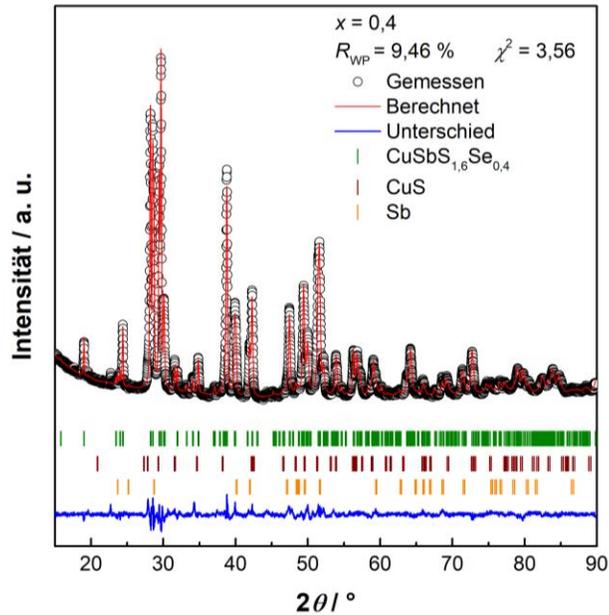


**Abbildung 50:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

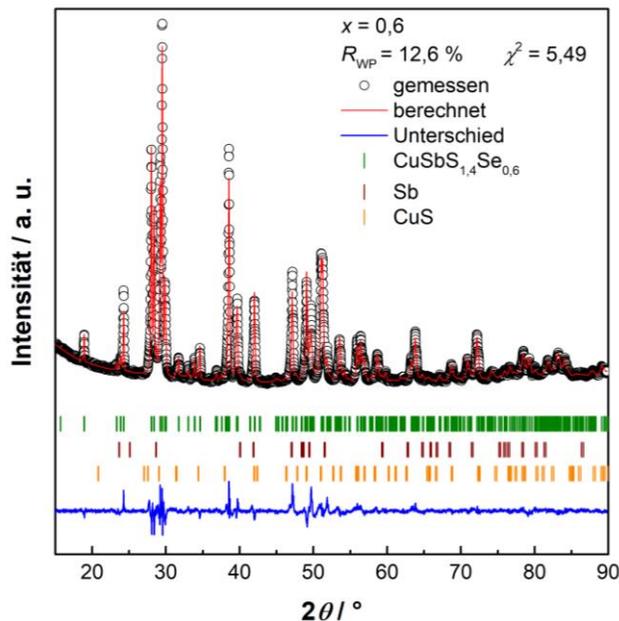


**Abbildung 51:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_{1,8}\text{Se}_{0,2}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

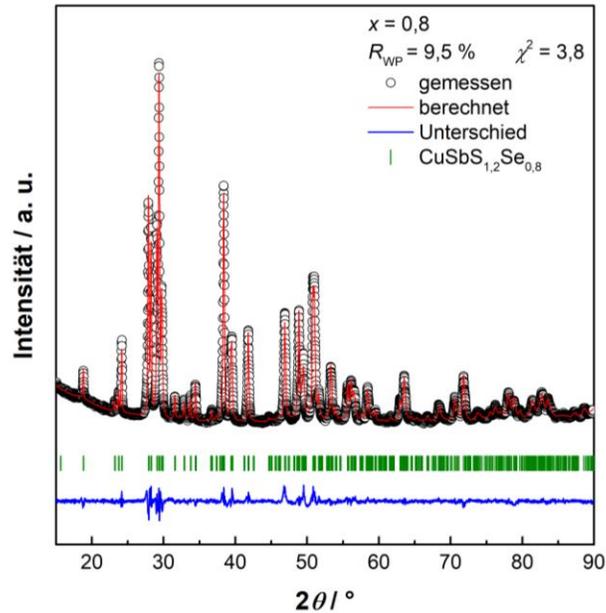


**Abbildung 52:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSb}_{1,6}\text{Se}_{0,4}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

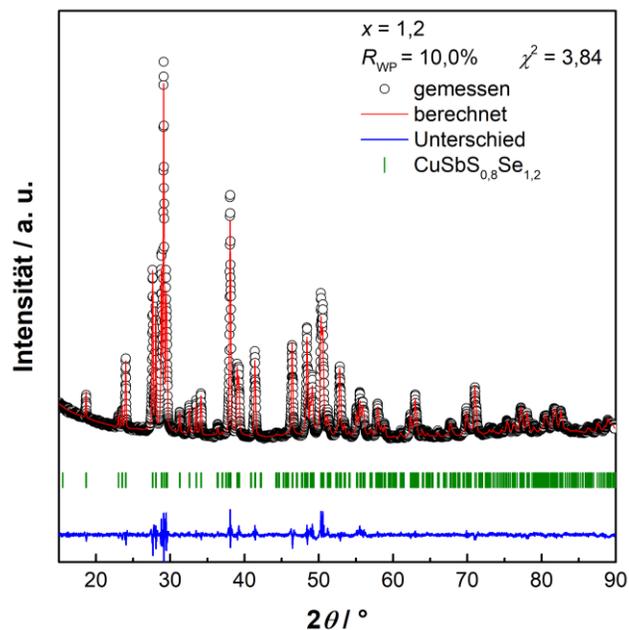


**Abbildung 53:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSb}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als grüne vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

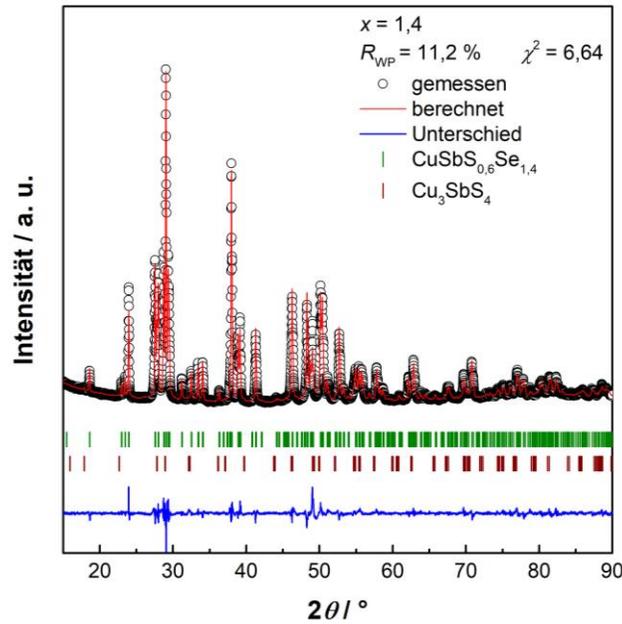


**Abbildung 54:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

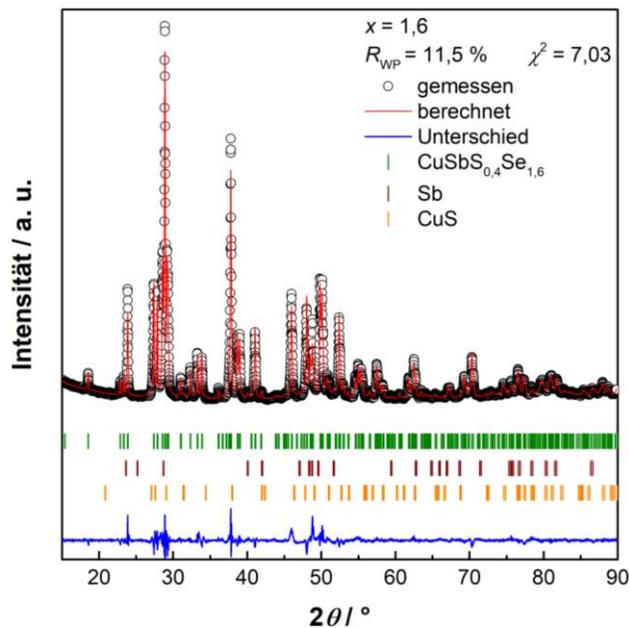


**Abbildung 55:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

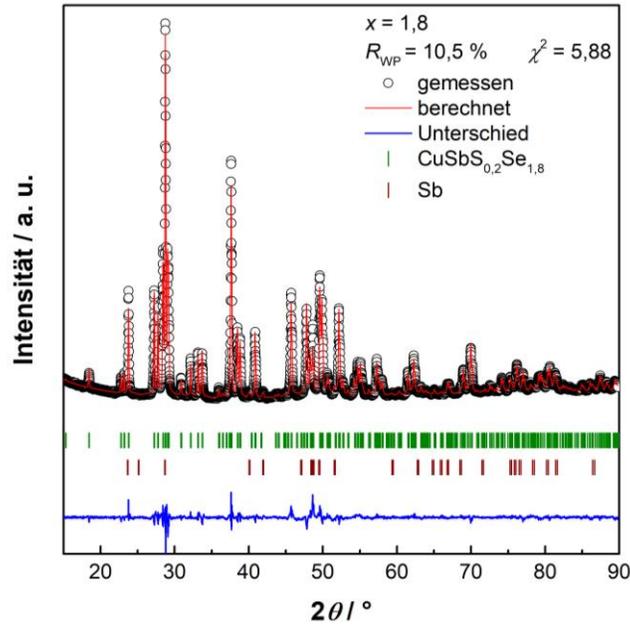


**Abbildung 56:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSb}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

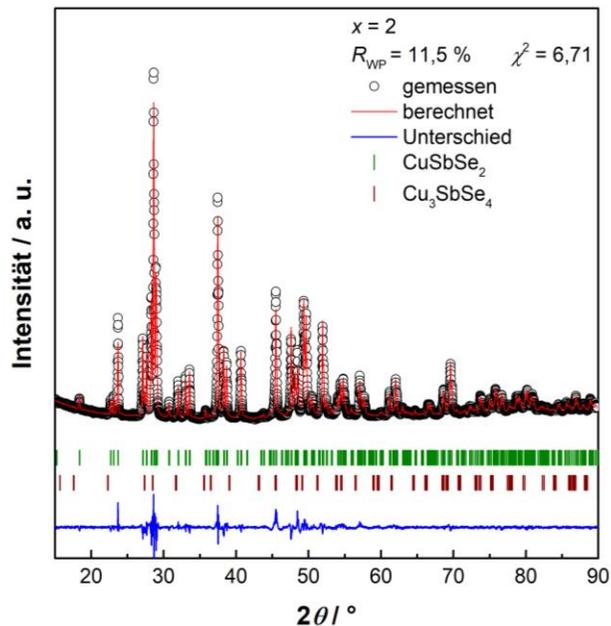


**Abbildung 57:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSb}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix



**Abbildung 58:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbS}_{0,2}\text{Se}_{1,8}$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.



**Abbildung 59:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{CuSbSe}_2$ . Die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die roten Linien zeigen das berechnete Modell, die blaue den Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Die berechneten Bragg-Reflexe sind als vertikale Striche markiert.

## 6. Appendix

### 6.5 Verfeinerte Strukturparameter

**Tabelle 9:** Verfeinerte Strukturparameter von  $TiS_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{iso} / \text{\AA}^2$
Ti1	1a	0	0	0	1	2,51(4)
S2	2d	1/3	1/3	0,243(2)	1	2,06(3)

**Tabelle 10:** Verfeinerte Strukturparameter von  $Ag_{0,15}TiS_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{iso} / \text{\AA}^2$
Ag1	1a	0	0	0	0,342(3)	3,3(2)
Ti1	2c	0	0	0,2659(2)	1	1,3(1)
S1	2d	2/3	1/3	0,3868(3)	1	1,64(8)
S2	2d	1/3	2/3	0,1387(4)	1	1,64(8)

**Tabelle 11:** Verfeinerte Strukturparameter von  $Ag_{0,2}TiS_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{iso} / \text{\AA}^2$
Ag1	1a	0	0	0	0,361(3)	3,5(1)
Ti1	2c	0	0	0,2662(1)	1	1,64(8)
S1	2d	2/3	1/3	0,3829(3)	1	1,81(6)
S2	2d	1/3	2/3	0,1449(3)	1	1,81(6)

**Tabelle 12:** Verfeinerte Strukturparameter von  $Ag_{0,4}TiS_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{iso} / \text{\AA}^2$
Ag1	1a	0	0	0,5	0,375(2)	1,8(1)
Ti1	1b	0	0	0	1	2,5(1)
S1	2d	1/3	2/3	0,2221(4)	1	1,50(6)

## 6. Appendix

**Tabelle 13:** Verfeinerte Strukturparameter von  $Ag_{0,42}TiS_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{iso} / \text{Å}^2$
Ag1	1a	0	0	0,5	0,428(3)	1,6(1)
Ti1	1b	0	0	0	1	2,4(1)
S1	2d	1/3	2/3	0,2224(5)	1	0,92(6)

**Tabelle 14:** Verfeinerte Strukturparameter von  $AgBiSe_2$

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{iso} / \text{Å}^2$
Ag1	1a	0	0	0	1	2,56(9)
Bi1	1b	0	0	0,5	1	2,35(6)
Ag2	2d	1/3	2/3	-0,3306(3)	1	2,56(9)
Bi2	2d	1/3	2/3	0,1598(2)	1	2,35(6)
Se1	2c	0	0	0,2535(6)	1	3,98(7)
Se2	2d	1/3	2/3	-0,0766(6)	1	3,98(7)
Se3	2d	1/3	2/3	0,4116(6)	1	3,98(7)

**Tabelle 15:** Verfeinerte Strukturparameter von  $AgBi_{0,95}Sb_{0,05}Se_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{iso} / \text{Å}^2$
Ag1	1a	0	0	0	1	2,60(8)
Bi1	1b	0	0	0,5	0,925	2,16(6)
Sb1	1b	0	0	0,5	0,075	2,16(6)
Ag2	2d	1/3	2/3	-0,3309(4)	1	2,60(8)
Bi2	2d	1/3	2/3	0,1603(2)	0,9625	2,16(6)
Sb2	2d	1/3	2/3	0,1603(2)	0,0375	2,16(6)
Se1	2c	0	0	0,2528(7)	1	4,56(7)
Se2	2d	1/3	2/3	-0,0766(7)	1	4,56(7)
Se3	2d	1/3	2/3	0,4118(8)	1	4,56(7)

## 6. Appendix

**Tabelle 16:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{AgBi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{Se}_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
<b>Ag1</b>	1a	0	0	0	1	2,18(9)
<b>Bi1</b>	1b	0	0	0,5	0,85	1,40(6)
<b>Sb1</b>	1b	0	0	0,5	0,15	1,40(6)
<b>Ag2</b>	2d	1/3	2/3	-0,3311(5)	1	2,18(9)
<b>Bi2</b>	2d	1/3	2/3	0,1607(3)	0,925	1,40(6)
<b>Sb2</b>	2d	1/3	2/3	0,1607(3)	0,075	1,40(6)
<b>Se1</b>	2c	0	0	0,2531(9)	1	4,15(8)
<b>Se2</b>	2d	1/3	2/3	-0,078(1)	1	4,15(8)
<b>Se3</b>	2d	1/3	2/3	0,413(1)	1	4,15(8)

**Tabelle 17:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{AgBi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Se}_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
<b>Ag1</b>	1a	0	0	0	1	2,60(9)
<b>Bi1</b>	1b	0	0	0,5	0,775	2,55(7)
<b>Sb1</b>	1b	0	0	0,5	0,225	2,55(7)
<b>Ag2</b>	2d	1/3	2/3	-0,333(8)	1	2,60(9)
<b>Bi2</b>	2d	1/3	2/3	0,166(4)	0,8875	2,55(7)
<b>Sb2</b>	2d	1/3	2/3	0,166(3)	0,1125	2,55(7)
<b>Se1</b>	2c	0	0	0,254(5)	1	4,53(8)
<b>Se2</b>	2d	1/3	2/3	-0,07(1)	1	4,53(8)
<b>Se3</b>	2d	1/3	2/3	0,41(1)	1	4,53(8)

## 6. Appendix

**Tabelle 18:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{AgBi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Se}_2$ .

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Ag1</b>	1a	0	0	0	1	2,7(9)
<b>Bi1</b>	1b	0	0	0,5	0,7	2,47(6)
<b>Sb1</b>	1b	0	0	0,5	0,3	2,47(6)
<b>Ag2</b>	2d	1/3	2/3	-0,3360(5)	1	2,7(9)
<b>Bi2</b>	2d	1/3	2/3	0,1720(3)	0,85	2,47(6)
<b>Sb2</b>	2d	1/3	2/3	0,1720(3)	0,15	2,47(6)
<b>Se1</b>	2c	0	0	0,2557(7)	1	5,03(7)
<b>Se2</b>	2d	1/3	2/3	-0,0795(9)	1	5,03(7)
<b>Se3</b>	2d	1/3	2/3	0,4115(1)	1	5,03(7)

**Tabelle 19:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{AgBi}_{0,775}\text{Sb}_{0,225}\text{Se}_2$ .

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Ag1</b>	1a	0	0	0	1	2,6(1)
<b>Bi1</b>	1b	0	0	0,5	0,6625	2,65(7)
<b>Sb1</b>	1b	0	0	0,5	0,3375	2,65(7)
<b>Ag2</b>	2d	1/3	2/3	-0,3354(8)	1	2,6(1)
<b>Bi2</b>	2d	1/3	2/3	0,1705(5)	0,83125	2,65(7)
<b>Sb2</b>	2d	1/3	2/3	0,1705(5)	0,16875	2,65(7)
<b>Se1</b>	2c	0	0	0,255(1)	1	5,21(8)
<b>Se2</b>	2d	1/3	2/3	-0,079(1)	1	5,21(8)
<b>Se3</b>	2d	1/3	2/3	0,412(1)	1	5,21(8)

## 6. Appendix

**Tabelle 20:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7467(5)	0,75	0,1710 (1)	1	0,28(6)
<b>Sb1</b>	4c	0,2248(2)	0,25	0,06440(9)	1	0,89(3)
<b>S1</b>	4c	0,6328(6)	0,25	0,0947(2)	1	0,10(6)
<b>S2</b>	4c	0,1322(7)	0,75	0,1750(2)	1	0,10(6)

**Tabelle 21:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_{1,8}\text{Se}_{0,2}$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7452(4)	0,75	0,1708(1)	1	0,03(5)
<b>Sb1</b>	4c	0,2259(1)	0,25	0,0635(8)	1	0,30(2)
<b>S1</b>	4c	0,6265(4)	0,25	0,0948(1)	0,905(2)	0,336(4)
<b>Se1</b>	4c	0,6265(4)	0,25	0,0948 (1)	0,095(2)	0,336(4)
<b>S2</b>	4c	0,1326(5)	0,75	0,1765(2)	0,807(2)	0,36(4)
<b>Se2</b>	4c	0,1326(5)	0,75	0,1765(2)	0,193(2)	0,336(4)

**Tabelle 22:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_{1,6}\text{Se}_{0,4}$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7437(5)	0,75	0,1708(1)	1	0,99(5)
<b>Sb1</b>	4c	0,2259(1)	0,25	0,06244(9)	1	0,25(2)
<b>S1</b>	4c	0,6295(4)	0,25	0,0928(1)	0,793(2)	0,53(4)
<b>Se1</b>	4c	0,6295(4)	0,25	0,0928(1)	0,207(2)	0,53(4)
<b>S2</b>	4c	0,1252(5)	0,75	0,1736(2)	0,790(2)	0,53(4)
<b>Se2</b>	4c	0,1252(5)	0,75	0,1736(2)	0,210(2)	0,53(4)

## 6. Appendix

**Tabelle 23:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ .

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7468(6)	0,75	0,1680(1)	1	0,49(9)
<b>Sb1</b>	4c	0,2257(1)	0,25	0,0634(1)	1	0,14(4)
<b>S1</b>	4c	0,6267(5)	0,25	0,0920(2)	0,630(3)	0,62(6)
<b>Se1</b>	4c	0,6267(5)	0,25	0,0920(2)	0,370(3)	0,62(6)
<b>S2</b>	4c	0,1285(6)	0,75	0,1776(2)	0,640(3)	0,62(6)
<b>Se2</b>	4c	0,1285(6)	0,75	0,1776(2)	0,360(3)	0,62(6)

**Tabelle 24:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$ .

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7404(4)	0,75	0,1701(1)	1	0,82(6)
<b>Sb1</b>	4c	0,2266(2)	0,25	0,06123(8)	1	0,52(2)
<b>S1</b>	4c	0,6254(3)	0,25	0,09454(1)	0,595(2)	0,72(8)
<b>Se1</b>	4c	0,6254(3)	0,25	0,0954(1)	0,447(2)	0,72(8)
<b>S2</b>	4c	0,1236(3)	0,75	0,1742(1)	0,617(2)	0,30(6)
<b>Se2</b>	4c	0,1236(3)	0,75	0,1742(1)	0,394(2)	0,30(6)

**Tabelle 25:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbSSe}$ .

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7413(4)	0,75	0,1686(1)	1	1,06(6)
<b>Sb1</b>	4c	0,2256(1)	0,25	0,06208(8)	1	0,40(2)
<b>S1</b>	4c	0,6296(3)	0,25	0,0960(1)	0,492(2)	0,17(5)
<b>Se1</b>	4c	0,6296(3)	0,25	0,0960(1)	0,508(2)	0,17(5)
<b>S2</b>	4c	0,1270(3)	0,75	0,1756(1)	0,413(2)	1,17(7)
<b>Se2</b>	4c	0,1270(3)	0,75	0,1756(1)	0,587(2)	1,17(7)

## 6. Appendix

**Tabelle 26:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7386(4)	0,75	0,1696(1)	1	1,33(7)
<b>Sb1</b>	4c	0,2265(2)	0,25	0,06050(8)	1	0,49(2)
<b>S1</b>	4c	0,6254(3)	0,25	0,0936(1)	0,379(2)	0,68(6)
<b>Se1</b>	4c	0,6254(3)	0,25	0,0936(1)	0,621(2)	0,68(6)
<b>S2</b>	4c	0,1264(3)	0,75	0,1752(1)	0,325 (2)	0,10(5)
<b>Se2</b>	4c	0,1264(3)	0,75	0,1752(1)	0,675(2)	0,10(5)

**Tabelle 27:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7384(5)	0,75	0,1662(1)	1	1,80(7)
<b>Sb1</b>	4c	0,2253(2)	0,25	0,06183(8)	1	0,65(3)
<b>S1</b>	4c	0,6250(4)	0,25	0,0957(1)	0,308(2)	2,16(8)
<b>Se1</b>	4c	0,6250(4)	0,25	0,0957(1)	0,692(2)	2,16(8)
<b>S2</b>	4c	0,1272(3)	0,75	0,1758(1)	0,219 (2)	0,25(5)
<b>Se2</b>	4c	0,1272(3)	0,75	0,1758(1)	0,781(2)	0,25(5)

**Tabelle 28:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7423(5)	0,75	0,1687(1)	1	1,34(7)
<b>Sb1</b>	4c	0,2276(2)	0,25	0,06117(8)	1	1,11(3)
<b>S1</b>	4c	0,6243(4)	0,25	0,0936(1)	0,136(2)	1,76(7)
<b>Se1</b>	4c	0,6243(4)	0,25	0,0936(1)	0,864(2)	1,76(7)
<b>S2</b>	4c	0,1272(3)	0,75	0,1748(1)	0,193(2)	0,23(5)
<b>Se2</b>	4c	0,1272(3)	0,75	0,1748(1)	0,807(2)	0,23(5)

## 6. Appendix

**Tabelle 29:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbS}_{0,2}\text{Se}_{1,8}$ .

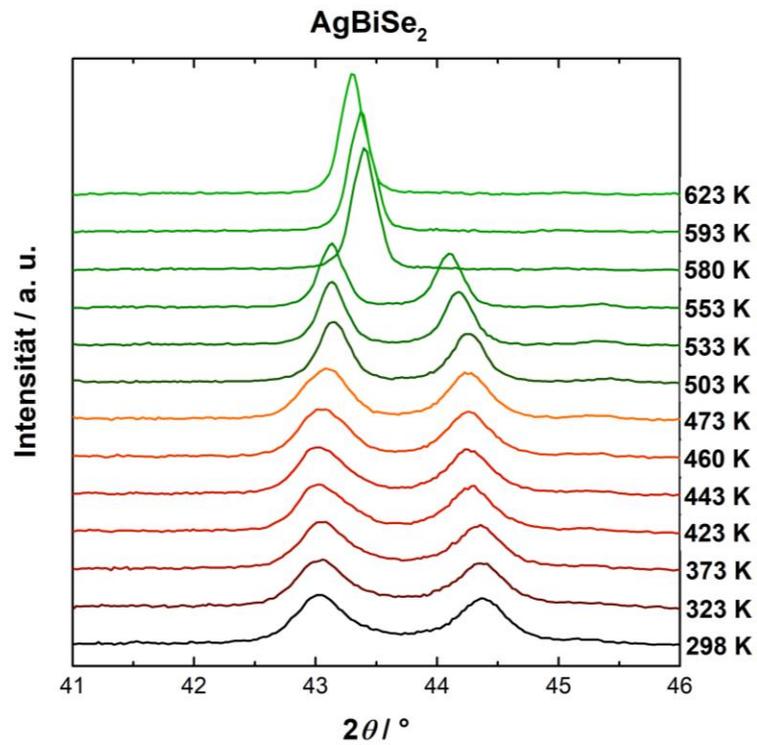
Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7437 (5)	0,75	0,1693(1)	1	1,32(7)
<b>Sb1</b>	4c	0,2256(2)	0,25	0,0611(1)	1	0,73(3)
<b>S1</b>	4c	0,6240(3)	0,25	0,0940(1)	0,136(2)	1,30(6)
<b>Se1</b>	4c	0,6240(3)	0,25	0,0940(1)	0,864(2)	1,30(7)
<b>S2</b>	4c	0,1289(3)	0,75	0,1751(1)	0,193(2)	0,19(5)
<b>Se2</b>	4c	0,1289(3)	0,75	0,1751(1)	0,807(2)	0,19(5)

**Tabelle 30:** Verfeinerte Strukturparameter von  $\text{CuSbSe}_2$ .

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	Besetzung	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
<b>Cu1</b>	4c	0,7432(4)	0,75	0,1699(1)	1	1,02(7)
<b>Sb1</b>	4c	0,2245(2)	0,25	0,06105(9)	1	0,61(3)
<b>Se1</b>	4c	0,6264(3)	0,25	0,0942(1)	1	0,44(5)
<b>S2</b>	4c	0,1260(3)	0,75	0,1746(1)	1	0,20(5)

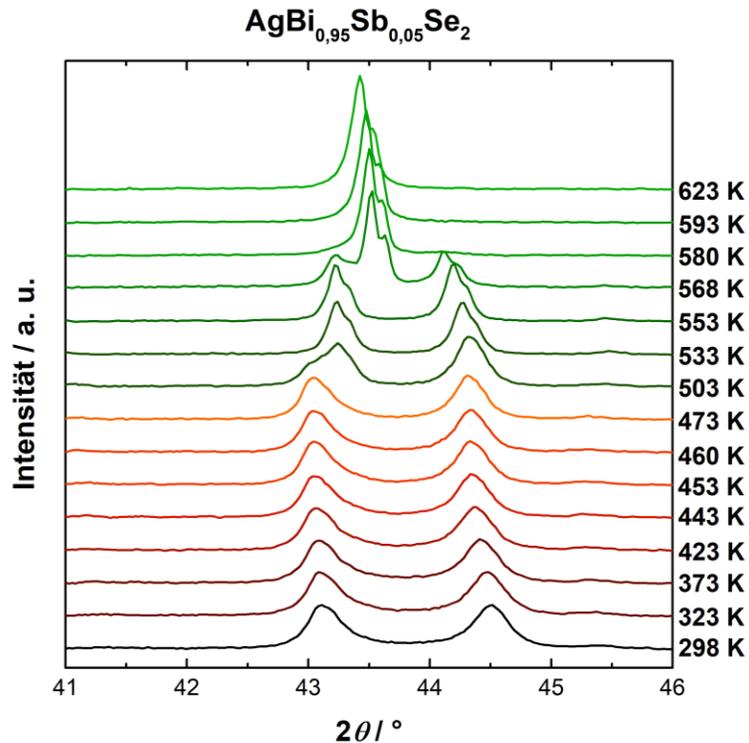
## 6. Appendix

### 6.6 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme

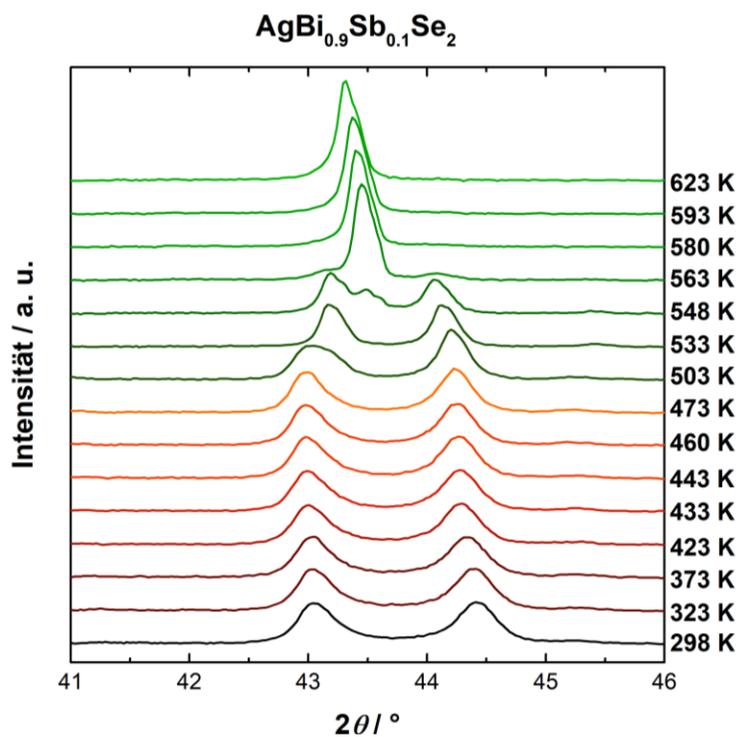


**Abbildung 60:** Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der AgBiSe<sub>2</sub>-Probe im Bereich von 298 K – 623 K.

## 6. Appendix

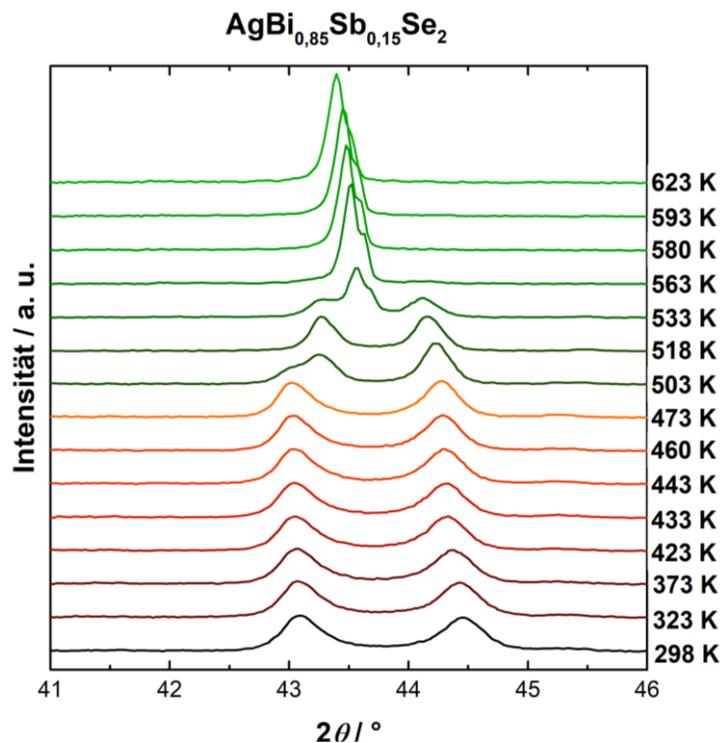


**Abbildung 61:** Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der  $\text{AgBi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K.

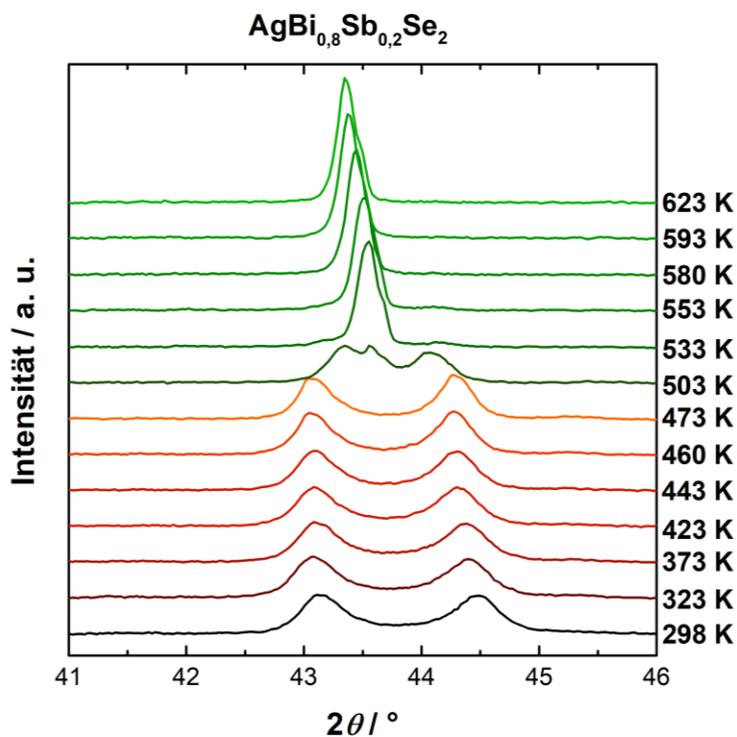


**Abbildung 62:** Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der  $\text{AgBi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K.

## 6. Appendix

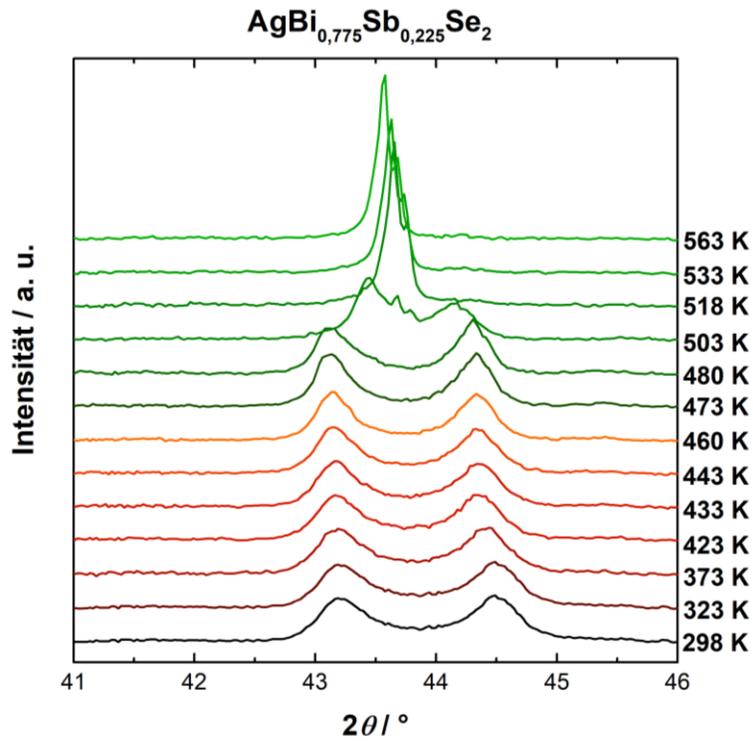


**Abbildung 63:** Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der  $\text{AgBi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K.



**Abbildung 64:** Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der  $\text{AgBi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 623 K.

## 6. Appendix



**Abbildung 65:** Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der  $\text{AgBi}_{0,775}\text{Sb}_{0,225}\text{Se}_2$ -Probe im Bereich von 298 K – 563 K.

## 7. Literaturverzeichnis

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Taylor & Francis Inc, Boca Raton, **1995**.
- [2] C. Xiao, *Synthesis and Optimization of Chalcogenides Quantum Dots Thermoelectric Materials*, Springer, **2016**.
- [3] A. F. May, *High-Temperature Transport in Lanthanum Telluride and Other Modern Thermoelectric Materials*, **2010**.
- [4] G. E. W. Bauer, E. Saitoh, B. J. Van Wees, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 391–399.
- [5] G. A. Slack, in *Handb. Thermoelectr.* (Ed.: D.M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, **1995**, p. 407.
- [6] H. J. Goldsmid, *Introduction To Thermoelectricity*, Springer, **2011**.
- [7] W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek, W. Tremel, *Chemie Unserer Zeit* **2011**, *45*, 188–200.
- [8] G. J. Snyder, *Int. Conf. Thermoelectr. ICT, Proc.* **2008**, 424–426.
- [9] G. J. Snyder, in *Thermoelectr. Handb. Macro to Nano*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [10] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7837–7846.
- [11] A. F. May, E. Flage-larsen, G. J. Snyder, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 1–11.
- [12] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 1–5.
- [13] Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 241–249.
- [14] B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M.

## 7. Literaturverzeichnis

- Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2077–2082.
- [15] 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*, 414–418.
- [16] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4670–4674.
- [17] L. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, *Science* **2016**, *141*, 6269.
- [18] S. H. Yang, T. J. Zhu, T. Sun, J. He, S. N. Zhang, X. B. Zhao, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 11–16.
- [19] T. Caillat, J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, *J. Phys Chem. Solids* **1997**, *58*, 1119.
- [20] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 1–11.
- [21] L. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, *Science* **2016**, *351*, 141–144.
- [22] M. Cutler, J. F. Leavy, R. L. Fitzpatrick, *Phys. Rev.* **1964**, *133*, DOI 10.1103/PhysRev.133.A1143.
- [23] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105–114.
- [24] Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6125–6135.
- [25] Y. Pei, A. D. Lalonde, H. Wang, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7963–7969.
- [26] W. G. Zeier, A. Zevalkink, Z. M. Gibbs, G. Hautier, M. G. Kanatzidis, G. J. Snyder, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 6826–6841.
- [27] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, De Gruyter, München, **2012**.
- [28] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press, **1964**.

## 7. Literaturverzeichnis

- [29] A. F. May, G. J. Snyder, in *Thermoelectr. Handb. Thermoelectr. Its Energy Harvest.* (Ed.: D.M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, **2012**.
- [30] H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G. J. Snyder, *APL Mater.* **2015**, 3, 1–6.
- [31] S. Elliot, *The Physics and Chemistry of Solids*, Wiley, **1998**.
- [32] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik Band 2*, **2017**.
- [33] T. M. Tritt, *Thermal Conductivity Theory, Properties, and Application*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, **2017**.
- [34] T. Zhu, Y. Liu, F. Chenguang, J. P. Heremans, J. G. Snyder, X. Zhao, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605884.
- [35] H. J. Goldsmid, *Applications of Thermoelectricity*, Methuen, **1960**.
- [36] H. J. Nolas, George S. and Sharp, Jeffrey and Goldsmid, *Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, Berlin, **2001**.
- [37] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano*, Taylor & Francis, **2006**.
- [38] E. F. Steigmeier, B. Abeles, *Phys. Rev.* **1964**, 136, A1149.
- [39] E. S. Toberer, A. Zevalkink, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15843–15852.
- [40] G. Jiang, J. He, T. Zhu, C. Fu, X. Liu, L. Hu, X. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 3776–3781.
- [41] L. Hu, T. Zhu, X. Liu, X. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 5211–5218.
- [42] H. Wang, A. D. Lalonde, Y. Pei, G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 1586–1596.
- [43] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 624–634.
- [44] J. Callaway, H. C. Baeyer, *Phys. Rev.* **1960**, 126, 1149–1154.

## 7. Literaturverzeichnis

- [45] T. Soma, *Solid State Commun.* **1980**, *34*, 927–932.
- [46] P. G. Klemens, *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* **1958**, *7*, 1–98.
- [47] P. G. Klemens, *Proc. Phys. Soc.* **1955**, *68*, 1113–1128.
- [48] J. Callaway, *Phys. Rev.* **1959**, *113*, 1046–1051.
- [49] G. Alekseeva, B. Efimova, L. M. Ostrovsk, O. S. Serebrya, M. Tsypin, *Sov. Phys. Semicond.* **1971**, *4*, 1122.
- [50] J. Yang, G. P. Meisner, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1140–1142.
- [51] H. Wang, J. Wang, X. Cao, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3169.
- [52] W. G. Zeier, A. Zevalkink, Z. M. Gibbs, G. Hautier, M. G. Kanatzidis, G. J. Snyder, *Angew. Chemie* **2016**, *128*, 6938–6954.
- [53] W. G. Zeier, Y. Pei, G. Pomrehn, T. Day, N. A. Heinz, C. P. Heinrich, G. J. Snyder, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 726–732.
- [54] C. P. Heinrich, T. W. Day, W. G. Zeier, G. J. Snyder, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 442–448.
- [55] S. Q. Bai, Y. Z. Pei, L. D. Chen, W. Q. Zhang, X. Y. Zhao, J. Yang, *Acta Mater.* **2009**, *57*, 3135–3139.
- [56] Y. Qiu, L. Xi, X. Shi, P. Qiu, W. Zhang, L. Chen, J. R. Salvador, J. Y. Cho, J. Yang, Y. C. Chien, S. W. Chen, Y. Tang, G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3194–3203.
- [57] C. Fu, T. Zhu, Y. Pei, H. Xie, H. Wang, G. J. Snyder, Y. Liu, Y. Liu, X. Zhao, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, DOI 10.1002/aenm.201400600.
- [58] Z. Chen, B. Ge, W. Li, S. Lin, J. Shen, Y. Chang, R. Hanus, G. J. Snyder, Y. Pei, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–8.
- [59] H. Gao, T. Zhu, X. Liu, L. Chen, X. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5933–5937.

## 7. Literaturverzeichnis

- [60] J. Horák, Z. Starý, P. Lošťák, J. Pancíř, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 191–198.
- [61] J. Horák, Z. Stary, P. Lošťák, J. Pancíř, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51*, 1353–1360.
- [62] H. Gao, T. Zhu, X. Liu, L. Chen, X. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5933–5937.
- [63] T. J. Zhu, L. P. Hu, X. B. Zhao, J. He, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1–16.
- [64] H. Wang, Y. Pei, A. D. Lalonde, J. G. Snyder, in *Thermoelectr. Nanomater.*, Springer, Berlin, **2013**, pp. 3–32.
- [65] A. D. Lalonde, Y. Pei, H. Wang, G. Jeffrey Snyder, *Mater. Today* **2011**, *14*, 526–532.
- [66] L. P. Hu, T. J. Zhu, Y. G. Wang, H. H. Xie, Z. J. Xu, X. B. Zhao, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, 1–8.
- [67] M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2225–2230.
- [68] B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2077–2082.
- [69] N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover, New York, **1958**.
- [70] Y. Pei, A. Lalonde, S. Iwanaga, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2085–2089.
- [71] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 624–634.
- [72] F. J. Disalvo, *Science* **1999**, *285*, 703–706.
- [73] Y. Pei, X. Shi, A. Lalonde, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, *Nature* **2011**, *473*, 66–69.
- [74] J. Yang, P. Qiu, R. Liu, L. Xi, S. Zheng, W. Zhang, L. Chen, D. J. Singh, J. Yang,

## 7. Literaturverzeichnis

- Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 20–24.
- [75] Y. Tang, Z. M. Gibbs, L. A. Agapito, G. Li, H. S. Kim, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, G. J. Snyder, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1223–1228.
- [76] M. Y. Au-Yang, M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **1969**, *178*, 1358–1364.
- [77] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2880–2888.
- [78] M. S. Lee, F. P. Poudeu, S. D. Mahanti, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 1–11.
- [79] J. Zhang, L. Song, A. Mamakhel, M. R. V. Jørgensen, B. B. Iversen, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5371–5383.
- [80] H. Sitter, K. Lischka, H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 680–687.
- [81] R. S. Allgaier, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 2185–2189.
- [82] Y. I. Ravich, B. A. Efimova, Smirnov Igor A, *Semiconducting Lead Chalcogenides*, Plenum Press, New York, **1970**.
- [83] A. A. Andreev, V. N. Radionov, *Sov. Phys. Semicond.* **1967**, *1*, 145.
- [84] V. I. Kaidanov, R. B. Melnik, I. A. Cherrik, A. A. Kosulina, *Sov. Phys. Semicond.* **1969**, *2*, 1474.
- [85] A. A. Andreev, *J. Phys. Colloq.* **1968**, *29*, 50–61.
- [86] Y. Pei, X. Shi, A. Lalonde, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, *Nature* **2011**, *473*, 66–69.
- [87] L. Xi, J. Yang, L. Wu, J. Yang, W. Zhang, *J. Mater.* **2016**, *2*, 114–130.
- [88] Y. Pei, H. Wang, Z. M. Gibbs, A. D. LaLonde, J. G. Snyder, *NPG Asia Mater.* **2012**, *4*, 1–6.

## 7. Literaturverzeichnis

- [89] Y. Pei, A. D. Lalonde, N. A. Heinz, X. Shi, S. Iwanaga, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5674–5678.
- [90] Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, G. J. Snyder, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 670–675.
- [91] G. Tan, F. Shi, S. Hao, L. D. Zhao, H. Chi, X. Zhang, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–9.
- [92] J. Zhang, R. Liu, N. Cheng, Y. Zhang, J. Yang, C. Uher, X. Shi, L. Chen, W. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3848–3853.
- [93] W. G. Zeier, H. Zhu, Z. M. Gibbs, G. Ceder, W. Tremel, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 10189–10194.
- [94] J. Zhang, L. Song, G. K. H. Madsen, K. F. F. Fischer, W. Zhang, X. Shi, B. B. Iversen, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–7.
- [95] T. Yi, C. A. Cox, E. S. Toberer, G. J. Snyder, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 935–941.
- [96] E. S. Toberer, C. A. Cox, S. R. Brown, T. Ikeda, A. F. May, S. M. Kauzlarich, G. Jeffrey Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2795–2800.
- [97] O. Delaire, J. Ma, K. Marty, A. F. May, M. A. McGuire, M. H. Du, D. J. Singh, A. Podlesnyak, G. Ehlers, M. D. Lumsden, B. C. Sales, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 614–619.
- [98] D. T. Morelli, V. Jovovic, J. P. Heremans, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 035901.
- [99] M. D. Nielsen, V. Ozolins, J. P. Heremans, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 570–578.
- [100] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2014**, *508*, 373–377.
- [101] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang, C. Uher, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3551–3554.

## 7. Literaturverzeichnis

- [102] F. Böcher, S. P. Culver, J. Peilstöcker, K. S. Weldert, W. G. Zeier, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 3906–3914.
- [103] Z. M. Gibbs, H. Kim, H. Wang, R. L. White, F. Drymiotis, M. Kaviani, J. G. Snyder, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *262109*, 1–5.
- [104] J. Yang, G. P. Meisner, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1140–1142.
- [105] A. F. Ioffe, *Phys. Today* **1959**, *12*, 42.
- [106] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2008**, *320*, 634–638.
- [107] W. Xie, J. He, H. J. Kang, X. Tang, S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J. R. D. Copley, C. M. Brown, Q. Zhang, T. M. Tritt, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3283–3289.
- [108] S. Il 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*, 109–114.
- [109] W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, T. Tritt, *Nanomaterials* **2012**, *2*, 379–412.
- [110] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1–13.
- [111] S. Chen, Z. Ren, *Mater. Today* **2013**, *16*, 387–395.
- [112] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5147–5162.
- [113] L. D. Zhao, H. J. Wu, S. Q. Hao, C. I. Wu, X. Y. Zhou, K. Biswas, J. Q. He, T. P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3346–3355.
- [114] Y. He, P. Lu, X. Shi, F. Xu, T. Zhang, G. J. Snyder, C. Uher, L. Chen, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3639–3644.

## 7. Literaturverzeichnis

- [115] J. He, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, *Mater. Today* **2013**, *16*, 166–176.
- [116] L. D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 251–268.
- [117] 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*, 109–114.
- [118] B. Liao, A. A. Maznev, K. A. Nelson, G. Chen, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–7.
- [119] B. Liao, B. Qiu, J. Zhou, S. Huberman, K. Esfarjani, G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 1–6.
- [120] T. Zhu, G. Yu, J. Xu, H. Wu, C. Fu, X. Liu, J. He, X. Zhao, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1–6.
- [121] S. Hébert, W. Kobayashi, H. Muguerra, Y. Bréard, N. Raghavendra, F. Gascoin, E. Guilmeau, A. Maignan, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2013**, *210*, 69–81.
- [122] G. A. Wieggers, *Prog. SolidSt. Chem.* **1996**, *24*, 1–139.
- [123] C. Wan, Y. Kodama, M. Kondo, R. Sasai, X. Qian, X. Gu, K. Koga, K. Yabuki, R. Yang, K. Koumoto, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6302–6308.
- [124] C. Wan, Y. Wang, N. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki, K. Koumoto, *J. Electron. Mater.* **2011**, *40*, 1271–1280.
- [125] S. Hébert, W. Kobayashi, H. Muguerra, Y. Bréard, N. Raghavendra, F. Gascoin, E. Guilmeau, A. Maignan, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2013**, *210*, 69–81.
- [126] F. Pawula, R. Daou, S. Hébert, O. Lebedev, A. Maignan, A. Subedi, Y. Kakefuda, N. Kawamoto, T. Baba, T. Mori, *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, 1–7.
- [127] M. Ohta, S. Satoh, T. Kuzuya, S. Hirai, M. Kunii, A. Yamamoto, *Acta Mater.* **2012**, *60*, 7232–7240.
- [128] M. Beaumale, T. Barbier, Y. Bréard, G. Guelou, A. V. Powell, P. Vaqueiro, E.

## 7. Literaturverzeichnis

- Guilmeau, *Acta Mater.* **2014**, 78, 86–92.
- [129] E. Guilmeau, Y. Bréard, A. Maignan, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 2013–2016.
- [130] P. Jood, M. Ohta, *Materials (Basel)*. **2015**, 8, 1124–1149.
- [131] T. Barbier, O. I. Lebedev, V. Roddatis, Y. Bréard, A. Maignan, E. Guilmeau, *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 7887–7895.
- [132] E. Guilmeau, T. Barbier, A. Maignan, D. Chateigner, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 111, 1–4.
- [133] T. Barbier, O. I. Lebedev, V. Roddatis, Y. Bréard, A. Maignan, E. Guilmeau, *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 7887–7895.
- [134] E. Guilmeau, Y. Bréard, A. Maignan, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 2013–2016.
- [135] M. Inoue, H. P. Hughes, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **1989**, 38, 565–604.
- [136] D. Li, X. Y. Qin, J. Zhang, H. J. Li, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **2006**, 348, 379–385.
- [137] D. Li, X. Y. Qin, J. Liu, H. S. Yang, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **2004**, 328, 493–499.
- [138] C. Julien, I. Samaras, O. Gorochov, A. M. Ghorayeb, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13390–13395.
- [139] E. Guilmeau, T. Barbier, A. Maignan, D. Chateigner, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 111, 1–4.
- [140] M. Ohta, S. Satoh, T. Kuzuya, S. Hirai, M. Kunii, A. Yamamoto, *Acta Mater.* **2012**, 60, 7232–7240.
- [141] M. Beaumale, T. Barbier, Y. Bréard, G. Guelou, A. V. Powell, P. Vaqueiro, E. Guilmeau, *Acta Mater.* **2014**, 78, 86–92.
- [142] C. A. Kukkonen, W. J. Kaiser, E. M. Logothetis, B. J. Blumenstock, P. A.

## 7. Literaturverzeichnis

- Schroeder, S. P. Faile, R. Colella, J. Gambold, *Phys. Rev. B* **1981**, 24, 1691–1709.
- [143] J. Zhang, X. Y. Qin, H. X. Xin, D. Li, C. J. Song, *J. Electron. Mater.* **2011**, 40, 980–986.
- [144] J. Zhang, X. Y. Qin, D. Li, H. X. Xin, L. Pan, K. X. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2009**, 479, 816–820.
- [145] X. Y. Qin, J. Zhang, D. Li, H. Z. Dong, L. Wang, *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 1–7.
- [146] A. H. Thompson, K. R. Pisharody, R. F. Koehler, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, 29, 163–166.
- [147] J. A. Benda, *Phys. Rev. B* **1974**, 10, 1409–1420.
- [148] F. J. Di Salvo, J. A. Wilson, B. G. Bagley, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 2220–2235.
- [149] Y. Tison, H. Martinez, I. Baraille, M. Loudet, D. Gonbeau, *Surf. Sci.* **2004**, 563, 83–98.
- [150] M. Shimakawa, H. Maki, H. Nishihara, K. Hayashi, *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32, 689–699.
- [151] J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, M. Eibschutz, D. W. Murphy, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 6397–6406.
- [152] D. T. Hodul, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1986**, 62, 328–334.
- [153] G. Guélou, P. Vaqueiro, J. Prado-Gonjal, T. Barbier, S. Hébert, E. Guilmeau, W. Kockelmann, A. V. Powell, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 1871–1880.
- [154] F. Gascoin, N. Raghavendra, E. Guilmeau, Y. Bréard, *J. Alloys Compd.* **2012**, 521, 121–125.
- [155] C. Bourgès, T. Barbier, G. Guélou, P. Vaqueiro, A. V. Powell, O. I. Lebedev, N.

## 7. Literaturverzeichnis

- Barrier, Y. Kinemuchi, E. Guilmeau, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, 36, 1183–1189.
- [156] Y. E. Putri, C. Wan, F. Dang, T. Mori, Y. Ozawa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, K. Koumoto, *J. Electron. Mater.* **2014**, 43, 1870–1874.
- [157] C. Wan, Y. Wang, N. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki, K. Koumoto, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, 11, 1–7.
- [158] S. R. Bauers, D. R. Merrill, D. B. Moore, D. C. Johnson, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 10451–10458.
- [159] D. R. Merrill, D. B. Moore, S. R. Bauers, M. Falmbigl, D. C. Johnson, *Materials (Basel)*. **2015**, 8, 2000–2029.
- [160] Y. Wang, L. Pan, C. Li, R. Tian, R. Huang, X. Hu, C. Chen, N. Bao, K. Koumoto, C. Lu, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 9345–9353.
- [161] M. D. Nielsen, V. Ozolins, J. P. Heremans, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 570–578.
- [162] U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, H. C. Kandpal, R. Seshadri, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, 67, 10.
- [163] S. V. Barabash, V. Ozolins, C. Wolverton, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 1–4.
- [164] E. Rathore, R. Juneja, S. P. Culver, N. Minafra, A. K. Singh, W. G. Zeier, K. Biswas, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 2106–2113.
- [165] J. H. Wernick, S. Geller, K. E. Benson, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, 7, 240–248.
- [166] L. Pan, D. Bérardan, N. Dragoë, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4914–4917.
- [167] S. N. Guin, V. Srihari, K. Biswas, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 648–655.
- [168] T. Nilges, S. Lange, M. Bawohl, J. M. Deckwart, M. Janssen, H. D. Wiemhöfer, R. Decourt, B. Chevalier, J. Vannahme, H. Eckert, R. Wehrich, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 101–108.
- [169] S. N. Guin, V. Srihari, K. Biswas, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 648–655.

## 7. Literaturverzeichnis

- [170] C. Xiao, X. Qin, J. Zhang, R. An, J. Xu, K. Li, B. Cao, J. Yang, B. Ye, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18460–18466.
- [171] C. Xiao, J. Xu, B. Cao, K. Li, M. Kong, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7971–7977.
- [172] C. Xiao, X. Qin, J. Zhang, R. An, J. Xu, K. Li, B. Cao, J. Yang, B. Ye, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18460–18466.
- [173] Y. Goto, A. Nishida, H. Nishiate, M. Murata, C. H. Lee, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi, *Dalt. Trans.* **2018**, 2575–2580.
- [174] K. Sudo, Y. Goto, R. Sogabe, K. Hoshi, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7628–7633.
- [175] Y. Guan, Y. Huang, D. Wu, D. Feng, M. He, J. He, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 1–4.
- [176] D. Zhang, J. Yang, Q. Jiang, L. Fu, Y. Xiao, Y. Luo, Z. Zhou, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4188–4193.
- [177] B. Du, R. Zhang, K. Chen, A. Mahajan, M. J. Reece, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3249–3259.
- [178] K. Takei, T. Maeda, T. Wada, *Thin Solid Films* **2015**, *582*, 263–268.
- [179] V. K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, N. E. Christensen, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 1–8.
- [180] N. M. Alsaleh, N. Singh, U. Schwingenschlögl, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 1–6.
- [181] H. Salehi, P. Amiri, R. Z. Hasanabad, *Islam. Azad Univ. J. Optoelectron. Nanostructures Spring* **2018**, *3*.
- [182] T. Wada, T. Maeda, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2017**, *14*, 1–5.

## 7. Literaturverzeichnis

- [183] B. V Korzun, V. R. Sobol, M. Rusu, R. M. Savizky, A. A. Fadzeyeva, I. I. Maroz, A. N. Gavrilenko, V. L. Matukhin, M. Ch Lux-Steiner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* **2017**, 1735, 1–6.
- [184] D. Zhang, J. Yang, Q. Jiang, L. Fu, Y. Xiao, Y. Luo, Z. Zhou, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 4188–4193.
- [185] A. A. Coelho, *Coelho Software, Brisbane, Aust.* **2007**.
- [186] L.-D. Zhao, J. He, D. Berardan, Y. Lin, J.-F. Li, C.-W. Nan, N. Dragoe, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2900–2924.
- [187] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, 24, 909–917.
- [188] A. Zevalkink, E. S. Toberer, W. G. Zeier, E. Flage-Larsen, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 510–518.
- [189] May A. F., G. J. Snyder, *Thermoelectrics Handbook: Thermoelectrics and Its Energy Harvesting*, CRC Press, Boca Raton, **2012**.
- [190] J. De Boor, C. Stiewe, P. Ziolkowski, T. Dasgupta, G. Karpinski, E. Lenz, F. Edler, E. Mueller, *J. Electron. Mater.* **2013**, 42, 1711–1718.
- [191] R. F. Frindt, A. Scholz, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, 15, 1703–1716.
- [192] P. C. Sherrell, K. Sharda, C. Grotta, J. Ranalli, M. S. Sokolikova, F. M. Pesci, P. Palczynski, V. L. Bemmer, C. Mattevi, *ACS Omega* **2018**, 3, 8655–8662.
- [193] K. Dolui, S. Sanvito, *EPL* **2016**, 115, 1–7.
- [194] C. Lin, X. Zhu, J. Feng, C. Wu, S. Hu, J. Peng, Y. Guo, L. Peng, J. Zhao, J. Huang, J. Yang, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5144–5151.
- [195] A. L. Let, D. E. Mainwaring, C. Rix, P. Murugaraj, *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, 354, 1801–1807.
- [196] P. C. Klipstein, A. G. Bagnall, W. Y. Liang, E. A. Marseglia, R. H. Friend, *J. Phys.*

## 7. Literaturverzeichnis

- C Solid State Phys.* **1981**, *14*, 4067–4081.
- [197] E. Guilmeau, A. Maignan, C. Wan, K. Koumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 24541–24555.
- [198] T. Sever, M. Maček Kržmanc, S. Bernik, D. Suvorov, B. Jančar, *Mater. Des.* **2017**, *114*, 642–651.
- [199] D. M. Rowe, G. Min, *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14*, 617–619.
- [200] T. Bernges, J. Peilstöcker, M. Dutta, S. Ohno, S. P. Culver, K. Biswas, W. G. Zeier, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9236–9245.
- [201] M. Zou, Q. Liu, C.-F. Wu, T.-R. Wei, Q. Tan, J.-F. Li, F. Chen, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 7055–7061.
- [202] G. Tan, L. D. Zhao, F. 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*, 7006–7017.
- [203] W. G. Zeier, S. Anand, L. Huang, R. He, H. Zhang, Z. Ren, C. Wolverton, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1210–1217.
- [204] T. W. Day, K. S. Weldert, W. G. Zeier, B.-R. Chen, S. L. Moffitt, U. Weis, K. P. Jochum, M. Panthöfer, M. J. Bedzyk, G. J. Snyder, W. Tremel, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7018–7027.
- [205] G. S. Pomrehn, A. Zevalkink, W. G. Zeier, A. van de Walle, G. J. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3422–3426.
- [206] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *10*, 751–767.
- [207] B. Du, K. Chen, H. Yan, M. J. Reece, *Scr. Mater.* **2016**, *111*, 49–53.
- [208] J. W. Miller, J. R. Craig, *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 227–234.
- [209] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Wang, W. Lai, Y. Xia, V. Ozolins, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1781–1786.

## 7. Literaturverzeichnis

- [210] W. Lai, Y. Wang, D. T. Morelli, X. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3648–3657.
- [211] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, H. Chi, X. Zhou, C. Uher, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 342–348.
- [212] X. Lu, D. T. Morelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5762.
- [213] X. Lu, D. T. Morelli, *MRS Commun.* **2013**, *3*, 129–133.
- [214] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano, *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 8–11.
- [215] K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto, M. Koyano, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 3–8.
- [216] J. Heo, G. Laurita, S. Muir, M. A. Subramanian, D. A. Keszler, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2047–2051.
- [217] T. Barbier, P. Lemoine, S. Gascoin, O. I. Lebedev, A. Kaltzoglou, P. Vaqueiro, A. V. Powell, R. I. Smith, E. Guilmeau, *J. Alloys Compd.* **2015**, *634*, 253–262.
- [218] B. J. Wuensch, *Zeitschrift für Krist.* **1964**, *453*, 437–453.
- [219] A. Pfitzner, M. Evain, V. Petricek, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, *53*, 337–345.
- [220] E. J. Skoug, D. T. Morelli, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 1–5.
- [221] R. Chetty, P. K. D. S., G. Rogl, P. Rogl, E. Bauer, H. Michor, S. Suwas, S. Puchegger, G. Giester, R. C. Mallik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1716–1727.
- [222] Y. Kosaka, K. Suekuni, K. Hashikuni, Y. Bouyrie, M. Ohta, T. Takabatake, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 8874–8879.
- [223] D. S. Prem Kumar, R. Chetty, P. Rogl, G. Rogl, E. Bauer, P. Malar, R. C. Mallik, *Intermetallics* **2016**, *78*, 21–29.
- [224] D. S. Prem Kumar, R. Chetty, O. E. Femi, K. Chattopadhyay, P. Malar, R. C.

## 7. Literaturverzeichnis

- Mallik, *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 2616–2622.
- [225] Y. Bouyrie, C. Candolfi, V. Ohorodniichuk, B. Malaman, A. Dauscher, J. Tobola, B. Lenoir, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10476–10487.
- [226] X. Lu, D. Morelli, *J. Electron. Mater.* **2014**, *43*, 1983–1987.
- [227] Y. Zhang, V. Ozoliniņš, D. Morelli, C. Wolverton, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3427–3435.
- [228] K. Suekuni, T. Takabatake, *APL Mater.* **2016**, *4*, 1–11.
- [229] P. Levinsky, J. B. Vaney, C. Candolfi, A. Dauscher, B. Lenoir, J. Hejtmanek, *J. Elec. Mater.* **2016**, *45*, 1351–1357.
- [230] S. Parajuli, P. Chhetri, W. Stephenson, M. A. Alpuche-Aviles, *ECS Trans.* **2014**, *58*, 53–61.
- [231] R. Chetty, A. Bali, M. H. Naik, G. Rogl, P. Rogl, M. Jain, S. Suwas, R. C. Mallik, *Acta Mater.* **2015**, *100*, 266–274.
- [232] X. Lu, D. T. Morelli, *Mater. Asp. Thermoelectr.* **2016**, 473–488.

## 7. Literaturverzeichnis

## 8. Selbstständigkeitserklärung

### 8. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Arbeit 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 Arbeit erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der ‚Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis‘ niedergelegt sind, eingehalten. Gemäß § 25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Arbeit mittels Anti-Plagiatssoftware.

---

Datum

---

Unterschrift