

**Synthese und Charakterisierung nanoskaliger
Thermoelektrika der LAST
(Lead-Antimony-Silver-Tellurium) – Familie und
verwandter Verbindungen**

*Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)*

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Denis Petri
aus Groß-Gerau

2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen 2007 und 2012 am Institut für Chemie und Biochemie – Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. Sabine Schlecht angefertigt.

1. Gutachterin: Prof. Dr. Sabine Schlecht
2. Gutachterin: Prof. Dr. Nora Graf

Datum der Disputation: 10. September 2012

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Stand der Forschung	11
2.1. Physikalische Grundlagen	11
2.1.1. Thermoelektrische Effekte	11
2.1.2. Ansätze zur Reduktion der Gitterwärmeleitfähigkeit	16
2.1.3. Transportphänomene in nanoskalig strukturierten Volumenmaterialien	18
2.2. Materialsysteme	22
2.2.1. LAST-Kompositmaterialien und ihre Derivate	22
2.2.2. Weitere Materialsysteme	24
3. Materialien und Methoden	27
3.1. Synthese und Probenvorbereitung	27
3.1.1. Metallorganische Syntheseroute	27
3.1.2. Schmelzsynthese	28
3.1.3. <i>Co-Ballmilling</i> und Kurzzeittempern (KZT)	29
3.1.4. Kompaktierungsverfahren	30
3.2. Mess- und Analyseverfahren	33
3.2.1. Elektronenmikroskopie	33
3.2.2. Kalorimetrische Messungen	33
3.2.3. Transportmessungen	33
3.2.4. Pulverdiffraktometrie und Partikelgrößenbestimmung	37
4. Ergebnisse und Diskussion	41
4.1. Allgemeine Aspekte des <i>Co-Ballmilling</i>	42
4.2. Das System $(\text{PbTe})_m(\text{AgSbTe}_2)$ - LAST-m	47
4.2.1. Röntgenographische Untersuchungen	47

4.2.2.	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	48
4.2.3.	Thermospannung und elektrische Leitfähigkeit	53
4.2.4.	Wärmetransport	56
4.2.5.	Thermoelektrischer Leistungsfaktor und Gütezahl	58
4.3.	Das System $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{10}(\text{AgSbTe}_2)$ - LASTT-10-0.5	62
4.3.1.	Röntgenographische Untersuchungen	62
4.3.2.	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	62
4.3.3.	Seebeckmessungen	62
4.4.	Das System $(\text{PbTe})_m(\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}_2)$ - LABST-m-x	65
4.4.1.	Einordnung der Minoritätskomponente	65
4.4.2.	Röntgenographische Untersuchungen	67
4.4.3.	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	67
4.4.4.	Thermospannung, elektrische Leitfähigkeit und Leistungsfaktor	72
4.5.	Dotierte LAST-m - LAST-m:X	77
4.5.1.	Einordnung der dotierten Bleitelluride	78
4.5.2.	Röntgenographische Untersuchung der dotierten LAST-m	78
4.5.3.	LAST-m:Ru und LAST-m:Y	78
4.5.4.	LAST-m:Ni und LAST-m:O	85
4.5.5.	Seebeckmessungen an weiteren LAST-m:X	88
4.6.	Alternative Kompaktierungsmethoden	91
4.6.1.	Röntgenographische Untersuchungen	91
4.6.2.	Thermospannung	93
4.6.3.	Wärmetransport	97
4.7.	Das System $\text{Pb} - (\text{Sb}/\text{Bi}) - \text{Te}$	100
4.7.1.	Einordnung der über die metallorganische Route dargestellten binären Telluride	100
4.7.2.	Röntgenographische Untersuchungen	101
4.7.3.	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	102
4.7.4.	Seebeck- und Leitfähigkeitsmessungen	105
4.7.5.	Thermoelektrischer Leistungsfaktor	110
4.8.	Zusammenfassende Diskussion	111
4.8.1.	Röntgenographische Befunde	111
4.8.2.	Morphologische Befunde und Elementaranalyse	113
4.8.3.	Transporteigenschaften	115
4.8.4.	Fazit	119

5. Zusammenfassung	123
6. Summary	125
Literaturverzeichnis	127
A. Verwendete Abkürzungen	135
B. Pulverdiffraktogramme	139
B.1. Eduktsynthesen	139
B.1.1. Majoritätskomponente - Schmelze	139
B.1.2. Minoritätskomponente - Schmelze	146
B.1.3. Metallorganische Syntheseroute	151
B.2. Produkte	152
B.2.1. LAST-m	152
B.2.2. LASTT-10-0.5	155
B.2.3. LABST-m-x	156
B.2.4. LAST-m:X	159
B.2.5. Kurzzeitsintern	164
B.2.6. Spark-Plasma-Sintern	167
B.2.7. $(\text{PbTe})_{10}(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$	170

1. Einleitung

Der anthropogene Klimawandel, knapper werdende fossile Rohstoffe, deren Hauptlagerstätten sich in politisch instabilen Regionen befinden, und der stetig wachsende Energiebedarf der Menschheit haben die Bedeutung von Energieerzeugung und -nutzung in den vergangenen zwei Jahrzehnten in den Fokus öffentlicher Aufmerksamkeit gerückt. Neben der verstärkten Nutzung regenerativer Energieträger kann auch die effizientere Nutzung fossiler Energieträger einen erheblichen Beitrag zur Verringerung des Kohlendioxidausstoßes leisten. In geopolitischer Hinsicht kann dadurch zusätzlich die strategische Abhängigkeit von korrupten, menschenfeindlichen und repressiven Herrschaftsquellen reduziert werden.

Bei Energieumwandlungsprozessen in Kraftwerken und Verbrennungsmotoren geht ein erheblicher Teil der Energie als Abwärme ungenutzt verloren. Der Einsatz thermoelektrischer Module bietet die Möglichkeit, diese direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Während der ersten Hochphase der Thermoelektrikforschung in den 1950er und 1960er Jahren wurden z. B. von Ioffe [1] grundlegende theoretische und experimentelle Arbeiten auf diesem Gebiet geleistet und die noch immer im Einsatz befindlichen wesentlichen Materialklassen entdeckt. Allerdings gelang es nicht, die Effizienz thermoelektrischer Generatoren so weit zu steigern, dass sie gegenüber konventioneller Energieumwandlung konkurrenzfähig waren. Der Einsatz von Thermoelektrika beschränkte sich daher lange Zeit auf Nischenanwendungen wie die Energieversorgung von Raumsonden, die in mehr als 5 AE von der Sonne entfernten Regionen des Sonnensystems operieren sollten, oder die Kühlung punktförmiger Hotspots, wie sie sich unter anderem in Hochleistungslasern finden.

Durch die grundlegenden theoretischen Überlegungen von Hicks und Dresselhaus zur Effizienzsteigerung thermoelektrischer Energiewandlung in nanoskaligen niederdimensionalen Systemen [2] und das von Slack skizzierte Konzept des *phonon glass - electron crystal* [3] sowie stark verbesserte synthetische und analytische Zugänge wurde Mitte der 1990er Jahre eine neue Phase gesteigerten Forschungsinteresses stimuliert, die in der BRD unter

anderem in das DFG Schwerpunktprogramm 1386 (Nanostrukturierte Thermoelektrika) mündeten.

Die Effizienz thermoelektrischer Materialien hängt von den drei interdependenten Transportgrößen Seebeckkoeffizient, Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit ab, welche in der Thermoelektrischen Gütezahl ZT (*figure of merit*) zusammengefasst sind. Die vorliegende Arbeit wurde angestoßen von einer Veröffentlichung der Gruppe um Hsu und Kanatzidis aus dem Jahre 2004, in der sie über außerordentlich hohe Gütezahlen von Volumenmaterialien der nominellen Zusammensetzung $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ berichteten [4], die seitdem unter der Bezeichnung LAST-m (Lead - Antimony - Silver - Tellurium) Gegenstand vielfältiger Untersuchungen sind. Die hohen Gütezahlen resultieren dabei aus der niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Materials, die durch die Bildung nanoskaliger Präzipitate einer an Silber und Antimon reichen Minoritätsphase, welche kohärente Grenzflächen zum umgebenden Matrixmaterial aufweisen [5], verursacht wird.

Da bereits in den 1980er Jahren der experimentelle Nachweis erbracht werden konnte, dass es in granular aufgebauten Festkörpern durch die Korngrenzenstreuung von Phononen zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit kommt [6], sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, welchen Einfluß die Kombination intrinsisch nanostrukturierter Stoffe mit Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren, die in nano- oder mesoskopisch granular aufgebauten Festkörpern resultieren, auf die thermoelektrischen Eigenschaften hat. Zu diesem Zweck wurden folgende auf PbTe basierende Materialsysteme ausgewählt: LAST-m und Derivate davon sowie Verbindungen der nominellen Zusammensetzung $\text{Pb}_n\text{M}_2^{15}\text{Te}_{n+3}$, die ebenfalls eine intrinsische Nanostrukturierung zeigen. Mittels eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, auf der Verwendung bi- und multinärer Edukte basierenden, synthetischen Zugangs und verschiedener Verarbeitungsverfahren sollten aus nanoskopischen Pulvern bestehende Probenkörper hergestellt und deren Transporteigenschaften untersucht werden. Der Aufbau der Komposite sollte zudem mittels röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Methoden festgestellt und in Beziehung zu den Transporteigenschaften gesetzt werden.

Aus dieser Fragestellung ergibt sich der Aufbau der vorliegenden Dissertationsschrift. Zunächst werden einige grundlegende physikalische Zusammenhänge und literaturbekannte Fakten zu den untersuchten Systemen referiert. Es folgt eine Skizzierung der synthetischen und analytischen Zugänge. Anschließend werden die Untersuchungsergebnisse getrennt nach Stoffklassen vorgestellt und schließlich vergleichend diskutiert.

2. Stand der Forschung

2.1. Physikalische Grundlagen

2.1.1. Thermoelektrische Effekte

Bereits im 19. Jahrhundert wurden die drei thermoelektrischen Effekte – Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt – von ihren Namensgebern entdeckt [7, 8, 9]. Alle drei Phänomene sind assoziiert mit den Zusammenhängen von Wärme- und Ladungstransport.

Der Seebeck-Effekt tritt in geschlossenen Schaltkreisen auf, wenn diese aus zwei Leitern aus unterschiedlichem Material bestehen. Legt man an den beiden Kontaktstellen dieser Leiter unterschiedliche Temperaturen an, so baut sich eine elektrische Spannung zwischen diesen Kontaktstellen auf, die proportional zur Temperaturdifferenz ist. Die Proportionalitätskonstante wird als Seebeckkoeffizient bezeichnet.

$$S = \frac{U}{\Delta T}$$

Hierbei steht S für den Seebeckkoeffizienten (auch als Thermokraft/-spannung bezeichnet), U für die elektrische Spannung und ΔT für die Temperaturdifferenz zwischen den Enden des Leiters. Der Seebeckkoeffizient kann positive oder negative Werte annehmen, abhängig von der Natur der Majoritätsladungsträger; negative S stehen für Elektronenleitung, positive S für Lochleitung. In der Regel werden Thermospannungen in der Größenordnung von $\mu\text{V}/\text{K}$ gefunden.

Der Peltier-Effekt beschreibt das umgekehrte Phänomen, den Aufbau eines Temperaturgradienten zwischen den Kontaktstellen des oben beschriebenen Schaltkreises, wenn durch diesen ein elektrischer Strom fließt:

$$Q = III$$

Q steht für die Wärmetransportrate, II ist der Peltierkoeffizient und I steht für den Strom, der durch den Leiter fließt.

Der Thomson-Effekt letztlich beschreibt die Änderung des Wärmetransportverhaltens eines stromdurchflossenen Leiters, wenn ein Temperaturgradient anliegt:

$$\frac{dQ}{ds} = \tau I \frac{dT}{ds}$$

Hierbei steht τ für den Thomsonkoeffizienten und s ist eine Ortskoordinate. Alle drei Effekte treten stets nebeneinander auf und sind miteinander durch die Kelvinbeziehungen verknüpft.

$$\tau = T \frac{dS}{dT}$$

$$II = ST$$

Somit lässt sich der Peltierkoeffizient eines Materials durch die Messung des Seebeckkoeffizienten ermitteln und sein Thomsonkoeffizient aus dessen Temperaturabhängigkeit.

Die physikalische Ursache der Thermospannung liegt in der temperaturabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit von Ladungsträgern und - in halbleitenden Materialien - in einem thermisch induzierten Konzentrationsgefälle ebenjener begründet. Am wärmeren Ende einer thermoelektrischen Probe werden mehr Elektronen ins Leitungsband (n-Leiter, intrinsischer Halbleiter) bzw. in Akzeptorzustände (p-Leiter) angehoben. Aufgrund des Konzentrationsgefälles wandern diese dann zum kälteren Ende. Ferner sind die Ladungsträger vom wärmeren Ende kommend „schneller“. Es entsteht letztendlich ein makroskopischer elektrischer Dipol.

Sowohl Seebeck- als auch Peltiereffekt beflügelten eine erste Phase der Halbleiterforschung im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts in der Hoffnung, eine effiziente Energieerzeugung und Kühlsysteme ohne bewegliche Teile entwickeln zu können. Altenkirch fasste die drei wesentlichen physikalischen Eigenschaften für gute Thermoelektrika in der dimensionslosen Thermoelektrischen Gütezahl ZT (*figure of merit*, FOM) zusammen [10, 11].

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_{\text{tot}}} T = \frac{\sigma S^2}{\kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{bipol}}} T$$

Hierin steht σ für die elektrische Leitfähigkeit, S für die Thermokraft und T für die absolute Temperatur. Die Wärmeleitfähigkeit κ_{tot} setzt sich im Wesentlichen zusammen aus dem durch Ladungsträger transportierten Anteil κ_{el} , einem durch Gitterschwingungen transportierten Anteil κ_{lat} und dem bipolaren Anteil κ_{bipol} . Das Produkt im Zähler $-\sigma S^2$ – wird auch als thermoelektrischer Leistungsfaktor bzw. Powerfaktor (PF) bezeichnet. Bis vor wenigen Jahren wiesen *state of the art* Thermoelektrika eine maximale Gütezahl von $ZT \approx 1$ auf. Daraus ergibt sich, dass der Carnot-Wirkungsgrad η :

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

bei diesen Materialien in der Größenordnung von 10% liegt, während konventionelle Wärmekraftmaschinen, Wärmepumpen und Verbrennungsmotoren je nach Größe Wirkungsgrade von deutlich über 30% aufweisen [12].

Für eine hohe thermoelektrische Gütezahl ist es also nötig, dass ein hoher Seebeckkoeffizient und eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig niedriger Gesamtwärmeleitfähigkeit vorliegt. Das wesentliche Problem bei der Entwicklung effizienterer Thermoelektrika besteht in der Interdependenz von S , σ und κ_{el} . Für den Seebeckkoeffizienten gilt bei Metallen und entarteten Halbleitern:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* \cdot T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{3/2}$$

Und für die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = ne\mu$$

Hierbei steht n für die Ladungsträgerkonzentration, m^* ist die effektive Masse der Ladungsträger und μ die Ladungsträgerbeweglichkeit, k_B ist die Boltzmann-Konstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum und e die Elementarladung des Elektrons. Wie man sieht, gibt es eine gegenläufige Abhängigkeit des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Im Allgemeinen wird eine Ladungsträgerkonzentration von $10^{19} \text{cm}^{-3} < n < 10^{21} \text{cm}^{-3}$, wie sie üblicherweise in dotierten Halbleitern auftritt, als optimal angesehen (s. auch Abb. 2.1) [13]. Ein weiterer Widerspruch zwischen diesen beiden Größen besteht über die umgekehrte Proportionalität zwischen effektiver Masse m^* und Ladungsträgermobilität μ , die allerdings von den Einzelheiten der

elektronischen Struktur der Systeme abhängt; hierzu zählt nicht nur die Größe der Bandlücke der Halbleiter sondern auch der Verlauf der einzelnen Bänder und die Zustandsdichte an der Valenzbandober- und Leitungsbandunterkante.

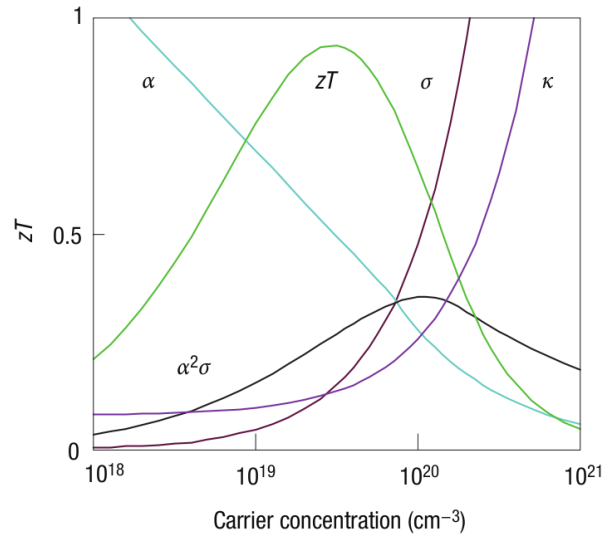


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Verläufe des Seebeckkoeffizienten (hier: α), des elektronischen Anteils an der Wärmeleitfähigkeit (κ), der elektrischen Leitfähigkeit (σ) sowie von ZT und Leistungsfaktor (hier: $\alpha^2\sigma$) mit steigender Ladungsträgerkonzentration (entnommen aus [13]).

Ebenfalls nicht unabhängig voneinander sind die elektrische Leitfähigkeit und der Ladungsträgeranteil am Wärmetransport, welche über die Lorenzzahl L miteinander gekoppelt sind, was im Wiedemann-Franz-Gesetz ausgedrückt wird:

$$\kappa_{el} = L \cdot \sigma \cdot T = L \cdot n \cdot e \cdot \mu \cdot T$$

Für die Lorenzzahl für Metalle und entartete Halbleiter gilt nach der Drude-Sommerfeld-Theorie:

$$L = \frac{1}{3} \cdot \frac{\pi^2 \cdot k_B^2}{e^2} = 2.44 \cdot 10^{-8} \frac{W \cdot \Omega}{K^2}$$

Hierbei steht k_B die Boltzmann-Konstante und e für die Ladung des Elektrons. Tatsächlich ist sie jedoch abhängig von Material, Temperatur und Ladungsträgerkonzentration und kann deutlich von diesem Wert abweichen [14].

Sowohl der Ladungsträgertransport als auch der Wärmetransport durch Gitterschwingungen werden durch verschiedene Streumechanismen beeinflusst. Hierzu zählt bei beiden die Streuung an Gitterdefekten, wobei hierzu sowohl Punktdefekte und Dotierungsatome als auch höherdimensionale Defekte, z. B. Korngrenzen, gehören. Entscheidender Parameter ist hierbei die mittlere freie Weglänge der Phononen oder Ladungsträger. Die Gitterschwingungen weisen dabei ein breites Spektrum mit teils großen Wellenlängen, die erheblich zum Wärmetransport beitragen, auf; deshalb werden diese wesentlich stärker durch Korngrenzen beeinflusst als Elektronen. Zusätzlich zur Streuung an Kristalldefekten beeinflussen sich die beiden Energieträger auch gegenseitig, weswegen die Streuung an Phononen einen der bedeutendsten Streumechanismen für Ladungsträger darstellt [15].

Für Thermoelektrische Generatoren bzw. Peltier-Elemente werden abwechselnd p- und n-leitende Schenkel elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltet. Je nach Verwendung – als TEG (*thermoelectric generator*) oder TECD (*thermoelectric cooling devices*) – wird entweder ein Temperaturgradient angelegt oder ein elektrischer Strom (s. Abb. 2.2). Der Ladungsträgertransport verläuft in beiden Fällen von der heißen zur kalten Seite des Gerätes. Zur Herstellung eines Gerätes werden also immer zwei verschiedene Materialien mit gegenläufig geladenen Majoritätsladungsträgern benötigt. Allerdings sind hierbei nicht alle Kombinationen möglich, da verschiedene Materialklassen ihre höchste Effizienz bei unterschiedlichen Stromdichten aufweisen. Zur Evaluierung der Kompatibilität kann der Kompatibilitätsfaktor s :

$$s = \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{ST}$$

herangezogen werden, der für p- und n-Schenkel um nicht mehr als 50% voneinander abweichen sollte [16].

Die zur Zeit eingesetzten Thermoelektrika entstammen im wesentlichen drei Stoffsystemen:

1. Als eines der ersten vielversprechenden Systeme für niedrige Temperaturen bis ca. 500 K wurde bereits früh Bi_2Te_3 identifiziert, welches durch Legieren mit Antimon bzw. Selen in seiner Effizienz gesteigert werden konnte. Mit p – $(\text{Sb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_2\text{Te}_3$ und n – $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_3$ stehen in diesem System heute optimierte Materialien zur Verfügung, deren FOM im Bereich von $0.8 < ZT < 1.1$ liegen [13].

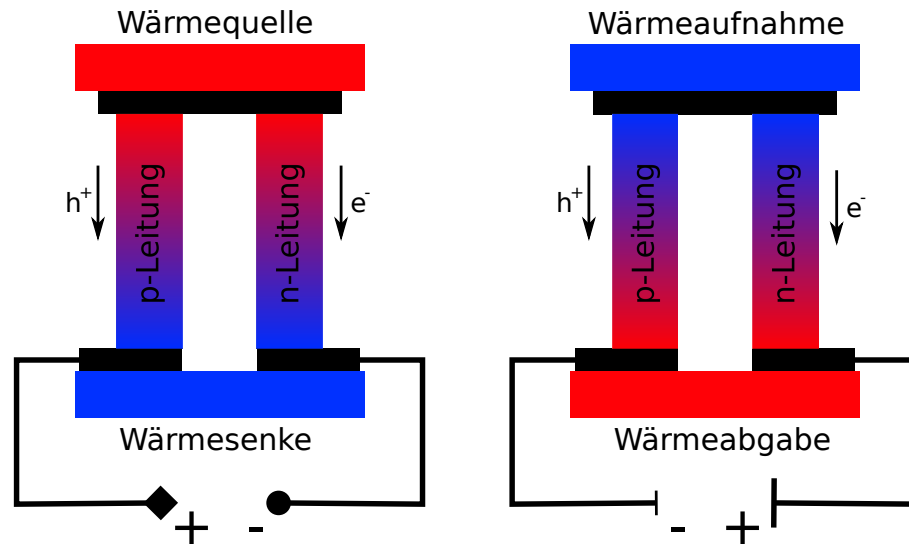


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau eines thermoelektrischen Generators (links) und eines thermoelektrischen Kühlelementes (rechts).

2. Für Anwendungen im mittleren Temperaturbereich zwischen 500 K und 900 K werden M^{14} -Telluride verwendet ($M^{14} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Das thermoelektrische Potenzial dieser Substanzklasse wurde ebenfalls bereits in den 50er Jahren des 20. Jhdts. von Ioffe erkannt [1]. Weitere Verbesserungen in diesem Bereich konnten durch Zumischen von AgSbTe_2 [17] erzielt werden. Insbesondere die Systeme $\text{GeTe} - \text{AgSbTe}_2$ (TAGS) und $\text{PbTe} - \text{AgSbTe}_2$ (LAST, s. auch Abschnitt 2.2.1) zeigen vielversprechende Eigenschaften [4].
3. Im Hochtemperaturbereich werden zur Zeit vor allem Silizium-Germanium-Legierungen eingesetzt, welche sich sowohl p- als auch n-leitend dotieren lassen. Wichtiger Einsatzbereich dieser Verbindungen sind TEG, die die Stromversorgung von *deep-space*-Raumsonden sicherstellen, wobei die benötigte Wärme durch den radioaktiven Zerfall von ^{238}Pu bereitgestellt wird [18]. In diesem Einsatzbereich kommt zusätzlich zur Energieumwandlungseffizienz das niedrige Gewicht dieser Materialklasse vorteilhaft zum Tragen.

2.1.2. Ansätze zur Reduktion der Gitterwärmeleitfähigkeit

Da die meisten der ZT bestimmenden Eigenschaften in Volumenmaterialien nicht unabhängig voneinander optimierbar sind, konzentrierte sich ein wesentlicher Forschungsansatz der vergangenen Jahre auf die Reduktion des phononischen Anteils des Wärme-

transportes. Erste Erfolge wurden dabei durch Dotierung und Legierung bereits bekannter Thermoelektrika in den 1960er Jahren erreicht, wobei Gitterschwingungen an den so in die Materialien eingeführten Punktdefekten gestreut werden [19].

In den 1990er Jahren skizzierte Slack die Strategie des *phonon glass – electron crystal (PGEC)* [3]. Auf Basis dieses Konzeptes wurde nach Stoffen gesucht, deren elektrische Eigenschaften die eines kristallinen Halbleiters sind, deren Wärmeleitfähigkeit jedoch der amorphen Materialien entspricht. Die Umsetzung setzt komplexe Kristallstrukturen mit großen Elementarzellen voraus. Auf dieser Basis wurden unter anderem (gefüllte) Skutterudite [20, 21], Clathrate [22, 23], Zintl-Phasen [24] und neuerdings auch halbleitende Polymere [25] als Thermoelektrika vorgeschlagen und intensiv untersucht. Trotz vielversprechender Ergebnisse konnte jedoch schon früh gezeigt werden, dass sich die postulierte Gütezahl von $ZT = 4$ bei Raumtemperatur mit diesem Ansatz vermutlich nicht erreichen lässt [26].

Ebenfalls zu Beginn der 1990er Jahre wurde von Hicks und Dresselhaus aufgrund theoretischer Überlegungen eine reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit in niederdimensionalen Übergitterstrukturen vorhergesagt [2, 27]. Während innerhalb einer wenige Nanometer dicken Schicht eines Thermoelektrikums die Ladungsträgermobilität parallel zur Schicht nicht abnimmt, die Ladungsträger aber innerhalb dieser gefangen sind (*quantum confinement*) gelten diese Beschränkungen nicht für die Gitterschwingungen, welche an den Grenzflächen zur benachbarten Schicht gestreut werden; somit sollte eine effektive Reduktion der thermischen Leitfähigkeit erreicht werden. Diese Vorhersagen konnten an 2-, 1- und 0-dimensionalen Nanoheterostrukturen experimentell bestätigt werden [28, 29, 30, 31]. Für eine großflächige Anwendung in thermoelektrischen Generatoren oder Kühlsystemen sind die genannten Systeme allerdings ungeeignet, da ihre Herstellung hochspezialisierte Methoden erfordert, welche nicht auf wirtschaftlich relevante Größenmaßstäbe übertragbar sind.

Der experimentelle Nachweis, dass mit Hilfe nanoskaliger Strukturen eine effektive Reduktion der Wärmeleitfähigkeit gelingen kann, stimulierte jedoch die Forschung an nanostrukturierten Volumenmaterialien. Hierbei werden insbesondere zwei Ansätze verfolgt:

1. Die experimentelle und theoretische Erforschung quasibinärer Phasendiagramme erlaubt die Herstellung übersättigter fester Lösungen, die sich anschließend durch eine entsprechende Temperaturbehandlung entmischen, und so innerhalb einer Matrix nanoskalige Präzipitate gebildet werden. Es wird angenommen, dass diese als

effektive Streuzentren für Gitterschwingungen fungieren, jedoch – falls sie kohärente Grenzflächen mit dem Matrixmaterial aufweisen – den Ladungsträgertransport nur unwesentlich beeinflussen. Experimentelle Belege dafür konnten bei einer Vielzahl von Systemen gefunden werden, so z. B. PbTe – AgSbTe₂ [4] (s. auch Abschnitt 2.2.1), PbTe – Ag₂Te [32], PbTe – Sb₂Te₃ [33] (s. auch Abschnitt 2.2.2), PbTe – Pb [34], In_{0.53}Ga_{0.47}As – ErAs [35] und viele andere mehr.

2. Die Einführung von Korngrenzen durch die Herstellung und anschließende Kompaktierung feinkörniger Pulver stellt ebenfalls eine Vielzahl von Streuzentren für Gitterschwingungen bereit. Die Bereitstellung der mikro- oder nanokristallinen Pulver erfolgt dabei entweder auf nasschemischem Wege, durch die mechanische Zerkleinerung entsprechender Volumenmaterialien oder durch das mechanische Legieren aus den Elementen mittels einer Kugelmühle. Die Kompaktierung erfolgt anschließend durch kaltes oder heißes Verpressen der so erhaltenen Pulver. Auf diese Weise konnte z. B. in den Systemen Si – Ge [6] und Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ [36] eine deutliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit erzielt werden. Bei der Verwendung nanoskaliger Komposite treten jedoch weitere Effekte hinzu, welche die thermoelektrischen Eigenschaften beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit wurden beide Strategien kombiniert und teilweise zusätzlich mit Dotierungen gearbeitet. In den folgenden Abschnitten wird deswegen auf die Auswirkungen von Nanostrukturierung und Verarbeitungsmethoden auf die thermoelektrischen Transporteigenschaften im Allgemeinen eingegangen, um anschließend den Stand der Forschung zu den in dieser Arbeit maßgeblich untersuchten Materialklassen zusammenzufassen.

2.1.3. Transportphänomene in nanoskalig strukturierten Volumenmaterialien

Wärmetransport

Trotz erheblicher Fortschritte in den vergangenen Jahren ist über den Wärmetransport mittels Gitterschwingungen noch immer wenig bekannt. Die Spektren der Phononen sind experimentell nur schwer zugänglich und die theoretischen Modelle sowie die vorhandenen Rechenkapazitäten lassen deren Vorhersage bislang nur eingeschränkt zu [37]. Zwar konnte schon Anfang der 1980er Jahre experimentell gezeigt werden, dass in verpressten

Materialien mit Korngrößen im μm -Bereich der phononische Anteil am Wärmetransport signifikant sinkt [6], allerdings wird allgemein angenommen, dass es erst zu einer erheblichen Reduktion der Wärmeleitfähigkeit kommt, wenn die Streuzentren einen Abstand voneinander haben, der unterhalb der mittleren freien Weglänge der Phononen liegt. Während kurzwellige Gitterschwingungen an Punktdefekten gestreut werden können, bilden Grenzflächen eine Barriere für mittel- und langwellige Schwingungsmoden, die einen erheblichen Anteil am Wärmetransport haben [38]. Trotz dieser Restriktionen, denen die Vorhersage und damit das rationelle Design insbesondere von Grenzflächen unterliegen, bleibt auf der phänomenologischen Ebene ein qualitativ einleuchtender Ansatz erhalten, welcher experimentell zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bereits vielfältig nutzbar gemacht werden konnte.

Ladungstransport und Seebeckkoeffizient

Auch auf diesem Feld wurden in den vergangenen Jahren erhebliche Fortschritte in den Erklärungsmodellen erzielt. Insbesondere die stark gesteigerten Rechenkapazitäten und die stetige Fortentwicklung der zugrundeliegenden Algorithmen und physikalischen Modelle führte zu einer immer besseren Erklär- und Vorhersagbarkeit experimenteller Ergebnisse homogener oder schwach dotierter Volumenmaterialien, insbesondere von Metallen. Es bleibt jedoch noch immer eine Herausforderung, die Bandlücke von Halbleitern und den dortigen Verlauf der Bänder, insbesondere wenn sie, wie bei Thermoelektrika üblich, stark dotiert sind, korrekt vorauszusagen [37]. Zur Steigerung des Seebeckkoeffizienten kann durch Dotierung Einfluß auf die elektronische Struktur der Materialien genommen werden. So konnte an mit Thallium dotiertem PbTe gezeigt werden, dass die Einführung von Resonanzzuständen an den Bandkanten erheblichen Einfluß auf dortigen Zustandsdichten und damit den Seebeckkoeffizienten hat [39].

Zur Anpassung der elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften bei halbleitenden Volumenmaterialien ist die Dotierung seit Langem ein Standardverfahren. Durch die Bereitstellung eines Überschusses an Elektronen oder Defektelektronen kann auf diese Weise die Ladungsträgerkonzentration eingestellt werden. Auch bei Thermoelektrika wird so verfahren [40]. So wird z. B. PbTe durch den Zusatz geringer Mengen PbI_2 n-leitend. Neuere Untersuchungen setzen zur Justierung der Ladungsträgerkonzentration in diesem Materialsystem z. B. auf die Dotierung mit Natrium [41] oder Cer [42]. Auch Antimon kommt zum Einsatz, wirkt allerdings als amphoterer Dotierungsmittel, so dass hier eine besondere Kontrolle über den Einbau im kationischen oder anionischen Teilgitter ausgeübt werden

muss [43]. Bei den schweren M^{14} -Chalkogeniden besteht zusätzlich die Möglichkeit der Eigendotierung, da sie keine stöchiometrisch scharfen Verbindungen darstellen, sondern einen gewissen Homogenitätsbereich aufweisen, welcher ebenfalls zur Einstellung der Ladungsträgerkonzentration genutzt werden kann. Bei starker Abweichung von der idealen Stöchiometrie oder starker Dotierung kommt es jedoch zu kooperativen Effekten der Störstellen, welche zusätzliche Effekte in den elektronischen Eigenschaften zeitigen [44, 45]. Auch wirken ionisierte und neutrale Punktdefekte als Streuzentren für Ladungsträger, so dass zwar deren Konzentration gesteigert werden kann, jedoch ihre Beweglichkeit ebenfalls stark beeinflusst wird.

Auch für die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeckkoeffizienten wird die Komplexität der Systeme durch die Einführung von Grenzflächen wesentlich erhöht. Es wurden deutliche Veränderungen gegenüber homogenen Festkörpern sowohl bei Volumenmaterialien mit eingebetteten nanoskaligen Präzipitaten [34] als auch bei verpressten Nanopartikeln gefunden. Als Ursache hierfür werden verschiedene Aspekte diskutiert. Fest steht, dass Korngrenzen als ausgedehnte Kristalldefekte aufzufassen sind, welche erheblichen Einfluß auf die lokale elektronische Struktur haben.

Matrixmaterialien mit kohärenten Grenzflächen zu eingebetteten nanoskaligen Präzipitaten werden im allgemeinen als am wenigsten nachteilig für die elektrische Leitfähigkeit angesehen [19]; dieser Ansatz wird inzwischen mit dem Synthesekonzept des *synergistic nanostructuring* verfolgt und intensiv untersucht [46]. Granular aufgebaute Festkörper zeigen hingegen oftmals eine deutliche Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. Korngrenzen wirken als Streuzentren für Ladungsträger und reduzieren deren Beweglichkeit. Gleichzeitig wird häufig eine Steigerung des Seebeckkoeffizienten festgestellt. Es werden verschiedene Mechanismen für diese Effekte diskutiert. In kleinen Partikeln und vor allem an deren Korngrenzen findet eine Filterung der Ladungsträger nach ihrer Energie statt, so dass die pro Ladungsträger transportierte Energie und somit der Seebeckkoeffizient steigt (*energy filtering*) [47]. Andere Autoren postulieren hierfür die Ausbildung von Raumladungsschichten in Nanopartikeln, welche auch ein Erklärungsmodell für die häufig beobachtete Umkehr des Vorzeichens der Majoritätsladungsträger bieten [48]. Ein weiterer Ansatz zur Erklärung des Vorzeichenwechsels besteht in der Existenz sogenannter *trapping states*, welche durch eine partielle Oxidation der Partikeloberfläche durch Luft-sauerstoff hervorgerufen werden, wodurch lokalisierte Akzeptorzustände entstehen, welche passierende Elektronen einfangen [49]. Neben der Oberflächenstreuung von Elektronen ist die Bildung isolierender Oxidschichten auf den Partikeloberflächen ebenfalls als

ein Grund für die niedrige elektrische Leitfähigkeit granularer Festkörper zu sehen [50]. Obwohl die beschriebenen Effekte häufig beobachtet werden, handelt es sich nicht um eindeutige Trends. So wurde an kugelmahlenem $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit bei reduziertem Seebeckkoeffizienten gegenüber dem Ausgangsmaterial festgestellt, was mit einer erhöhten Konzentration an Substitutionsfehlstellen an den Partikelgrenzflächen erklärt wurde [36]; auch im eigenen Arbeitskreis wurde an nanokristallinem Zn_4Sb_3 eine gegenüber dem Volumenmaterial gesteigerte elektrische Leitfähigkeit gemessen [51].

2.2. Materialsysteme

2.2.1. LAST-Kompositmaterialien und ihre Derivate

Bereits in den 1960er Jahren wurde von Fleischmann berichtet, dass „Mischkristalle“ im System $\text{PbTe} - \text{AgSbTe}_2$ über vorteilhafte thermoelektrische Eigenschaften verfügen [17]. Nachdem das System lange Zeit in Vergessenheit geraten war, sorgte eine Veröffentlichung der Gruppe um Kanatzidis und Hsu im Jahr 2004, in der sie eine Gütezahl von $ZT = 2.2$ bei 800 K für die Zusammensetzung $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ berichteten, für neuerliches Interesse an dieser Materialklasse [4]. Seither wurde eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten zu diesem System publiziert und die Verbindungsklasse wird allgemein mit LAST-m (für die konstituierenden Elemente Blei (Lead), Antimon, Silber und Tellur und m für den PbTe-Anteil) bezeichnet.

Bleitellurid kristallisiert im NaCl-Strukturtyp. Auch AgSbTe_2 wird häufig in diesem Typ beschrieben, obwohl es sich wahrscheinlich um ein eutektoides Gemisch aus $\text{Ag}_{22}\text{Sb}_{28}\text{Te}_{55}$ und Ag_2Te handelt [52, 53]. So wurde anfangs angenommen, dass die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ als Mischkristalle vorliegen, bei denen Silber und Antimon statistisch auf den Kationgitterplätzen verteilt seien. Allerdings wurden schon in Referenz [4] in HRTEM-Aufnahmen nanoskalige Verzerrungen ausgemacht (s. Abb. 2.3). Eine detaillierte Studie kam zu dem Ergebniss, dass es sich dabei um Silber/Antimonreiche Einschlüsse handelt, welche kohärente Grenzflächen zur umgebenden Matrix aufweisen, und die für die niedrige Wärmeleitfähigkeit verantwortlich gemacht wurden [5]. Die beteiligten Elemente sind in flüssigem Zustand vollständig mischbar und die Präzipitate bilden sich erst beim Abkühlen, vermutlich im Zuge spinodaler Entmischung. Es handelt sich vermutlich um die paradigmatische Verbindung, die das Konzept des *synergistic nanostructuring* inspirierte [54].

Die hohe thermoelektrische Gütezahl dieser Verbindung beruht maßgeblich auf der Kombination von hoher Thermospannung ($-370 \mu\text{V/K}$) und niedriger Wärmeleitfähigkeit ($1.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) des n-leitenden Materials bei 800 K. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt das Verhalten eines hochgradig entarteten Halbleiters und sinkt von 1800 S/cm bei Raumtemperatur auf ca. 200 S/cm bei 800 K.

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an verschiedenen getemperten Proben ergaben, dass sich ein großer Teil des Antimons und ein kleinerer Teil des Silbers in der Bleitelluridmatrix befinden muss, in der der Antimonüberschuss als Donor fungiert, was

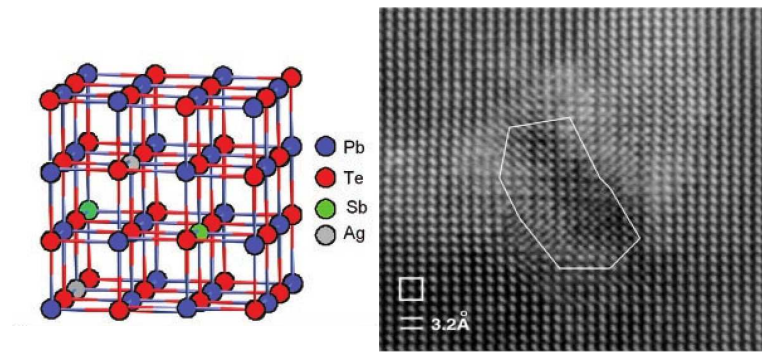


Abbildung 2.3.: Kristallstruktur mit statistischer Verteilung von Silber und Antimon (links) und nanoskalige (Ag,Sb)-reiche Verzerrung von LAST-18 (entnommen aus [4]).

die n-Leitung der Verbindung zu erklären vermag [55]. Demzufolge muss es sich bei den Präzipitaten also eher um silberreiche Einschlüsse handeln. Eingehende elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten ausgedehnte Spannungsfelder um die Einschlüsse herum, welche für die niedrige Wärmeleitfähigkeit verantwortlich zeichnen [56]. Schon bei den NMR-Untersuchungen wurde festgestellt, dass auch das Matrixmaterial inhomogen ist, was sich an der Existenz von zwei verschiedenen Ladungsträgerkonzentrationen manifestierte. Diese großflächige Inhomogenität konnte bereits früher durch lokalisierte Messungen des Seebeckkoeffizienten beobachtet werden, welche eine breite Verteilung von positiven und negativen Thermospannungen in ein und dem selben Probenkörper offenbarte [57].

Verschiedene theoretische Untersuchungen kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass sich aus enthalpischen Gründen die ein- und dreiwertigen Fremdatome räumlich nahe sind und zu einer Aufspaltung der Bänder an der Leitungsbandunterkante führen. Je nach zugrundeliegendem Modell ergibt sich jedoch eine gegenüber PbTe verkleinerte Bandlücke bei der Bildung isolierter Ag-Sb-Paare [58] oder eine Aufweitung der Bandlücke bei größeren Ag-Sb-Te-haltigen Präzipitaten [59], wobei letztere Untersuchung auch die langreichweitigen Verzerrungen der Matrixstruktur berücksichtigt.

Eine große Zahl von Arbeitsgruppen beschäftigten sich mit der Synthese und Untersuchung dieser Verbindungsklasse. Hierbei kamen eine Vielzahl von Darstellungsmethoden (z. B. Schmelzreaktionen, Solvothermalsynthesen, Mechanisches Legieren) und Kompaktierungsverfahren (z. B. Spark-Plasma-Sintern, Heißpressen, kaltes Verpressen) zum Einsatz. Auch die stöchiometrische Zusammensetzung wurde vielfältig variiert, wobei in der Regel mit einem Silberunterschuß gearbeitet wurde. Die Messungen der thermoelektri-

schen Eigenschaften zeigten, dass diese sehr empfindlich auf die genannten Aspekte reagieren, wobei ein eindeutiger Trend nur schwer ablesbar ist und die Diskussion meist phänomenologisch verbleibt. Die Variation der Seebeckkoeffizienten reicht von hohen negativen bis zu hohen positiven Seebeckkoeffizienten, auch die elektrische Leitfähigkeit variiert stark. Einzig die Wärmeleitfähigkeit der Verbindungsklasse wird konstant sehr niedrig angegeben und in der Regel werden nanoskalige Präzipitate gefunden. Eine Teilübersicht über die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen, welche die Bandbreite der Messwerte verdeutlicht, findet sich in Tabelle 4.6.

Neben stöchiometrischen Spielarten wurden auch Veränderungen der elementaren Zusammensetzung der Verbindungsklasse intensiv untersucht. Diese umfassten vor allem den (teilweisen) isomorphen Ersatz mindestens einer Komponente. So wurde Silber durch die Alkalimetalle Natrium (SALT-m [60]) oder Kalium (PLAT-m [61]), Blei durch Zinn (LASTT-m [62]) sowie Antimon durch Wismut (BLST-m [63]) oder Lantan [64] ersetzt. Meist wurden in den entsprechenden Studien passable bis gute thermoelektrische Eigenschaften gemessen und fast immer ebenfalls nanoskalige Einschlüsse in einer Matrix, mit hin eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, gefunden.

2.2.2. Weitere Materialsysteme

Die Randphasen der pseudobinären Systeme $\text{PbTe} - \text{M}_2^{15}\text{Te}_2$ ($\text{M}^{15} = \text{Sb, Bi}$) sind bekannt gute Thermoelektrika [18], die im kubischen NaCl-Strukturtyp (PbTe) bzw. im trigonalen Tetradymit($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$)-Strukturtyp ($\text{M}_2^{15}\text{Te}_3$) kristallisieren. Beide Strukturen sind aus eckenverknüpften MTe_6 -Oktaedern aufgebaut. Im NaCl-Typ sind diese in alle drei Raumrichtungen eckenverknüpft. Im Tetradymit-Typ liegen zweidimensional ausgedehnte Schichten vor, von denen je zwei über Oktaederspitzen verknüpft sind; zwischen diesen Doppelschichten herrschen Van-der-Waals-Kräfte (s. Abb. 2.4). In der International Crystal Structure Database (ICSD) finden sich eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Pb}_m\text{M}_{2n}\text{Te}_{m+3n}$ ($m = 1, 2$; $n = 1-3$; $\text{M} = \text{Sb, Bi}$), deren Strukturen sich von der Tetradymit-Struktur durch Zusammenfassung von mehr als zwei Oktaederschichten und Interkalation von Blei ableiten. Pseudobinären Phasendiagrammen zufolge liegt die maximale Löslichkeit von M_2Te_3 in PbTe bei ca. 5% [65, 66].

Materialien dieser Systeme, deren nominelle Zusammensetzung 50% und mehr M_2Te_3 enthalten, zeigten bei entsprechenden Temperaturbehandlungen eine lamellare Mikrostruktur. In dieser liegen PbTe, M_2Te_3 und $\text{Pb}_2\text{M}_6\text{Te}_{11}$ nebeneinander vor, wobei die verschie-

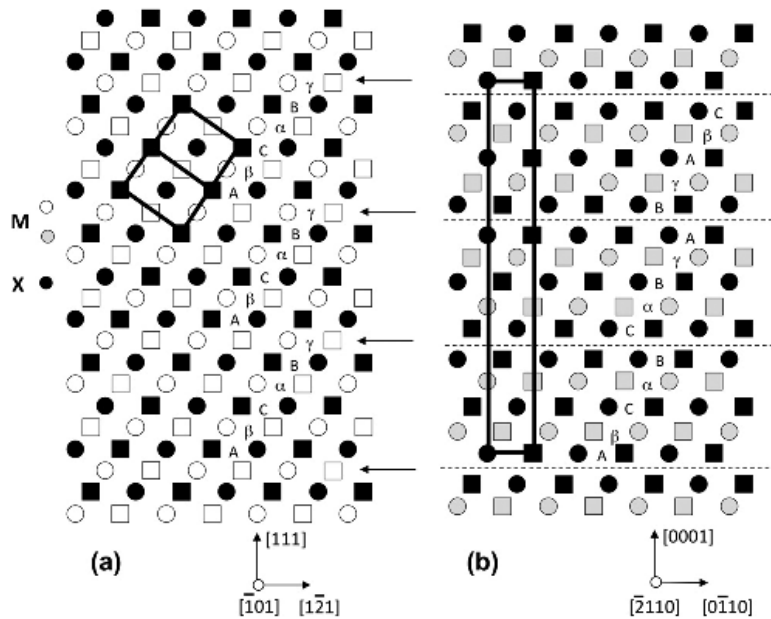


Abbildung 2.4.: Darstellung der Schichtabfolge der Oktaederschichten für (a) PbTe und (b) $M_2^{15}Te_3$ ($M = Pb, M^{15}, X = Te$; entnommen aus [67]).

denen Phasen über nahezu kohärente Grenzflächen miteinander verwachsen sind [68, 69]. Bi_2Te_3 -reiche Komposite zeigten Seebeckkoeffizienten im Bereich zwischen -30 bis -50 $\mu V/K$ bei Raumtemperatur sowie mäßige elektrische Leitfähigkeiten und niedrige Wärmeleitfähigkeiten, was sie als Thermoelektrika interessant macht [70].

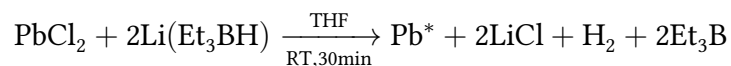
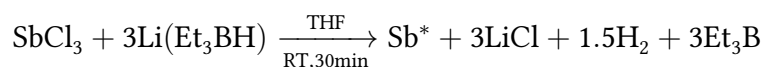
Dotierte Bleitelluride in den Systemen Pb–Sb–Te und Pb–Bi–Te mit M^{15} -Gehalten unter 1 mol-% zeigten ebenfalls interessante thermoelektrische Eigenschaften. Die Verbindungen sind n-leitend, zeigen bei Gehalten über 0.3 mol-% abnehmende absolute Thermospannungen zwischen -180 und -60 $\mu V/K$ und steigende elektrische Leitfähigkeiten. Die Wärmeleitfähigkeiten bewegen sich dabei im Bereich um $2.5 W/(m \cdot K)$ [71, 72].

3. Materialien und Methoden

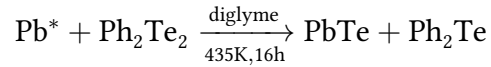
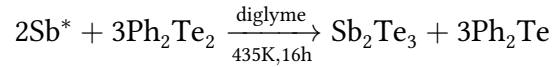
3.1. Synthese und Probenvorbereitung

3.1.1. Metallorganische Syntheseroute

Die Darstellung von PbTe und Sb₂Te₃ nach der metallorganischen Syntheseroute erfolgte in Anlehnung an die im eigenen Arbeitskreis entwickelte Umsetzung aktivierter Metallpartikel mit Diphenylditellurid (Ph₂Te₂) als löslicher Tellurquelle [73]. Zur Herstellung aktivierter Metallpartikel wurden die entsprechenden Metallchloride, die zuvor bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum getrocknet wurden, bei Raumtemperatur unter Argon in über CaH₂ getrocknetem THF gelöst (SbCl₃) bzw. suspendiert (PbCl₂); die Konzentration betrug 0.1 mol/L. Unter Rühren wurde LiEt₃BH (1.0 M in THF) in 10%igem Überschuss mittels einer Kolbenspritze durch ein Septum zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min. bei Raumtemperatur gerührt.

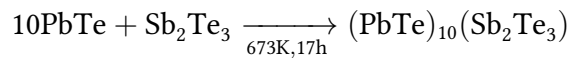


Nach dem Absetzen der aktivierten Metallpartikel M* wurde das überstehende Lösemittel im Argonstrom abdekantiert und die Reaktionsprodukte drei bis fünf Mal mit wasserfreiem THF gewaschen. Die Umsetzung der M* zu den Telluriden erfolgte in über Natrium getrocknetem Diethylenglykoldimethylether (diglyme) mit Ph₂Te₂, ebenfalls in 10%-igem Überschuss, bei 435 K in 16 Stunden unter Argonatmosphäre:



Zur Aufarbeitung wurde der Rührer kurz vor Ablauf der Reaktionszeit abgeschaltet, das Reaktionsgemisch jedoch weiter beheizt. Nach Absetzen der Telluridpartikel wurde das Lösemittel im Argonstrom heiß abdekantiert und die Reaktionsprodukte drei bis fünf Mal mit wasserfreiem THF gewaschen. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum.

Zur Darstellung von *bottom-up*-(PbTe)₁₀(Sb₂Te₃) wurden die so dargestellten PbTe- und Sb₂Te₃-Partikel im Verhältnis 10:1 innig vermengt und in einer Schlenkampulle unter Argonatmosphäre für 17 Stunden bei 673 K in lockerer Schüttung getempert:



So dargestellte Verbindungen werden in dieser Arbeit mit BU (von *bottom-up*) bezeichnet.

3.1.2. Schmelzsynthese

Die Darstellung von Kompositmaterialien nach der *Co-Ballmilling*-Route erfolgte durch gemeinsames Vermahlen von auf schmelzsynthetischem Wege dargestellten, teils dotierten, bi- und ternären Ausgangsverbindungen. Für die Herstellung von Pb_{1-x}Sn_xTe (x = 0, 0.5), AgSb_{1-x}Bi_xTe₂ (x = 0, 0.1, ..., 0.5), Sb_{2-x}Bi_xTe₃ (x = 0, 1, 2) und Pb_{0.98}X_{0.02}Te (X = Fe, Ru, Os, Ni, Y, Dy, Pr, W, Ti) wurden die Elemente in den entsprechenden Verhältnissen eingewogen und innig vermengt. Anschließend wurden die Gemische in evakuierten Quarzampullen im Muffelofen mit einer Heizrate von 50 K/h auf 1323 K erhitzt, für 15 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und schließlich in Eiswasser abgeschreckt, um Phasentrennungen möglichst zu vermeiden. Für die Synthese von PbTe_{0.98}O_{0.02} wurde mit einem Gemisch aus Pb, Te, und PbO ebenso verfahren. Die Ansatzgröße betrug jeweils ca. 6 g.

3.1.3. Co-Ballmilling und Kurzzeitempern (KZT)

Bei pulvermetallurgischen Verfahren unter Einsatz von Kugelmühen wird das Mahlgut zusammen mit den Mahlkugeln in den Mahlbehälter geladen. Die Kugeln werden mittels verschiedener Techniken in Bewegung gebracht und zerkleinern so das Mahlgut. In Planetenkugelmühen befinden sich zwei sich drehende Scheiben. Die sogenannte Sonnenscheibe wird durch einen starken Motor in Rotation versetzt. Am Rand der Sonnenscheibe befindet sich die sogenannte Planetenscheibe. Über ein Getriebe, welches im vorliegenden Fall eine Übersetzung von 1:-2 hat, wird diese in eine Drehbewegung versetzt, wobei die Drehrichtung umgekehrt zu der der Sonnenscheibe ist. Der Mahlbehälter befindet sich hierbei auf der Drehachse der Planetenscheibe. Die Vorgänge beim Mahlprozess können wie folgt beschrieben werden:

- Durch den Aufschlag der Kugeln wird das Mahlgut plättchenförmig verformt
- Befinden sich beim Aufschlag der Kugel mehrere dieser Plättchen übereinander werden sie in einem Vorgang, der dem Schmieden ähnelt und als kaltes Verschweißen bezeichnet wird, miteinander verbunden.
- Irgendwann sind diese aus mehreren Schichten aufgebauten Partikel so dünn, dass sie zerbrechen und der Vorgang wiederholt sich.

Charakteristisch für die Vorgänge in solchen Mahlprozessen sind die wiederholten lokal sehr begrenzten Energieeinträge in das Material. Dies kann außer für das Zerkleinern auch für das sogenannte Mechanische Legieren genutzt werden, bei dem durch diesen Prozess neue Phasen synthetisiert werden. Ferner erzeugt der Energieeintrag stark fehlerhaltiges Material, so dass auch das Amorphisieren kristalliner Feststoffe möglich ist. Meist wird dem Mahlgut ein Hilfsagenz zugesetzt, welches das Verklumpen oder Anhaften an Mahlkugeln oder -gefäß reduzieren soll.

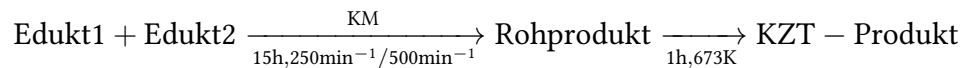
Das Ergebnis des Mahlprozess hängt von einer Vielzahl von Prozessparametern ab: Mahltechnik, Material und Größe des Mahlgefäßes und der Kugeln, Mahldauer und Geschwindigkeit, Bruchverhalten, Härte, Korngröße des eingefüllten Mahlgutes, Ball-to-Powder-Ratio, Hilfsagenz. Vermahlungen, bei denen ein Großteil des Restvolumens mit einer Flüssigkeit aufgefüllt werden, nennt man Kolloidvermahlungen; diese führen häufig zu kleineren Partikeln. Eine umfassende Darstellung des Themenkomplexes findet sich in [74].

Für die Vermahlung wurden die Edukte in den entsprechenden Verhältnissen (10:1, 15:1, 20:1) eingewogen und zuerst gemeinsam vermörsert. Die Ansatzgröße betrug jeweils

ca. 1.2 g. In die Mahlbecher aus rostfreiem Stahl ($V = 12 \text{ mL}$) wurden zuerst Stahlkugeln ($d = 3 \text{ mm}$) eingefüllt, wobei die BPR (*ball-to-powder-ratio*) 15:1 betrug. Auf die Kugeln wurde das Eduktgemisch und als Hilfsagens einige Tropfen Paraffinöl gegeben. Um die Oxidation während der Vermahlung möglichst gering zu halten wurden die befüllten Mahlbecher mit Deckel in einem Exsikkator mehrfach evakuiert, mit Argon geflutet und anschließend unter Zuhalten in die Planetenkugelmühle Retzsch PM 100 eingesetzt. Die Vermahlung erfolgte dann über 15 h bei 250 U/min der Sonnenscheibe und 500 U/min des Planetenrades.

Um das Reaktionsprodukt zu isolieren, wurde der Mahlbecherinhalt in ein Sieb gegeben und das Pulver mit Ethylacetat ausgewaschen. Anschließend wurde das Produkt zur Entfernung des Paraffinöls mehrfach mit Ethylacetat gewaschen und schließlich im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Zum Kurzzeittempern (KZT) wurde das Pulver in lockerer Schüttung in eine Schlenkampulle gefüllt, welche mit Argon geflutet wurde, um eine Oxidation des Pulvers zu vermeiden. Die so vorbereitete Ampulle wurde in einen auf 673 K vorgeheizten Rohrofen (Reetz Losa 600-40-180 mit Eurotherm 2132 Regler) eingeführt und nach 1 h wieder entnommen. Das Abkühlen der geschlossenen Ampulle auf Raumtemperatur erfolgte an der Luft. Einige allgemeine Resultate dieser Syntheseroute sind in Abschnitt 4.1 behandelt.



3.1.4. Kompaktierungsverfahren

Zur Bestimmung der Transporteigenschaften wurden aus den pulverförmigen Resultaten der oben beschriebenen Syntheserouten mittels verschiedener Kompaktierungs- und Sinterverfahren Probenkörper hergestellt. Ziel des Kompaktierens ist es jeweils, möglichst gleichmäßig verdichtete Presslinge zu erhalten. Das Ergebnis wird dabei nicht allein vom ausgeübten Pressdruck bestimmt, sondern auch Materialparameter wie Größenverteilung und Form der Partikel und das Deformationsverhalten des Materials spielen eine erhebliche Rolle. Bei allen Kompaktierungsverfahren wurde eine Probenmenge von ca. 750 mg in die Presswerkzeuge eingefüllt und anschließend uniaxial Druck ausgeübt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Kompaktierungs- und Sinterverfahren angewandt.

Das Sintern kann nach einem Modell von Coble [77] in mehrere Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase bilden sich an den Kontaktflächen der Partikel Materialhälse aus. Dabei werden die Partikel untereinander verbunden, bleiben jedoch unterscheidbar. In der folgenden Phase findet weiterer Materialtransport zu den punktuellen Verbindungen statt bis die Partikel schließlich flächig verbunden sind, wobei die Poren weiterhin ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Schließlich werden die Kanäle durch weiteres Zusammenwachsen der Partikel geschlossen und im Material finden sich isolierte Poren.

Die Triebkraft der Versinterung ist die Differenz zwischen der Oberflächenenergie und der Gitterenergie der Materialien, die Volumenmaterialien gegenüber feinkristallinen Stoffen bevorzugt. Der Stofftransport basiert hierbei auf verschiedenen Mechanismen wie plastisches oder viskoses Fließen, Abdampfen und Kondensieren sowie Volumen- und Oberflächentransport, deren Zusammenspiel von einer Vielzahl von Prozessparametern abhängt, die die Konstitution und Dichte der Partikel im Sinterkörper ebenso einschließen wie Druck und Temperatur. Bei aktivierten Sintermethoden, wie dem Spark-Plasma-Sintern oder dem Kurzzeitsintern zur Reduktion des Ostwald-Reifung genannten Kornwachstums tritt auch der verwendete elektrische Strom als Einflussgröße hinzu [78].

Das Standardverfahren zur Herstellung von Probenkörpern, das in dieser Arbeit angewandt wurde, war das Kompaktieren bei Raumtemperatur. Hierbei findet keine Versinterung statt, sondern die Partikel verhaken sich mechanisch ineinander. Von den aus der Synthese erhaltenen Pulvern wurden hierzu ca. 750 mg in ein Presswerkzeug ($d = 13 \text{ mm}$) eingefüllt, welches anschließend unter Vakuum gesetzt wurde. Es wurde eine Presskraft von 120 kN (0.9 GPa) angelegt und 10 min gehalten. Die so erhaltenen Presslinge hatten eine Dicke von 0.8–1 mm. Oft standen diese unter starker innerer Spannung, so dass sie beim Ausformen zerbrachen. Die Probenkörper wurden anschließend für Messungen von Thermospannung, Temperaturleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit verwendet, wobei eine Bestimmung der beiden erstgenannten Eigenschaften an Bruchstücken erfolgte. Bei einigen Proben wurden die Probenkörper einem weiteren Temperschritt unterzogen (Langzeittempern, LZT). Hierzu wurde der Pressling für 40 h bei 573 K unter Argonatmosphäre gesintert. An solchen Proben wurden Seebeckkoeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten jedoch nicht Temperaturleitfähigkeiten gemessen.

Das Kurzzeitsintern (KZS) ist eine Kompaktierungsmethode bei der die Probe unter hohem Druck kompaktiert wird. Gleichzeitig wird ein hoher kontinuierlicher Gleichstrom durch die Probe geleitet. Durch die Joule'sche Wärme aufgrund des hohen elektrischen

Widerstandes des Materials heizt sich die Probe auf und die Partikel versintern. Da die zum Sintern nötige Temperatur direkt in der Probe erzeugt wird, wird keine externe Heizung benötigt und die Temperzeit kann so sehr kurz gehalten werden. Mittels dieses Verfahrens sollen die Partikel an den Kontaktstellen miteinander verwachsen, um die elektrische Leitfähigkeit und die mechanische Stabilität des Probenkörpers zu erhöhen, jedoch soll durch die Kürze des Verfahrens ein exzessives Partikelwachstum vermieden werden [79]. Die Kurzzeitsinterung der Proben in dieser Arbeit wurde am deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln von Dr. Eckhard Müller und Andreas Schmitz mit folgenden Parametern durchgeführt:

Probenmenge: jeweils ca. 750 mg

Pressdruck: 65 MPa

Temperatur: 673 K

Haltezeit: 3 min

Beim Spark-Plasma-Sintern (SPS) wird mit vergleichbarer Zielsetzung und Methode gearbeitet. Wesentlicher Unterschied zum Kurzzeitsintern ist, dass kein kontinuierlicher sondern ein gepulster Gleichstrom verwendet wird. Die SPS-Kompaktierung der Proben in dieser Arbeit erfolgte am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung in Dresden unter der Leitung von Dr. Jürgen Schmitt mit folgenden Parametern:

Probenmenge: jeweils 750 mg

Presskraft: 51 MPa

Heizrate: 100 K/min

Erreichte Temperatur: 573 K

Haltezeit: 0 min

Abkühlzeit: 5 min

Bei beiden Verfahren werden die verwendeten Pulver in ein Presswerkzeug aus Graphit eingefüllt und beidseitig mit Graphitfolien belegt, welche sich beim Ausformen von selbst ablösen.

3.2. Mess- und Analyseverfahren

3.2.1. Elektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an der Freien Universität Berlin an einem Philipps CM12 (100kV, LaB₆-Kathode), am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle an einem JEOL JEM-1010 (100kV, LaB₆-Kathode) und an der Justus-Liebig-Universität Gießen an einem Philips CM30/STEM (300kV, LaB₆-Kathode) durchgeführt. HRTEM-Aufnahmen, lokale Elementaranalysen (EDS, *point-and-shoot*) und Elementkartierungen wurden von Prof. Lorenz Kienle und Dr. Ulrich Schürmann (Arbeitsgruppe Synthese und Realstruktur, Universität Kiel) durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und damit verbundene Elementaranalysen via EDS wurden mit einem Zeiss Leo Gemini REM mit Betriebsspannung von 5–30 kV und einer Schottky-Feldemissionskathode an der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt.

3.2.2. Kalorimetrische Messungen

Kalorimetrische Messungen wurden am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin mit dem Gerät Netzsch DSC 200 durchgeführt. Einige Milligramm der Probe wurden dazu in der Glovebox in vorher ausgewogene Aluminiumtiegelchen gefüllt. Diese wurden mittels einer Handpresse verschlossen. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 673 K durchgeführt, wobei die Heiz- bzw. Abkühlrate 10 K/min betrug.

3.2.3. Transportmessungen

Seebeckkoeffizient

Die Bestimmung der Seebeckkoeffizienten wurde am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen von Gert Homm durchgeführt. Einzelheiten zur Messanordnung und -durchführung sind in der Literatur aufgeführt [80]. Bei den Messungen der Thermospannung leitet sich das Verfahren aus der Definition des Seebeckkoeffizienten selbst her:

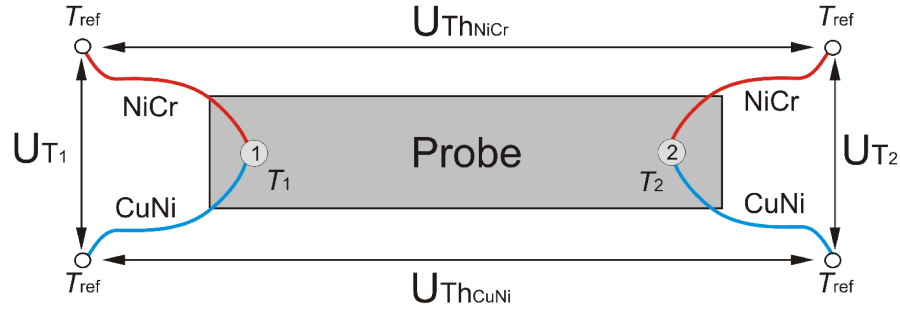


Abbildung 3.1.: Schematische Ansicht der Messparameter der Seebeckbestimmung (entnommen aus [80]).

$$S = \frac{U}{\Delta T}$$

An zwei Punkten der Probe werden Thermopaare (NiCr/CuNi) angebracht. Mittels geeigneter Verschaltung können die Temperaturen an den beiden Kontaktpunkten sowie die Thermospannung entlang der Probe ermittelt werden (s. Abb. 3.1). Die Thermospannungen (U_{T1} , U_{T2}) an den beiden Thermopaaren sind proportional den Temperaturdifferenzen (T_1 , T_2) zwischen den Kontaktpunkten und einer mittels einem Pt100-Thermosensor bestimmten Referenztemperatur (T_{ref}). Da es sich bei den Thermoelementen um Standardmaterialien handelt, können die Temperaturdifferenzen mittels einer Referenztafel [81] bestimmt werden. Die Potenzialdifferenz ($U_{Th(NiCr)}$, $U_{Th(CuNi)}$) zwischen den je gleichen Schenkeln ist die Thermospannung entlang der Probe. Beispielfhaft verläuft die Berechnung für den NiCr-Schenkel wie folgt:

$$\begin{aligned} U_{Th(NiCr)} &= S_{NiCr}(T_{ref} - T_1) + S_{Probe}(T_1 - T_2) + S_{NiCr}(T_2 - T_{ref}) \\ &= S_{Probe}(T_1 - T_2) - S_{NiCr}(T_1 - T_2) \\ &= (S_{Probe} - S_{NiCr}) * (T_1 - T_2) \\ \Rightarrow S_{gemessen} &= \frac{U_{Th(NiCr)}}{(T_1 - T_2)} = S_{Probe} - S_{NiCr} \\ \Rightarrow S_{Probe} &= S_{gemessen} + S_{NiCr} \end{aligned}$$

In Referenz [80] wurden der Beitrag des Leitungsmaterials in der verwendeten Apparatur untersucht und in Korrekturfunktionen eingearbeitet, so dass der Fehler der Seebeck-Bestimmung in einer Größenordnung von 1-2% liegt.

Die Messungen wurden an Probenkörpern vorgenommen, die aus KZT-Pulver kalt verpresst wurden, sowie solchen, die einem Langzeittempern unterzogen wurden. Ebenfalls wurden die Messungen an den KZS- bzw. SPS-kompaktierten Presslingen vorgenommen.

Elektrische Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit

Die elektrische Leitfähigkeit kann ebenso wie die Ladungsträgerkonzentration und die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht direkt gemessen werden. Die Bestimmung dieser Größen erfolgte am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen mittels Hall-Messungen und Messungen des spezifischen Widerstandes nach Van-der-Pauw, die von Markus Piechotka durchgeführt wurden. Eine genaue Beschreibung von Messapparatur und -vorgang findet sich in der Literatur [82].

Der Hall-Effekt beschreibt die Wirkung der Lorenzkraft auf bewegte Ladungsträger in einem Stromdurchflossenen Leiter, wenn senkrecht zur Stromrichtung ein Magnetfeld angelegt wird. Die Lorenzkraft wirkt dabei wiederum orthogonal zur Stromrichtung und zum Magnetfeld. Da die Richtung der Wirkung vom Ladungsträgertyp abhängig ist kommt es im Leiter zu einer Ladungsträgerseparation, die wiederum zu einem elektrischen Feld führt. Dieser Prozess setzt sich fort, bis die Lorenzkraft und die Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf die Ladungsträger im Gleichgewicht stehen. Das durch die Ladungstrennung aufgebaute elektrische Potenzial kann nun stromlos gemessen werden, die sogenannte Hall-Spannung U_H . Diese unterliegt folgenden Zusammenhängen mit Ladungsträgerkonzentration, -beweglichkeit und elektrischer Leitfähigkeit [83]:

$$U_H = \frac{1}{n \cdot e} \cdot \frac{I \cdot B}{d} = R_H \cdot \frac{I \cdot B}{d}$$

Hierbei steht n für die Ladungsträgerkonzentration, I für die Stromstärke, B für die Stärke des Magnetfeldes, d für den Durchmesser des Leiters und e für die Elementarladung des Ladungsträgers; R_H ist die Hall-Konstante des Materials. Mit der Änderung der Hall-Spannung mit dem Magnetfeld kann nun die Ladungsträgerdichte n nach

$$n = \frac{I \cdot B}{U_H \cdot d \cdot e}$$

bestimmt werden. Die Beweglichkeiten ergeben sich mit der elektrischen Leitfähigkeit σ nach

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \Rightarrow \mu = \frac{\sigma}{n \cdot e} = \sigma \cdot R_H$$

Bei der Messmethode nach Van-der-Pauw werden die Größen an einer hinreichend dünnen Schicht mit einer Vierpunktmessung bestimmt. Dieses Verfahren erlaubt beliebige Probengeometrien und ist daher nicht auf einen linearen Probenkörper beschränkt. Bestimmt wird dabei der spezifische elektrische Widerstand, aus dem die elektrische Leitfähigkeit durch Kehrwertbildung berechnet werden kann.

Die Messungen wurden an Probenkörpern vorgenommen, die aus KZT-Pulver kalt verpresst wurden, sowie solchen, die einem Langzeittempern unterzogen wurden.

Wärmeleitfähigkeit

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte mit Hilfe der Messung der Temperaturleitfähigkeit unter Verwendung einer Xenon-Flash-Apparatur Linseis XFA 500. Die Probe wird dabei in einem unter Schutzgas stehenden Ofen auf die Messtemperatur aufgeheizt. Anschließend wird eine Seite der Probe mittels einer Xenon-Blitzlampe von unten mit einer bestimmten Energiemenge bestrahlt, welche einen messbaren Temperaturanstieg an der Oberseite bewirkt. Die Messungen wurden an Probenkörpern vorgenommen, welche aus KZT-Pulvern nach dem oben beschriebenen Verfahren bei Raumtemperatur verpresst wurden.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit aus der Temperaturleitfähigkeit wird folgende Formel verwendet:

$$\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot c_p$$

Hier steht κ für die Wärmeleitfähigkeit, α für die gemessene Temperaturleitfähigkeit, ρ für die Dichte der Probe und c_p für die spezifische Wärmekapazität. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde die Temperaturleitfähigkeit in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 673 K bestimmt. Die Dichte wurde pyknometrisch bestimmt. Für die Wärmekapazität wurde die in Referenz [85] dargelegte theoretische temperaturabhängige Wärmekapazität von PbTe eingesetzt. Diese berechnet sich nach:

$$c_p = c_{p,300} + c_1 \cdot \frac{(T/300K)^{\alpha_c - 1}}{(T/300K)^{\alpha_c} + (c_1/c_{p,300})}$$

Hierbei ist T die Temperatur, $c_{p,300}$ steht für die spezifische Wärmekapazität bei 300 K ($c_{p,300}(\text{PbTe}) = 156\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $c_1(\text{PbTe}) = 9.5\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ und $\alpha_c(\text{PbTe}) = 1.15$ sind stoffspezifische Modellierungsparameter.

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Kristalldefekte und in diesem Sinne auch der Zusatz der Minoritätskomponente, Fremdatome und fehlgeordnete Partikeloberflächen zu einer Erhöhung der Wärmekapazität führen können und die auf diese Weise bestimmten Wärmeleitfähigkeiten daher untere Grenzwerte der tatsächlichen Wärmeleitfähigkeiten der Proben darstellen [86].

In vielen Publikationen wird unter Verwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit berechnet und durch dessen Subtraktion von der Gesamtwärmeleitfähigkeit die Gitterwärmeleitfähigkeit bestimmt und angegeben. In dieser Arbeit wird auf dieses Verfahren aus methodischen Gründen verzichtet. Die Lorenzzahl ist keine Konstante sondern von morphologischen und elektronischen Parametern abhängig [87, 14]. Insbesondere bei stark inhomogenen Systemen, wie in dieser Arbeit verwendet, lassen sich mit diesem Verfahren keine validen Aussagen treffen.

3.2.4. Pulverdiffraktometrie und Partikelgrößenbestimmung

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem automatischen Pulverdiffraktometer Stoe StadiP mit Debye-Scherrer Geometrie in Transmission an rotierenden Proben aufgenommen. Das Gerät arbeitet mit monochromatischer $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0.154056\text{ nm}$), die Detektion erfolgt über einen ortsempfindlichen Zählrohr, der einen Winkelbereich von ca. 2° abdeckt. Der Vergleich mit theoretischen Pulverdiffraktogrammen und deren Berechnung erfolgten mit der geräteeigenen Software WinXPow [88].

Kleine Kristallite verursachen eine Verbreiterung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm. Ebenfalls verbreitert werden die Reflexe durch Spannungen im vermessenen Material [89]. Die Extraktion von Informationen über Spannung und Kristallitgröße aus Pulverdiffraktogrammen kann auf mehrfache Weise vorgenommen werden. Die mittlere Größe der Kristallite kann aus der Reflexbreite bei halber Reflexintensität (FWHM, *full-width-at-half-maximum*) mit der Scherrer-Gleichung berechnet werden. Für eine analytische Trennung von Größen- und Spannungseffekten kann ein Williamson-Hall-Plot ebenfalls unter Verwendung der FWHM angefertigt werden. Bei diesem kann aus der Steigung auf die spannungsbedingte und aus dem Achsenabschnitt auf die größenbedingte Reflexverbreiterung geschlossen werden [89]. Beide Verfahren berücksichtigen jedoch keine Geräteparameter,

die ebenfalls für eine endliche Breite der Reflexe verantwortlich sind und führen somit systematisch zu geringen Kristallitgrößen. Zur Bestimmung der mittleren Kristallitgrößen und Gitterkonstanten sowie der quantitativen Phasenanalyse aus den Pulverdiffraktogrammen wurde deshalb in dieser Arbeit auf die Profilanpassung nach der Rietveld-Methode zurückgegriffen [90]. Bei diesem Verfahren wird die Differenz zwischen einem berechneten und dem gemessenen Pulverdiffraktogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate minimiert. Das Reflexprofil eines Pulverdiffraktogramms kann hierbei durch Gauss- oder Lorentzverteilungsfunktionen, bzw. mit Funktionen die diese beiden Verteilungsfunktionen mischen wie die Pseudo-Voigt-Funktion, beschrieben werden, wobei sowohl geräte- als auch materialspezifische Parameter einfließen. Zur Durchführung der Profilanpassung wurde das Programmpaket GSAS [91] mit der EXPGUI-Oberfläche [92] verwendet. Hierzu wurde wie folgt vorgegangen:

1. Es wurde die Profilfunktion CW 2 (continuous wave) verwendet. Diese arbeitet mit einer Multitermintegration der Pseudo-Voigt-Funktion nach der Simpson-Regel. Die Pseudo-Voigt-Funktion besteht aus einem Lorentz- und einem Gauss-Anteil, welche mittels eines Mischfaktors gegeneinander gewichtet werden.
2. Die geräteeigenen Profilparameter wurden durch die Verfeinerung eines Pulverdiffraktogramms von Silizium gewonnen. Hierzu wurde die standardisierte Siliziumprobe verwendet, die zur Kalibrierung des Gerätes eingesetzt wird. Hierbei wurden ausschließlich die Gauss-Parameter der Funktion und der Asymmetrieparameter angepasst.
3. Zur Ermittlung der Probenparameter wurde zuerst der Untergrund mit einem Chebyshev-Polynom mit 15 bis 25 Parametern angepasst. Anschließend wurden Gitterkonstanten und die Phasenanteile verfeinert. Zum Schluss wurden die Parameter LX und LY freigegeben, die für den Lorentzanteil an der größten- bzw. spannungsbedingten Reflexverbreiterung stehen.

Da auch instrumentelle Profilparameter einen Lorentzanteil aufweisen, wurde versucht, diesen zu ermitteln. Die Residualwerte der Verfeinerung der Geräteparameter mittels der Parameter GW, LY und des Asymmetrieparameters waren jedoch schlechter als die Verfeinerung allein auf Basis des Gauss-Anteils, weshalb wie beschrieben verfahren wurde. Eine Überprüfung der Ergebnisse wurde optisch anhand des Differenzplots durchgeführt, wobei das größte Augenmerk auf die Übereinstimmung der Halbhöhenbreiten gelegt wurde. Auch ein Vergleich mit den TEM-Aufnahmen ergab keinen substanziellen Widerspruch

zu den so ermittelten Kristallitgrößen. Da die Reflexverbreiterung aufgrund von Spannungen in der Regel einen erheblichen Gauss-Anteil aufweist, wurden exemplarisch für einige Proben Williamson-Hall-Plots angefertigt, die zwar eine große Streuung der Datenpunkte zeigten, jedoch im Rahmen einer Regressionsanalyse nur eine geringe Steigung aufwiesen, so dass die spannungsbedingte Reflexverbreiterung vernachlässigt wurde. Trotz dieses Vorgehens sind die so ermittelten Kristallitgrößen mit großen Unsicherheiten behaftet, so dass sie lediglich als Beleg für eine Größenordnung dienen können und nicht als exakte Mittelwerte geltend gemacht werden. Zur methodischen Bewertung siehe auch Referenz [93] und für Details zur verwendeten Profilkurve siehe Referenz [91].

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Probenserien hergestellt und deren physikalische Eigenschaften – insbesondere Seebeckkoeffizienten – bestimmt. Die dazu verwendeten Herstellungs- und Messverfahren wurden in Abschnitt 3 dargelegt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Messungen, sowie die röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen vorgestellt. Zunächst werden in Abschnitt 4.1 einige allgemeine Aspekte der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Syntheseroute, das *Co-Ballmilling* binärer und ternärer schmelzsynthetisch hergestellter Edukte, besprochen.

In Abschnitt 4.2 werden Komposite im System $(\text{PbTe})_m(\text{AgSbTe}_2)$ (LAST-m) vorgestellt. Folgend in den Abschnitten 4.3 und 4.4 werden die Systeme $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{10}(\text{AgSbTe}_2)$ (LASTT-10-0.5) und $(\text{PbTe})_m(\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}_2)$ (LABST-m-x) behandelt, welche sich von LAST-m durch partiellen isomorphen Ersatz eines Elementes in der Majoritäts- bzw. Minoritätskomponente ableiten.

Es wurden ebenfalls Untersuchungen an dotierten LAST-m Derivaten durchgeführt, bei denen 2 mol-% des Blei bzw. Tellur durch Übergangs- oder Seltenerdmetalle bzw. Sauerstoff ersetzt wurden (LAST-m:X); diese werden in Abschnitt 4.5 behandelt. Neben Variationen der stofflichen Zusammensetzung kamen an ausgewählten LAST-Derivaten verschiedene Kompaktierungsmethoden zum Einsatz. Die Messungen an den per Spark-Plasma-Sintern (SPS) oder Kurzzeitsintern (KZS) kompaktierten Probenkörpern finden sich in Abschnitt 4.6.

Schließlich wurden Komposite aus dem pseudobinären System $(\text{PbTe})_m((\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3)$ dargestellt und deren physikalische Eigenschaften bestimmt (Abschnitt 4.7). Hierbei kam neben der erwähnten *Co-Ballmilling* Synthese auch eine *bottom-up*-Route zum Einsatz, bei der auf nasschemisch-metallorganischem Weg dargestellte Tellurid-Nanopartikel thermisch versintert wurden (s. auch Abschnitt 3.1.1). Eine zusammenfassende Diskussion und Bewertung folgt dann in Abschnitt 4.8.

4.1. Allgemeine Aspekte der *Co-Ballmilling*-Route zur Darstellung telluridischer Komposite

Das allgemeine Vorgehen bei der *Co-Ballmilling*-Route zur Darstellung telluridischer Komposite wird in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Hier werden einige allgemeine Beobachtungen bei der Verwendung dieses Syntheseweges aufgeführt.

Die schmelzsynthetisch hergestellten Edukte für die Vermahlung wurden jeweils pulverdiffraktometrisch charakterisiert. Hierbei wurden keine Fremdreﬂexe festgestellt und die beobachteten Gitterkonstanten lagen jeweils im Bereich der Erwartungen mit teils minimalen aber nicht signifikanten Abweichungen von bereits publizierten Daten.

Die Beugungsexperimente führten zu scharfen Reflexen, die an der Basis leicht verbreitert waren, was als Hinweis auf eine gewisse Fehlordnung aufgrund der hohen Abkühlrate gewertet werden kann. Beispielhaft sind in Abbildung 4.1 die gemessenen Pulverdiffraktogramme von PbTe und AgSbTe₂ gezeigt (s. auch Abb. 4.20).

Die Schmelzreguli der Bleitelluride sind silbrig-glänzend bis matt hellgrau. Reines Bleitellurid ist mäßig spröde; die dotierten Bleitelluride erwiesen sich beim Mörsern gelegentlich als härter und spröder. Die Verbindungen des Systems AgM¹⁵Te₂ sind von matt dunkelgrauer Farbe und sehr hart und spröde; im System M₂¹⁵Te₃ finden sich dunkelgrau glänzende Reguli von schichtartigem Bruch.

Nach dem Vermahlungsprozess liegt das Komposit als feines dunkelgraues bis schwarzes Pulver vor. Die Pulverdiffraktogramme zeigen sehr breite Reflexe und sind stark verwascht. Der hohe Untergrund bei niedrigen Beugungswinkeln deutet auf einen erheblichen Anteil amorphisierten Reaktionsproduktes hin, der häufig bei hochenergetischen Vermahlungsprozessen mit kleinen Kugeln auftritt [74]. Beispielhaft ist dies in Abbildung 4.2 für (PbTe)₁₀(AgSbTe₂) ersichtlich.

Die Gitterkonstanten lassen sich aus solchen Pulverdiffraktogrammen nur sehr ungenau bestimmen, jedoch stimmen die Reflexlagen, -muster und -intensitäten mit dem erwarteten NaCl-Strukturtyp überein. Anhand von TEM-Aufnahmen können große polykristalline Partikelagglomerate ausgemacht werden, die aus einer Vielzahl von Partikeln mit Durchmessern im Bereich von 10 bis 50 nm bestehen (s. z. B. Abb. 4.7 und Abb. 4.22).

Der in Abbildung 4.3 gezeigte Williamson-Hall-Plot [89] des Pulverdiffraktogrammes in Abbildung 4.2 zeigt, dass die Verbreiterung der Reflexe nicht allein auf Größeneffekten

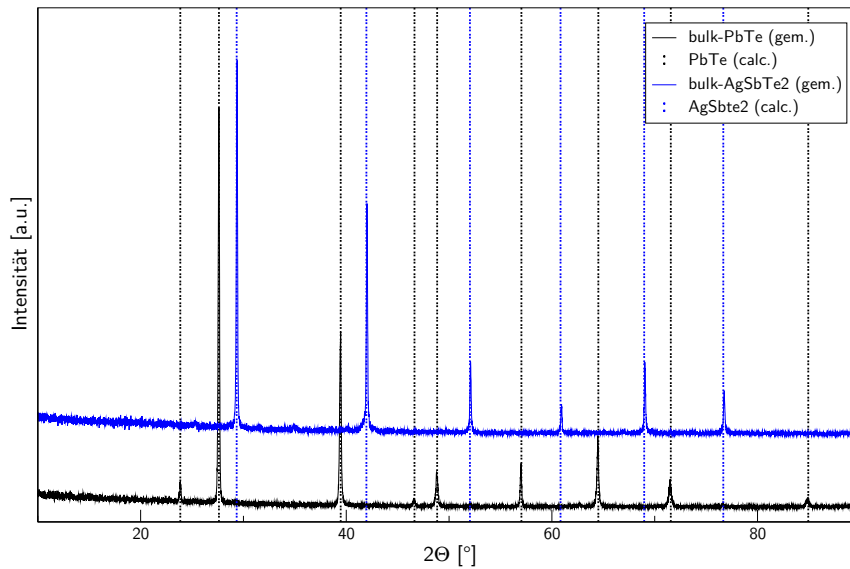


Abbildung 4.1.: Pulverdiffraktogramme von *bulk*-PbTe und *bulk*-AgSbTe₂ (durchgezogene Linien: theoretische Reflexlagen von PbTe und AgSbTe₂).

beruht, sondern zu einem erheblichen Teil durch Spannungen und Fehlstellen verursacht wird, die aufgrund des wiederholten punktuellen hohen Energieeintrages beim Vermahlungsprozess in das Material gelangen.

Bereits nach dem ersten Temperschritt (KZT, 1 h bei 673 K) sind die Partikel deutlich versintert. Die Farbe der Pulver ändert sich dabei von dunkelgrau zu hellgrau. In hochaufgelösten TEM-Aufnahmen findet man Partikelagglomerate mit Größen im μm -Bereich, die vermutlich wiederum aus mehreren Körnchen bestehen, die allerdings nicht mehr scharf voneinander abgegrenzt werden können (s. z. B. Abb. 4.4).

Aufgrund der hohen Fehlordnung und Spannung und der damit verbundenen erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit [94] reicht dieser kurze Temperaturimpuls aus, um zu weitgehend geordneten Kristalliten zu führen, was auch anhand der nun wiederum scharfen Reflexe im Pulverdiffraktogramm ersichtlicht ist (s. Abb. 4.5). Dies konnte auch anhand kalorimetrischer Untersuchungen nachvollzogen werden. Die in Abbildung 4.6 gezeigte Messung an frisch vermahlenem LAST-10 zeigen in der ersten Aufheizkurve drei breite exotherme Effekte zwischen Raumtemperatur und 573 K. Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um freiwerdende Gitterenergie bei verschiedenen Ausordnungsprozessen

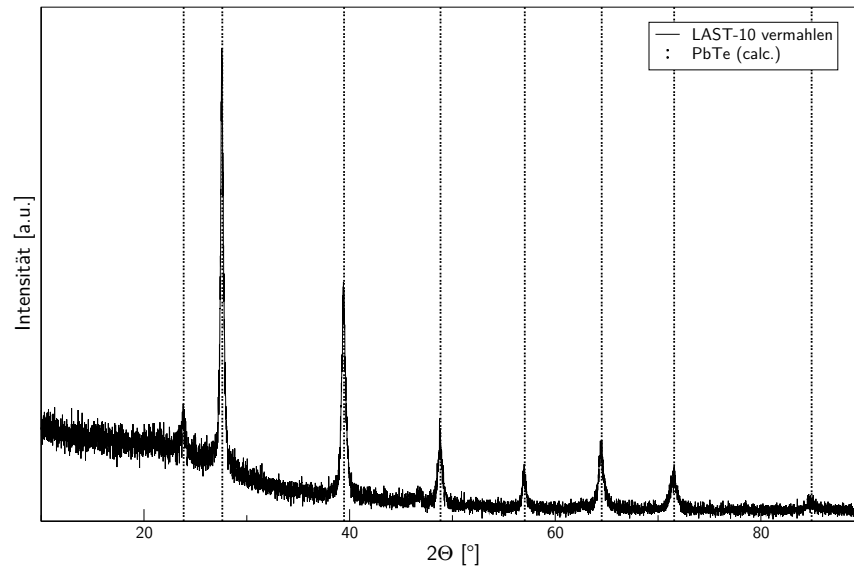


Abbildung 4.2.: Pulverdiffraktogramm des Produktes der gemeinsamen Vermahlung von PbTe und AgSbTe_2 (LAST-10) (durchgezogene Linien: theoretische Reflexlagen von PbTe).

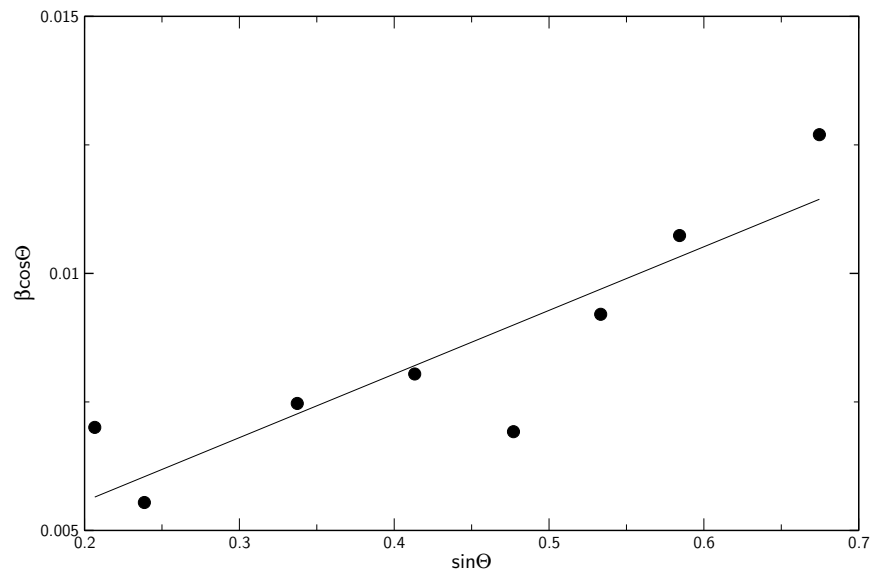


Abbildung 4.3.: Williamson-Hall-Plot [89] für das Vermahlungsprodukt von PbTe und AgSbTe_2 (LAST-10).

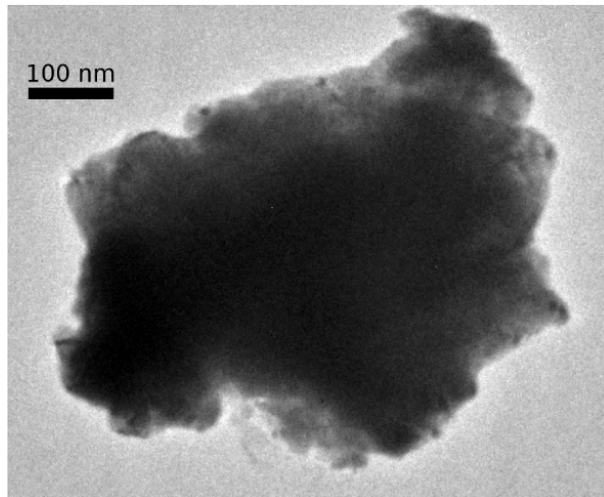


Abbildung 4.4.: TEM-Aufnahme eines KZT-LAST-10 Partikel-Aggregats.

handelt. Oberhalb von Temperaturen von 700 K finden sich zwei scharfe reversible endotherme Signale, die eine leichte Hysterese aufweisen. Diese werden mit einem teilweisen Aufschmelzen der Partikel assoziiert, was auch die erwähnte Versinterung der Partikel während des Kurzzeittemperns in lockerer Schüttung zu erklären vermag. Das Vorliegen zweier Signale kann entweder als deutliches Zeichen für das Vorliegen von zwei verschiedenen Phasen gewertet werden - möglicherweise die bereits in Referenz [55] beschriebenen Sb- und Sb,Ag-haltigen Bleitelluride - oder es handelt sich um eine Unterscheidung intra- und interpartikularer Versinterungsprozesse.

Nach dem Verpressen und einem weiteren Tempersschritt (LZT, 40 h bei 573 K) werden in den Pulverdiffraktogrammen weiterhin scharfe Reflexe beobachtet. Die Auswertung der Reflexbreiten ergibt hierbei in der Regel geringere mittlere Kristallitgrößen als bei den KZT-Pulvern (s. z. B. Tab. 4.1). Dies ist vermutlich auf das Zerbrechen von Partikeln durch den hohen Druck beim Verpressen zurückzuführen, wie es bei mechanisch legiertem PbTe bereits beobachtet wurde [95]. Allerdings könnten auch weitere Effekte wie die Bildung stark gespannter epitaxialer Grenzflächen durch Entmischung sowie die Bildung stark verzerrter Interdiffusionszonen der Partikel während des Temperns zur Reflexverbreiterung beitragen. Die ermittelten Korngrößen werden daher im weiteren lediglich als Beleg für das Vorliegen von Partikeln mit mittleren Durchmessern im Bereich zwischen 100 und 200 nm angesehen (s. auch Abschnitt 3.2.4).

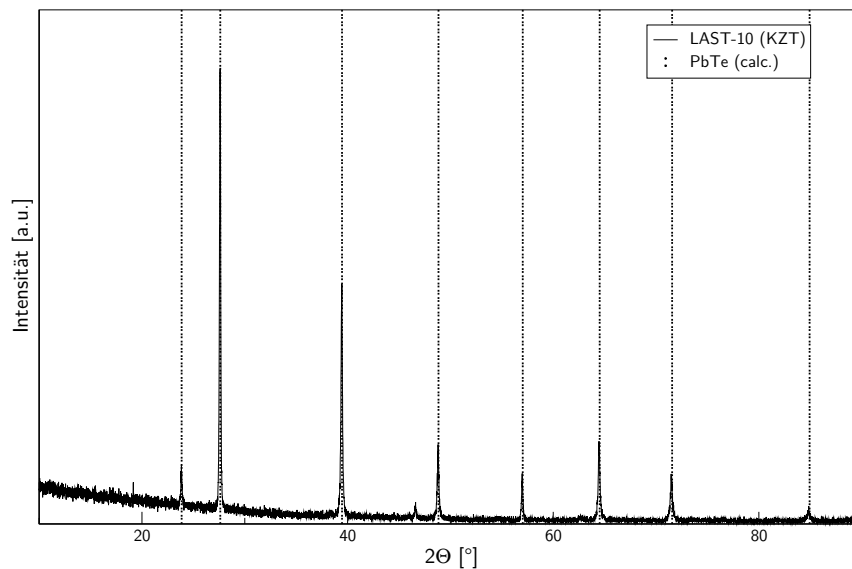


Abbildung 4.5.: Pulverdiffraktogramm des kurzzeitgetemperten Produkts der gemeinsamen Vermahlung von PbTe und AgSbTe₂ (KZT-LAST-10).

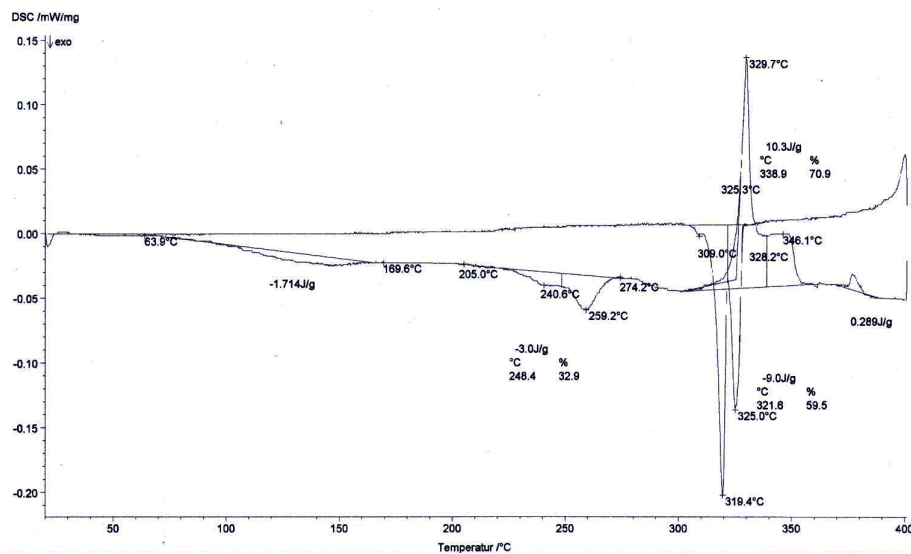


Abbildung 4.6.: Kalorimetrische Messung an frisch vermahlenem LAST-10 im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 673 K bei einer Heiz-/Abkühlrate von 10 K/min.

4.2. Kompositverbindungen aus Blei, Silber, Antimon und Tellur - $(\text{PbTe})_m(\text{AgSbTe}_2)$ - LAST-m

Bereits in Abschnitt 2.2.1 wurden die teils herausragenden thermoelektrischen Eigenschaften von Kompositmaterialien aus Blei, Antimon, Silber und Tellur (LAST-m) und deren vermutete Ursachen beschrieben. Wie der Tabelle am Ende dieses Abschnittes zu entnehmen ist (s. Tab. 4.6) besteht jedoch keine eindeutige Datenlage zu dieser Verbindungsklasse.

Sowohl die Darstellungsweise der Verbindungen als auch deren thermische Vorbehandlung und Abweichungen in der stöchiometrischen Zusammensetzung erzeugen teils erheblich voneinander differierende Konstellationen der drei maßgeblichen Einflussgrößen Seebeckkoeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit mit ebenso erheblichen Konsequenzen für die thermoelektrische Gütezahl.

4.2.1. Röntgenographische Untersuchungen

Die nach der allgemeinen Synthesvorschrift aus Abschnitt 3.1.3 hergestellten Komposite wurden sowohl nach der Vermahlung als auch nach beiden Temperschritten pulverdiffraktometrisch untersucht. Neben dem Vergleich mit berechneten Pulverdiffraktogrammen zur Feststellung der Identität der Substanzen konnten so Gitterkonstanten und durch Profilanpassungen (s. Abschn. 3.2.4) Informationen über die Korngrößen gewonnen werden. Ebenfalls festgestellt wurde so der Anteil an kohärent streuendem AgSbTe_2 , was Rückschlüsse über die Vollständigkeit des Vermahlungsprozesses und der Inkorporationsfähigkeit dieser Phase in der PbTe -Matrix zulässt.

In Tabelle 4.1 werden die Zusammensetzungen und Gitterkonstanten der verschiedenen Proben aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass die Korngrößen für alle Komposite im Bereich zwischen 100 und 200 nm anzusiedeln sind. Wie bereits in Abschnitt 4.1 angemerkt finden sich bei den LZT-Probenkörpern kleinere mittlere Partikeldurchmesser als bei den KZT-Pulvern.

Die Gitterkonstanten sowohl der KZT- als auch der LZT-Komposite sind gegenüber derjenigen des reinen PbTe oft leicht aufgeweitet. Je nach Herstellungsmethode finden andere Gruppen hingegen gleichbleibende oder leicht kontrahierte Gitterkonstanten (s. Tab. 4.1

Tabelle 4.1.: Gitterkonstanten, Korngrößen (Majoritätsphase) und Phasenanteile von LAST-m (n. f. = nicht feststellbar); Gitterkonstanten des verwendeten PbTe und Literaturwerte für verschiedene LAST-m am Ende.

		PbTe			AgSbTe ₂	
		Korngröße [nm]	GK [Å]	Anteil	GK [Å]	Anteil
LAST-10(1)	KZT	131	6.482(1)	100%	n. f.	n. f.
	LZT	114	6.477(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-10(2)	KZT	141	6.463(1)	99%	6.129(1)	1%
	LZT	109	6.478(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-15	KZT	167	6.491(1)	100%	n. f.	n. f.
	LZT	106	6.450(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-20	KZT	124	6.489(1)	100%	n. f.	n. f.
	LZT	108	6.521(1)	100%	n. f.	n. f.
PbTe	bulk		6.461(1)			
AgSbTe ₂	bulk				6.084(1)	
LAST-10 [4]	bulk		6.395			
LAST-18 [96]	FK		6.460			

unten). Vermutlich ist die Aufweitung ebenfalls dem hohen Maß an Fehlordnung geschuldet, welches durch die Synthese verursacht wird. Ferner lassen sich in den Pulverdiffraktogrammen keine oder nur sehr geringe Anteile an verbliebenem AgSbTe₂ nachweisen, wobei dessen Gitterkonstante stark aufgeweitet ist.

4.2.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die TEM-Untersuchung von LAST-10 wurde am frisch vermahlenden Pulver und am KZT-Komposit durchgeführt. Die frisch vermahlene Substanz besteht aus polykristallinen Agglomeraten mit Durchmessern in der Größenordnung von ca. 1 µm, die aus Kristalliten mit Durchmessern im Bereich von 20 bis 100 nm bestehen (s. Abb. 4.7).

Hochaufgelöste Aufnahmen zeigen wohl ausgeordnete, weitgehend homogene Bereiche im Partikelinneren und eine amorphe Partikelgrenzschicht von ca. 1 nm Dicke (s. Abb. 4.8). Eine an dieser Stelle durchgeführte Elementaranalyse ergibt eine Zusammensetzung von Pb₁₀Ag_{0.7}Sb_{0.9}Te₁₁. Weitere ortsaufgelöste Elementaranalysen zeigen, dass die Verteilung der Elemente innerhalb der Partikelagglomerate inhomogen ist. Zwar sind an allen Punkten alle beteiligten Elemente vorhanden, jedoch weichen die stöchiometrischen Verhältnisse etwas von der nominellen Zusammensetzung ab, wobei in der Regel der Blei- und Tellurgehalt geringer ist und das Verhältnis von Silber zu Antimon von 1 abweicht (s. Abb.

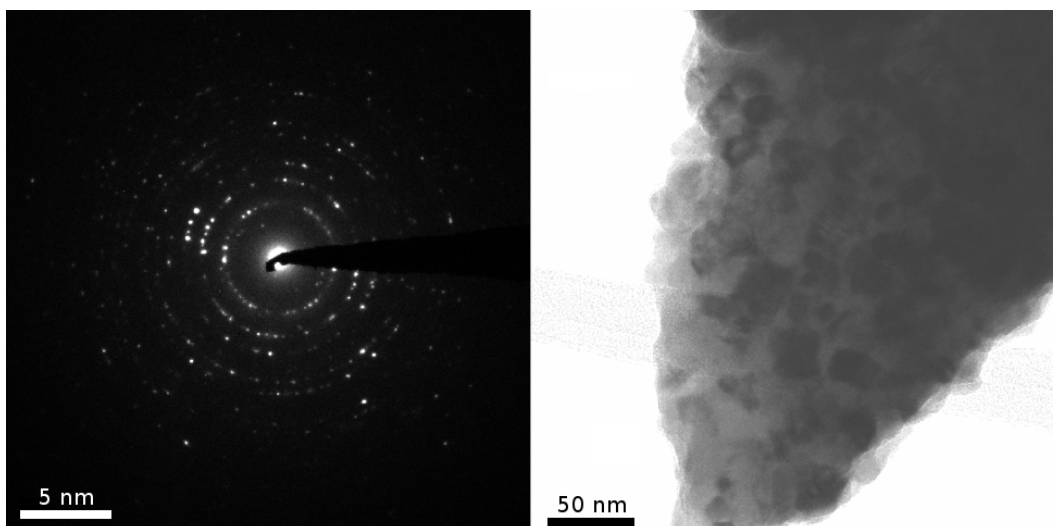


Abbildung 4.7.: Elektronenbeugung und TEM-Aufnahme von ungetempertem LAST-10.

Tabelle 4.2.: Ergebnis der ortsaufgelösten Elementaranalysen des in Abbildung 4.9 gezeigten Partikelagglomerats; alle Angaben in mol-%.

Punkt	Pb	Ag	Sb	Te	Norm. Elementverhältnis
1	41.88	7.97	3.43	46.56	10.0 : 1.9 : 0.8 : 11.1
2	41.17	5.16	5.51	48.16	10.0 : 1.3 : 1.3 : 11.7
3	40.63	5.00	7.17	47.18	10.0 : 1.2 : 1.8 : 11.6
4	44.00	4.98	3.00	47.82	10.0 : 1.1 : 0.7 : 10.9
5	39.77	5.57	6.89	47.54	10.0 : 1.4 : 1.7 : 12.0
6	42.12	5.19	6.13	46.56	10.0 : 1.2 : 1.5 : 11.1
Nominal					10.0 : 1.0 : 1.0 : 12.0

4.9 und Tab. 4.2). Trotz der röntgenographischen Homogenität des Komposits zerfällt die Minoritätskomponente offenbar bereits beim Vermahlen in silber- oder antimonreichere Domänen.

Die Vergleichsuntersuchung an KZT-LAST-10 zeigt, dass es bereits durch einstündiges Tempern bei 673 K zu einer deutlichen Entmischung der Phasen kommt. Innerhalb der Partikel existieren sowohl homogen geordnete Bereiche (s. Abb. 4.10-b) als auch Stellen, an denen innerhalb der Matrix stark verzerrte und hexagonal geordnete Domänen vorliegen, welche von sphäroider Gestalt sind und Durchmesser in der Größenordnung von 5 nm aufweisen. Die in Abbildung 4.10-a erkennbare, hexagonal ausgeordnete Region kann mit einem Netzebenenabstand von ca. 2.1 Å entweder Sb_2Te_3 oder $\text{Pb}_m\text{Sb}_{2n}\text{Te}_{m+3n}$ zugeordnet werden. Neben diesen beiden Phasen sind in den Abbildungen 4.10-a und 4.10-c weitere Domänen zu erkennen, die nicht eindeutig zuzuordnen sind.

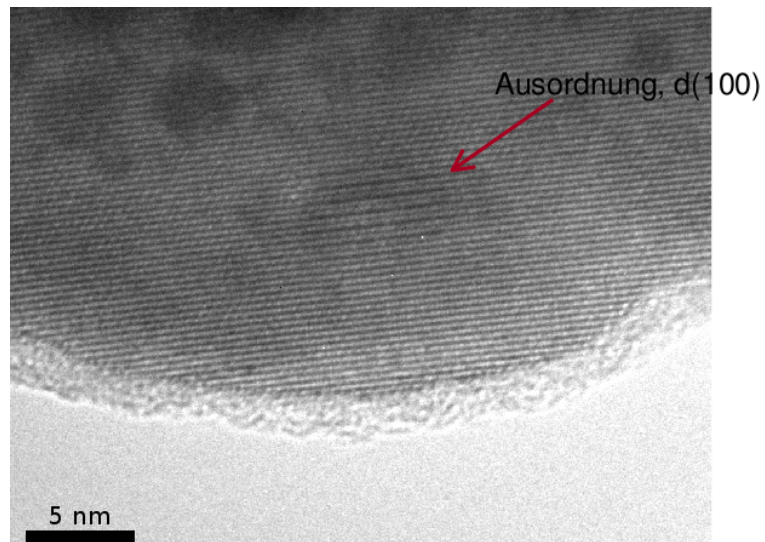


Abbildung 4.8.: HRTEM-Aufnahme eines LAST-10 Partikels mit amorpher Grenzschicht.

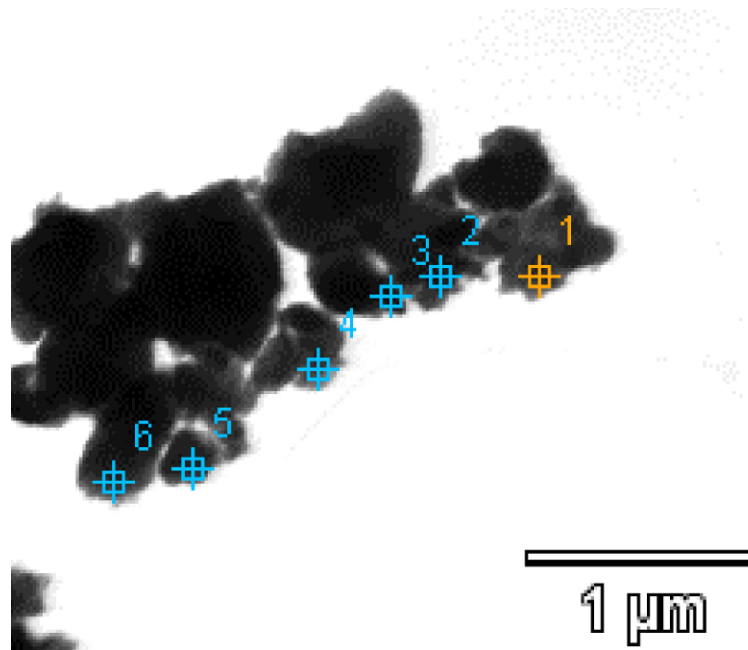


Abbildung 4.9.: TEM-Übersichtsaufnahme eines ungetemperten LAST-10 Partikelagglomerats. An den markierten Stellen durchgeführte Elementaranalysen finden sich in Tabelle 4.2.

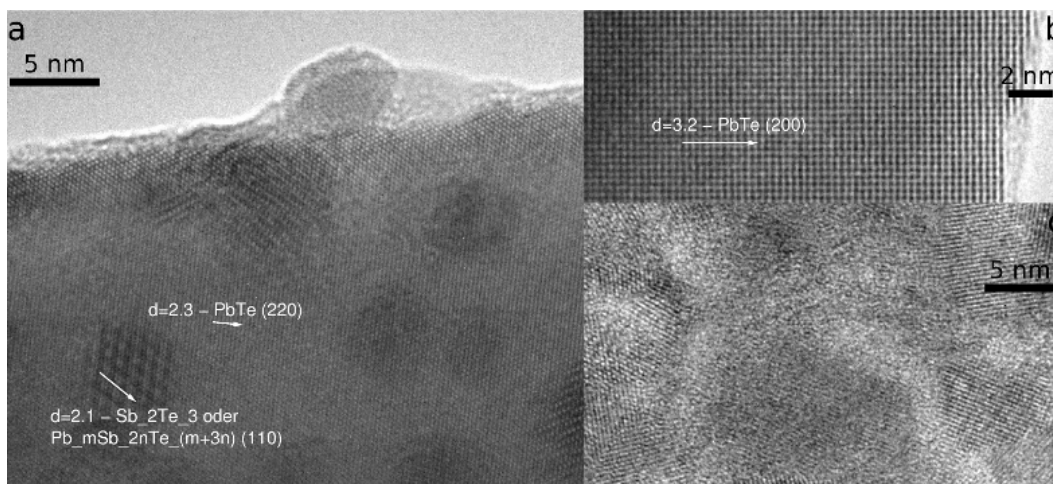


Abbildung 4.10.: HRTEM-Aufnahmen von KZT-LAST-10. a: Partikelrand mit eingelagertem Sb_2Te_3 , b: Vollständig geordnete Pb-reiche Region, c: Ag,Sb-reiche Region mit Verzerrungen; Elementaranalyse für b und c in Tab. 4.3.

Tabelle 4.3.: Elementaranalysen für Abb. 4.10-b,c; alle Angaben in mol-%.

Aufnahme	Pb	Ag	Sb	Te	Norm. Elementverhältnis
b	43.81	1.85	3.11	50.68	10 : 0.4 : 0.7 : 11.6
c	33.88	7.94	6.21	51.58	10 : 2.3 : 1.8 : 15.2
Nominal					10.0 : 1.0 : 1.0 : 12.0

Eine durchgehende Kohärenz der Domänengrenzflächen ist nicht zu erkennen. Zwar erkennt man in Abbildung 4.10-a deutlich verzerrte, aber kohärente bzw. semi-kohärente Übergänge zwischen den Domänen, jedoch liegen in Abbildung 4.10-c weitgehend regellos aneinandergrenzende Bereiche vor. Die Partikel sind ebenfalls von einer ca. 1 nm dicken amorphen Grenzschicht bedeckt.

Die orts aufgelöste Elementaranalyse geordneter Bereiche und solcher, in denen eine ausgeprägte Domänenstruktur vorliegt, macht deutlich, dass innerhalb der Partikel – neben Ag, Sb-haltigem PbTe – Regionen vorliegen, die aus einem Ag, Sb-reichen Phasengemisch bestehen (s. Abb. 4.10-b,c und Tab. 4.3).

Die inhomogene Elementverteilung zeigt sich auch in den in Abbildung 4.11 gezeigten Elementkartierungen. Während Blei und Tellur über den gesamten Ausschnitt weitgehend homogen verteilt sind, finden sich die anderen beiden Elemente in bestimmten Bereichen angereichert und in anderen wiederum nahezu gar nicht. Zu beachten ist ferner, dass die Bereiche des Vorhandenseins nicht immer deckungsgleich sind (s. blaue Markierungen in Abb. 4.11).

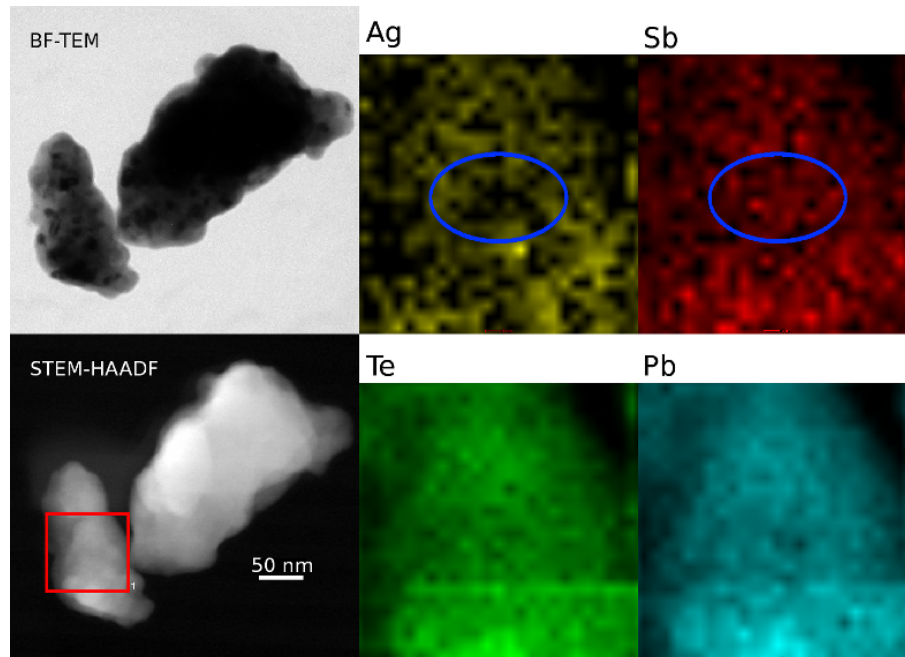


Abbildung 4.11.: Hellfeld- und Dunkelfeld-TEM-Aufnahme von KZT-LAST-10 mit Elementkarte des rot markierten Ausschnittes. Die blaue Markierung zeigt Bereiche mit stark unterschiedlicher Ag- und Sb-Konzentration.

Neben den bereits erwähnten Verbindungen Sb_2Te_3 und $\text{Pb}_m\text{Sb}_{2n}\text{Te}_{m+3n}$ sowie bleihaltigem AgSbTe_2 liegen wahrscheinlich eine Reihe weiterer Phasen vor. Untersuchungen verschiedener Gruppen zu den Phasenbeziehungen in den Systemen Pb-Sb-Te [97], Ag-Pb-Te [98], Ag-Pb-Sb [99] und Ag-Sb-Te [100, 101], sowie eine Studie über die Phasensegregation in silberarmem LAST-18 [56] und orts aufgelöste Messungen des Seebeckkoeffizienten [57] legen zumindest nahe, dass in den untersuchten Materialien eine Vielzahl von Phasen koexistieren können. Die Bildung dieser Phasenvielfalt wird im vorliegenden Fall zusätzlich durch die Syntheseroute begünstigt, die im ersten Schritt zu stark fehlerhaltigen Kristalliten führt und über den hohen, lokal und zeitlich begrenzten Energieeintrag die Bildung metastabiler Phasen ermöglichen dürfte. Ferner konnte durch Kernresonanzexperimente an LAST-18 gezeigt werden, dass bei Anwesenheit von Silber deutlich mehr Antimon in eine PbTe-Matrix inkorporiert werden kann als es im quasibinären System $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ möglich ist [55], was im vorliegenden Fall ebenfalls an der Elementaranalyse von Abbildung 4.10-b ersichtlich ist, welche zeigt, dass sich ca. 7 mol-% Antimon in der PbTe-Matrix befinden.

Eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchkanten von LZT-LAST-10 zeigt die herstellungsbedingt plättchenförmige Gestalt der Kompositpartikel. Auch hier

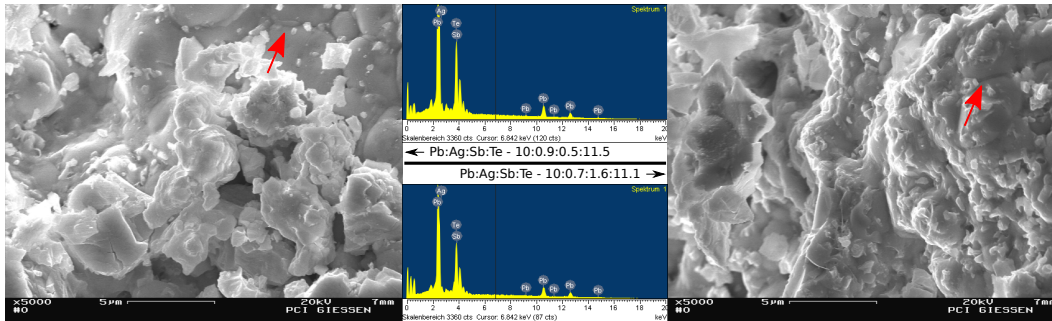


Abbildung 4.12.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Spektren von LZT-LAST-10; Rote Pfeile: deutlich sichtbare Partikelgrenzen.

liegt eine inhomogene Elementverteilung vor. Auf beiden in Abbildung 4.12 gezeigten Aufnahmen und den zugehörigen EDX-Spektren ist zu erkennen, dass die Partikeldurchmesser eine breite Größenverteilung annehmen und großflächige Abweichungen von der nominellen Zusammensetzung existieren, wobei wie im KZT-Fall entweder Silber oder Antimon angereichert ist. Trotz Verpressen und anschließendem Sintern sind aneinandergrenzende Partikel noch deutlich voneinander abgegrenzt (s. rote Markierungen in Abb. 4.12), wodurch die niedrige elektrische und Wärmeleitfähigkeit erklärt werden kann (s. Abschnitt 4.2.3).

4.2.3. Thermospannung und elektrische Leitfähigkeit

Die Messungen der Thermospannungen von KZT- und LZT-LAST-m ergeben ein uneinheitliches Bild; es ist weder ein von der Zusammensetzung eindeutig abhängiger Trend zu erkennen, noch zeigen Proben nominell gleicher Zusammensetzung - zumindest bei tiefen Temperaturen - identisches Verhalten.

Die kurzzeitgetemperten Proben zeigen abgesehen von LAST-10(2) oberhalb von 150 K p-leitendes Verhalten, wobei einzig die Probe mit dem geringsten AgSbTe_2 -Gehalt unterhalb dieser Temperatur n-leitend ist. Bei Raumtemperatur liegen Seebeckkoeffizienten von $310 \mu\text{V/K}$ (KZT-LAST-10(1)), $470 \mu\text{V/K}$ (KZT-LAST-15) und $130 \mu\text{V/K}$ (KZT-LAST-20) vor (s. Abb. 4.13), wobei die Messkurven einem recht flachen Verlauf folgen.

Ähnlich inkohärent ist das Bild bei den LZT-Proben, bei denen oberhalb von 150 K wiederum p-leitendes Verhalten vorliegt. Bei LAST-10(1) und LAST-20 führte die LZT-Behandlung zu einer Erhöhung der Thermospannung über den gesamten Temperaturbereich der Messung, während LZT-LAST-15 eine Absenkung des Seebeckkoeffizienten erfuhr. Es liegen

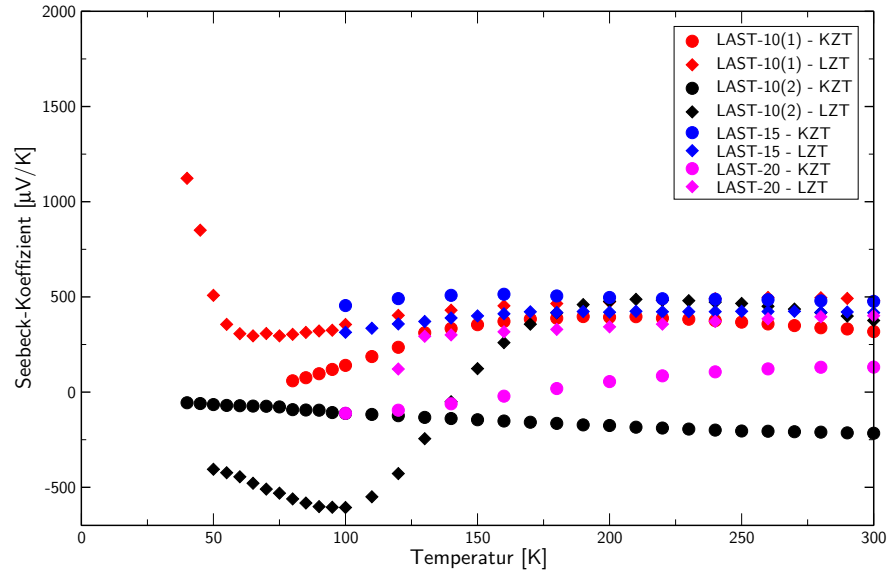


Abbildung 4.13.: Seebeckkoeffizienten von KZT- und LZT-LAST-m ($m = 10, 15, 20$).

bei Raumtemperatur Thermospannungen von ca. $500 \mu\text{V/K}$ (LZT-LAST-10(1)), $410 \mu\text{V/K}$ (LZT-LAST-15) und $390 \mu\text{V/K}$ (LZT-LAST-20) vor. Über den gesamten Temperaturbereich ist bei LZT-LAST-m ein höherer AgSbTe_2 -Gehalt mit einem höheren Seebeckkoeffizienten verbunden. Der Verlauf der Messkurven ist oberhalb 150 K weitgehend parallel. Bei Temperaturen unter 150 K knickt die Messkurve von LZT-LAST-20 zu niedrigeren Thermospannungen ab. Für LAST-10(1) finden sich unterhalb von 60 K sehr hohe Seebeckkoeffizienten von bis über $1000 \mu\text{V/K}$. Der extrem hohe Seebeckkoeffizient bei tiefen Temperaturen dürfte auf das Auftreten eines *phonon-drag* zurückzuführen sein, bei dem Ladungsträger mit Gitterschwingungen niedriger Frequenz interagieren, was zu einem extremen Anstieg des Seebeckkoeffizienten führt. Dieses Phänomen tritt in der Regel nur bei sehr niedrigen Temperaturen auf und ist daher nur von geringer praktischer Bedeutung [15].

Ein weitgehend vom oben Beschriebenen abweichendes Verhalten wird bei LAST-10(2) beobachtet. Die KZT-Probe ist über den gesamten Temperaturbereich der Messung n-leitend, wobei auch hier ein kontinuierlicher Anstieg des Absolutwertes des Seebeckkoeffizienten zu beobachten ist. Möglicherweise wird dies durch die nicht vollständige Inkorporation der Minoritätskomponente in die PbTe-Matrix hervorgerufen (s. auch Tab. 4.1). Für die LZT-Probe ist ein abweichendes Verhalten nur bei Temperaturen unterhalb 170 K zu beobachten. Oberhalb von 170 K nähert sich die Kurve in Verlauf und absoluten Werten dem oben Beschriebenen an.

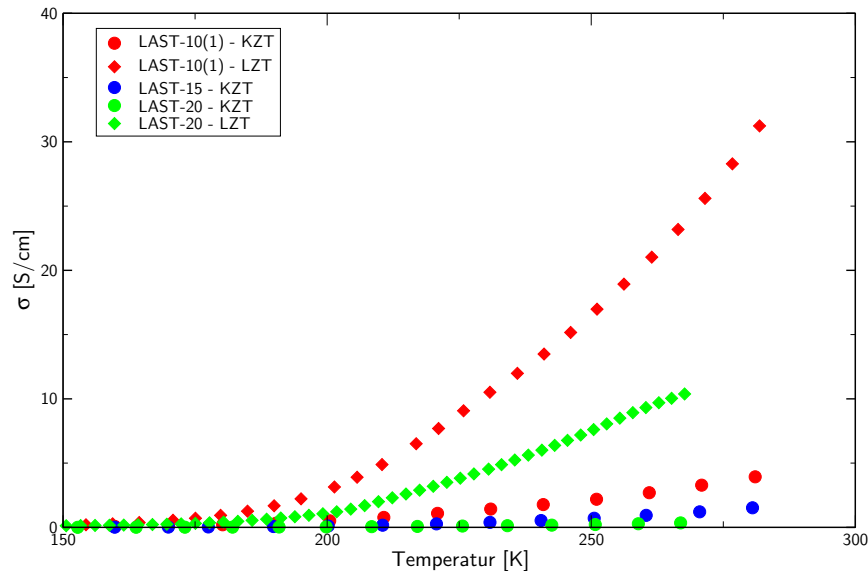


Abbildung 4.14.: Elektrische Leitfähigkeiten von KZT- und LZT-LAST-m.

Sowohl die KZT- wie auch die LZT-Probenkörper zeigen einen sehr hohen elektrischen Widerstand. Bei den erstgenannten liegt die elektrische Leitfähigkeit über den Temperaturbereich der Messung durchgehend unterhalb von 5 S/cm.

Etwas besser leiten durch das LZT konsolidierte Probenkörper den elektrischen Strom. Hier werden bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten von ca. 30 S/cm für LAST-10 bzw. 10 S/cm für LAST-20 erreicht, was ungefähr einer Verzehnfachung der Leitfähigkeit durch die thermische Langzeitbehandlung entspricht (s. Abb. 4.14). Im Vergleich zu den elektrischen Leitfähigkeiten, die bei schmelzsynthetisch hergestellten Volumenmaterialien gefunden wurden (s. Tab. 4.6) sind die hier gemessenen Werte jedoch sehr niedrig.

Bei steigender Temperatur sinkt der elektrische Widerstand der pulvermetallurgisch hergestellten LAST-m ab. Dies widerspricht den Beobachtungen, die an Volumenmaterialien gemacht wurden [4] und die einen für stark entartete Halbleiter typischen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zeigen.

Da im vorliegenden Fall die elektrische Leitfähigkeit des gesamten Ensembles und nicht allein des Materials bestimmt wurde, deutet dies auf einen erheblichen Einfluß der Partikelgrenzflächen hin. Mit steigender Temperatur wächst die Übertrittswahrscheinlichkeit von Ladungsträgern, so dass hier die elektrische Leitfähigkeit steigt. Ferner reduziert der Konsolidierungsprozess beim Tempern die Zahl der Punktdefekte und verringert somit ebenfalls die Zahl der Streuzentren für Ladungsträger.

Tabelle 4.4.: Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten von KZT- und LZT-LAST-m bei Raumtemperatur.

Zusammensetzung	Typ	n [cm ⁻³]	μ [cm ² /(Vs)]	Darstellungsmethode	Lit.
KZT-LAST-10(1)	p	$1.9 \cdot 10^{17}$	1145		
LZT-LAST-10(1)	p	$1.1 \cdot 10^{17}$	224		
KZT-LAST-15	p	$4.4 \cdot 10^{17}$	25		
KZT-LAST-20	p	$2.9 \cdot 10^{17}$	8.5		
LZT-LAST-20	p	$4.5 \cdot 10^{17}$	149		
LAST-18	n	$0.5 \cdot 10^{19}$	778	Schmelze	[63]
LAST-18	n	$1.8 \cdot 10^{19}$	105	Solvothermal + Schmelze	[103]
Ag _{0.8} Pb ₁₈ SbTe ₂₀	p	$1.2 \cdot 10^{17}$	-	MA-SPS	[104]
Ag _{0.8} Pb _{22.5} SbTe ₂₀	n	$6.6 \cdot 10^{18}$	220	MA-SPS	
Ag _{0.8} Pb _{22.5} SbTe ₂₀ (3d)	n	$2.3 \cdot 10^{18}$	513		[102]
Ag _{0.8} Pb _{22.5} SbTe ₂₀ (10d)	n	$3.0 \cdot 10^{18}$	540		
Ag _{0.8} Pb _{22.5} SbTe ₂₀ (30d)	n	$3.3 \cdot 10^{18}$	558		

Die Ladungsträgerkonzentrationen (n) und -beweglichkeiten (μ) der Komposite für Raumtemperatur sind in Tabelle 4.4 zusammen mit einigen Vergleichswerten aus der Literatur aufgeführt. Der Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Werte mit Literaturdaten macht deutlich, dass die Ladungsträgerkonzentrationen stark von den Herstellungs- und Verarbeitungsmethoden abhängen. So werden bei pulvermetallurgischen Verfahren meist sehr geringe Ladungsträgerkonzentrationen festgestellt, die im Bereich von $10^{17}/\text{cm}^3$ bis $10^{18}/\text{cm}^3$ liegen, wobei die in Referenz [102] aufgeführten, für dieses Verfahren relativ hohen Werte auf die große Abweichung von der nominalen Stöchiometrie von LAST-18 zurückzuführen sind. Bei LAST-10 findet sich nach dem LZT eine verringerte Ladungsträgerkonzentration während sie bei LAST-20 deutlich ansteigt. Ebenso verhält es sich mit den Ladungsträgerbeweglichkeiten.

4.2.4. Wärmetransport

Im Rahmen der Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften wurden auch die Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen LAST-m bestimmt (s. Abb. 4.15). Die Bestimmung wurde an Presslingen durchgeführt, die aus pulverförmigen KZT-LAST-m kalt verpresst wurden; Dichtebestimmungen fanden im Anschluß statt (s. Tab. 4.5).

Erkennbar ist, dass bei der Probe mit der geringsten relativen Dichte (LAST-15) beim ersten Messdurchgang bei Temperaturen oberhalb 550 K ein deutlicher Anstieg der Wärme-

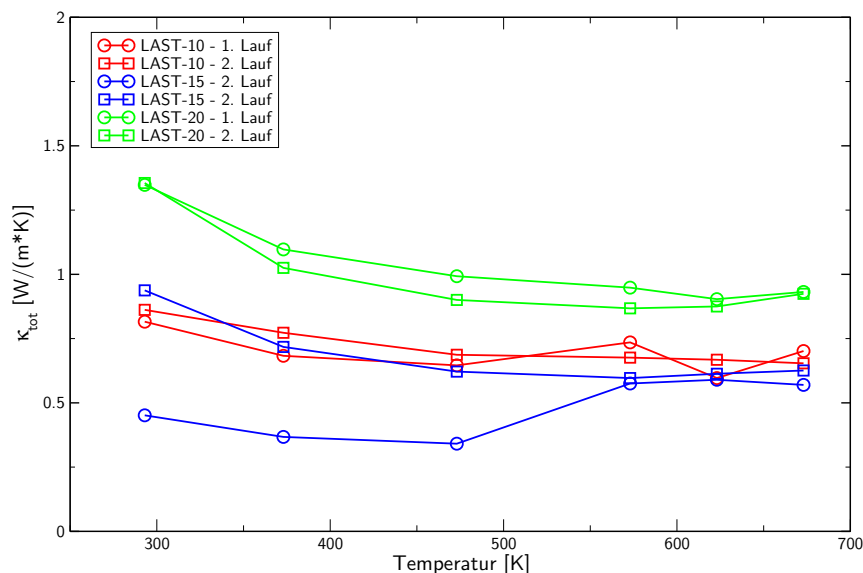


Abbildung 4.15.: Wärmeleitfähigkeiten von LAST-m.

Tabelle 4.5.: Dichte der LAST-m Presslinge nach der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

	Dichte [g/cm^3]	Theor. Dichte [g/cm^3]	Relative Dichte
LAST-10	7.366	8.150	90.4%
LAST-15	6.925	8.181	84.7%
LAST-20	7.688	8.198	93.9%

leitfähigkeit stattfindet. Vermutlich beginnen die Partikel in diesem Temperaturbereich deutlich zusammenzusintern, so dass im zweiten Durchlauf die Wärmeleitfähigkeit bei einem deutlich höheren Wert einsetzt.

Für alle Proben ist im 2. Messlauf ein Absinken der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur zu beobachten. Die Komposite lassen sich in 2 Gruppen einteilen. Während LAST-10 und LAST-15 Gesamtwärmeleitfähigkeiten unterhalb von $1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ zeigen, liegen die Werte für LAST-20 insbesondere bei niedrigen Temperaturen deutlich darüber. Ein mögliches Erklärungsmodell hierfür ist in der höheren relativen Dichte des LAST-20 Presslings zu suchen; möglicherweise ist bei dieser Dichte eine kritische Anzahl an Berührungspunkten zwischen den Partikeln überschritten, so dass sich Phononen und Ladungsträger deutlich ungehinderter ausbreiten können.

Dem widerspricht allerdings die Tatsache, dass LAST-15 im 2. Messlauf eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit aufweist wie LAST-10. Dies spricht vielmehr dafür, dass neben der Dichte des Presslings materialinhärente Faktoren dafür verantwortlich sind. Es ist also wahr-

scheinlich, dass die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem AgSbTe_2 -Gehalt abnimmt. Aufgrund der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit ist der Anteil des phononischen Wärmetransportes an der Gesamtwärmeleitfähigkeit mit hoher Wahrscheinlichkeit überwiegend. Hierfür spricht auch die mit steigender Temperatur abnehmende Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitiger Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Mit steigender Temperatur steigt die Zahl geladener Defekte im Partikelinneren, welche als zusätzliche Streuzentren für Gitterschwingungen fungieren.

4.2.5. Thermoelektrischer Leistungsfaktor und Gütezahl

In Abbildung 4.16 sind die thermoelektrischen Leistungsfaktoren von LAST-m gegen die Temperatur aufgetragen. Oberhalb 200 K ergibt sich für die LZT-Proben ein starker Anstieg, welcher auf die stark ansteigende elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. So zeigt LZT-LAST-20 einen Leistungsfaktor von ca. $1.5 \mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$ und LZT-LAST-10 erreicht einen Wert von ca. $7.8 \mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$.

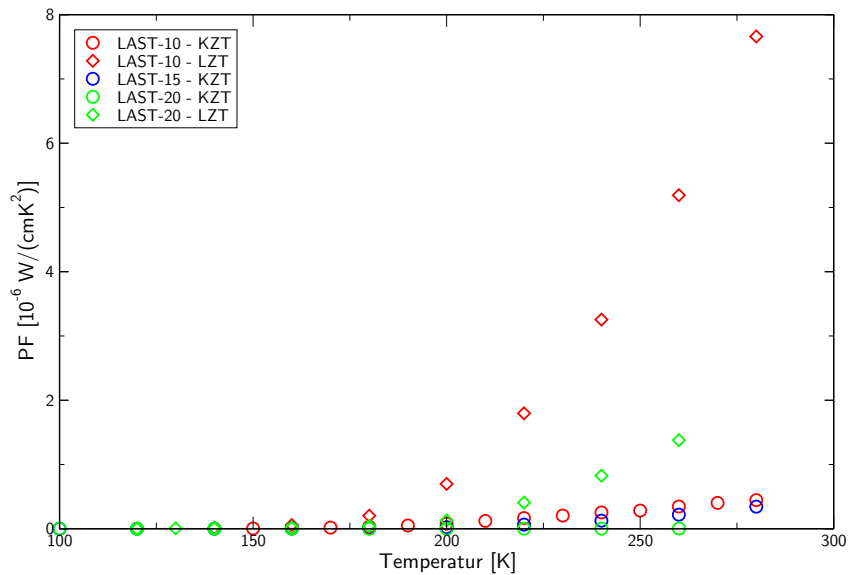


Abbildung 4.16.: Thermoelektrische Leistungsfaktoren von LAST-m.

In Tabelle 4.6 werden die in dieser Arbeit ermittelten Werte für Seebeckkoeffizienten, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Gütezahl literaturbekannten Daten gegenüber gestellt. Dazu wurden die Werte für den Seebeckkoeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit von LZT-LAST-10(1), LZT-LAST-20 und KZT-LAST-15 sowie die im zweiten

Messdurchgang ermittelten Wärmeleitfähigkeit verwendet. Ersichtlich ist wie bereits bei den Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten (s. Tab. 4.4), dass die ermittelten Werte stark von der Synthese- und Verarbeitungsmethode abhängen. Es zeigt sich ein Trend, dass pulverbasierte Verfahren eher zu hohen positiven Thermospannungen und niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten führen, während schmelzsynthetische Verfahren zu n-leitenden Verbindungen führen, die höhere elektrische Leitfähigkeiten und niedrigere Thermospannungen aufweisen. Diese Tendenz ist jedoch nicht eindeutig.

Für die Inversion des Majoritätsladungsträgertyps gegenüber den LAST-m Volumenmaterialien können zwei Effekte verantwortlich gemacht werden. Der teils recht hohe Antimonanteil, der in den ortsaufgelösten Elementaranalysen gefunden wurde spricht für einen Einbau des Elements sowohl im kationischen Teilgitter, wo es als Donor wirkt, als auch auf Tellurgitterplätzen, wo eine Akzeptorwirkung entfaltet wird [43]. Zusammen mit dem Silber, welches auf Kationgitterplätzen ebenfalls als Akzeptor wirkt, kann es auf diese Weise zu einer Verschiebung in Richtung p-Leitung kommen. Als weiterer Hinweis darauf kann die n-Leitung des Komposits KZT-LAST-10(2) gewertet werden, welches n-leitend ist und bei dem der Vermahlungsprozess nicht zu einem vollständigen Verschwinden röntgenographisch detektierbaren AgSbTe_2 geführt hat.

Ein weiterer wesentlicher Faktor besteht in der Handhabung der Pulver an Luft. Hierdurch kommt es zur Anlagerung von schwach gebundenem Sauerstoff an der Partikeloberfläche, welcher durch Teiloxidation lokalisierte Akzeptorzustände an den Partikelgrenzflächen generiert, sogenannte *trapping states* [105]. Durch die Interaktion dieser Zustände an den Kontaktpunkten von Partikeln in nanoskaligen Strukturen von eigentlich n-leitendem Material entstehen Kanäle, die p-leitend sind, und die, weil sie das n-leitende Material einhüllen und somit abschirmen, die makroskopischen elektronischen Eigenschaften dominieren [106]. Zur Anlagerung des Sauerstoffes kommt es wahrscheinlich bereits unmittelbar nach dem Mahlprozess, da die erzeugten Partikel eine vielfach höhere spezifische Oberfläche aufweisen als anderweitig erzeugte nanokristalline Pulver [95]. Zwar wird vorgeschlagen, dass der schwach gebundene Sauerstoff durch Tempern bei 373 K entfernt werden kann, jedoch verhindern bei den vorliegenden Proben die geschlossenen Poren dessen Abdiffusion beim LZT, so dass eher von einer gleichmäßigeren Verteilung der Inversionskanäle im Ensemble ausgegangen werden kann, wodurch der makroskopisch detektierbare Majoritätsladungsträger gleich bleibt, jedoch die elektrische Leitfähigkeit insgesamt erhöht wird. Ein ähnliches Verhalten findet sich auch bei mittels solvothermaler Co-Reduktion hergestellten, kalt verpressten und anschließend ohne Pressdruck gesinter-

ten LAST-m, bei denen sich diffraktometrisch nachweisbare Mengen Tellur und PbTeO_4 fanden [107].

Tabelle 4.6.: Gemessene und literaturbekannte thermoelektrische Daten stöchiometrischer und nichtstöchiometrischer verschiedenartig dargestellter Verbindungen im Zusammensetzungsbereich um LAST-18 und LAST-10 bei Raumtemperatur (SPS – Spark Plasma Sintering, MA – Mechanical Alloying, (R)HP – (Rapid) Hot Pressing, BM – Ball Milling).

Verbindung	S [$\mu\text{V/K}$]	σ [S/cm]	κ [W/m · K]	ZT	Präparation	Lit.
LAST-10 (LZT)	480	31	0.86	0.25	Co-Ballmilling	
LAST-15 (KZT)	417	2	0.94	0.08	Co-Ballmilling	
LAST-20 (LZT)	401	10	1.36	0.04	Co-Ballmilling	
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-240	85	1.7	0.09	Schmelze – Mörsern – SPS	[108]
$\text{AgPb}_{19}\text{SbTe}_{21}$	-80	150	2.8	0.01	Schmelze – Mörsern – SPS	[109]
$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	380	-	-	-	MA-SPS	[110]
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-170	650	-	-	Schmelze – langsames Abkühlen	[63]
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-480	3	-	-	abgeschreckte Schmelze	[111]
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-110	300	1.8	0.06	Hydrothermalsynthese von nc-LAST-18 – Verschmelzen	[103]
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-135	1850	2.1	0.48	Schmelze – langsames Abkühlen	[4]
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	450	33	-	-	Festkörper-Reaktion – HP	[96]
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-390	300	1.8	0.05	PbTe solvothermal, verschmolzen mit Ag, Sb, Te – BM – RHP	[112]
$\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{12}$	-150	700	1.1	0.43	Schmelze – langsames Abkühlen	[4]
$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$	-200	140	1.6	0.11	MA-SPS – bei 653 K getempert für:	[102]
$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ (3d)	-215	143	1.8	0.11	3 Tage	
$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ (10d)	-210	167	1.5	0.15	10 Tage	
$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ (30d)	-185	233	1.3	0.18	30 Tage	
$\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{12}$	280	4	-	-	Solvothermale Co-Reduktion – kaltes Verpressen	[107]
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	400	22	-	-	anschließend Sintern ohne Pressdruck	

4.3. Isomorpher Ersatz in der Majoritätskomponente - (Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te)₁₀(AgSbTe₂) (LASTT-10-0.5)

4.3.1. Röntgenographische Untersuchungen

Die in Tabelle 4.7 aufgeführten Ergebnisse der röntgenographischen Analyse machen deutlich, dass sich die Probe durch das LZT kaum verändert. Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt behandelten LAST-m Kompositen bleiben die Gitterkonstante der Majoritätsphase und die Korngröße weitgehend konstant; einzig die Gitterkonstante von AgSbTe₂ weitet sich deutlich auf. Gegenüber der Gitterkonstante des Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te, welche bei 6.393(1) Å liegt, ist die Kantenlänge der Elementarzelle von (Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te)₁₀(AgSbTe₂) um ca. 3 pm verkürzt.

Tabelle 4.7.: Gitterkonstanten, Korngrößen (Majoritätsphase) und Phasenanteile von (Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te)₁₀(AgSbTe₂).

	Pb _{0.5} Sn _{0.5} Te			AgSbTe ₂	
	Korngröße [nm]	GK [Å]	Anteil	GK [Å]	Anteil
KZT	137	6.366(1)	> 99%	6.092(1)	< 1%
LZT	122	6.366(1)	> 99%	6.168(1)	< 1%

4.3.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von pulverförmigem KZT-LASTT-10-0.5 (s. Abb. 4.17) erkennt man eine sehr breite Größenverteilung der Kompositpartikel. Neben kleinen Körnern von sphäroider Gestalt sind vor allem im rechten Bild große, plättchenförmige Partikel zu erkennen, die schichtartig aufgebaut scheinen. Dies ist eine direkte Folge des Herstellungsprozesses. Die Zusammensetzung des Komposites weicht an beiden untersuchten Stellen von der nominellen Zusammensetzung ab. Anders als im Falle von LAST-10 liegt hier immer ein Antimondefizit vor, auch der Bleigehalt ist gegenüber dem Zinnanteil verringert.

4.3.3. Seebeckmessungen

Die KZT- und die LZT-Probe weisen über den gesamten Temperaturbereich der Messung positive Seebeckkoeffizienten auf. Ausgehend von Thermospannungen um 10 µV/K bei

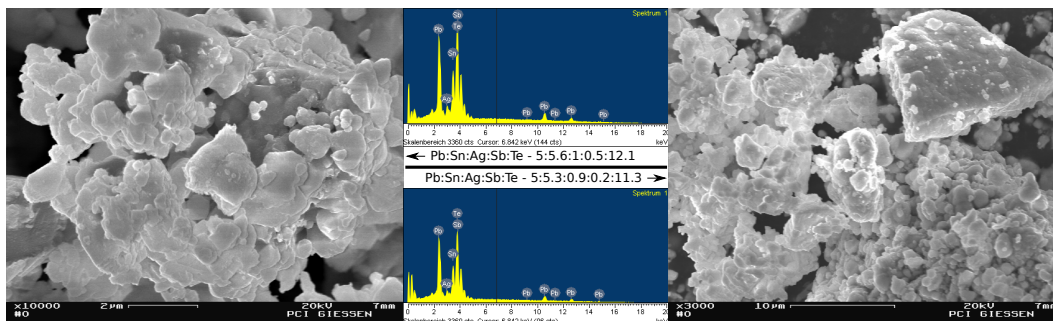


Abbildung 4.17.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Spektren von pulverförmigem KZT-LASTT-10-0.5.

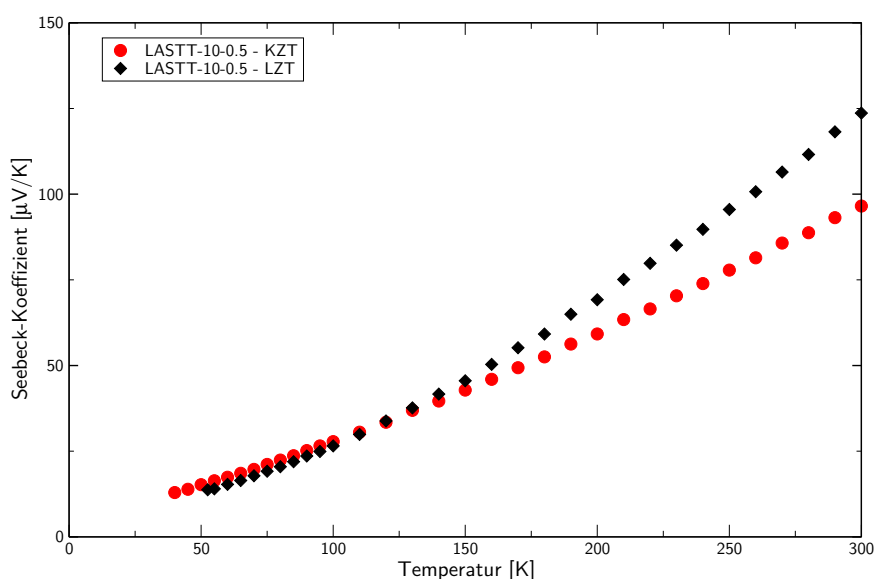


Abbildung 4.18.: Tieftemperatur Seebeck-Messungen an $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{10}(\text{AgSbTe}_2)$.

50 K steigen diese kontinuierlich ohne sprunghafte Veränderungen an und erreichen bei Raumtemperatur Werte von $100 \mu\text{V/K}$ (KZT) bzw. $125 \mu\text{V/K}$ (LZT) (s. Abb. 4.18). Die Messwerte liegen somit in einer ähnlichen Größenordnung wie sie bereits von Kosuga [113] gefunden wurden, der Proben vergleichbarer Zusammensetzung durch Zusammensintern pulverförmiger binärer Edukte mit anschließendem Heißpressen dargestellt hat. Wird diese Verbindungsklasse mittels einer Schmelzsynthese dargestellt, so wird für die Verbindung $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{10}$ eine Thermospannung von ca. $70 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur erreicht [62] und die Solvothermalsynthese von $\text{AgPb}_{12}\text{Sn}_6\text{SbTe}_{20}$ mit anschließendem Zusammenschmelzen resultiert in einer Thermospannung von $150 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur [114]. Während bei den zinnfreien Materialien also durch das pulvermetallurgi-

sche Verfahren ein Vorzeichenwechsel bei den Majoritätsladungsträgern eintritt, ist bei den zinnhaltigen LASTT-Kompositen die Lochleitung unabhängig vom Herstellungsverfahren. Auch der Absolutwert des Seebeckkoeffizienten ist deutlich weniger vom Herstellungsverfahren abhängig als dies bei LAST-m der Fall ist. Bereits die Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.3.2) deutet an, dass Silber deutlich besser in das Gitter der $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ -Matrix eingebaut werden kann als Antimon. Wahrscheinlich wird durch die so erreichte hohe Akzeptorkonzentration die Lochleitung gegenüber Einflüssen der Verarbeitung und Partikelmorphologie stabilisiert.

4.4. Isomorpher Ersatz in der Minoritätskomponente - $(\text{PbTe})_m(\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}_2)$ (LABST-m-x)

4.4.1. Einordnung der Minoritätskomponente

Nach Untersuchungen des Systems Ag-(Sb,Bi)-(Se,Te) von Wernick in den 1960er Jahren [115] existieren homogene Verbindungen der Zusammensetzung $\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}_2$ mit $0 \leq x \leq 1$, welche durch Zusammenschmelzen der Elemente und Abschrecken der Schmelze erhältlich seien. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dies für den Bereich $0 \leq x \leq 0.5$ nachvollzogen werden. Für Zusammensetzungen mit $x \geq 0.5$ wurden mehrphasige Gemische erhalten.

Unter Verwendung der publizierten Gitterkonstanten lässt sich für das System eine Vegard'sche Beziehung ermitteln, welche zur Überprüfung des Wismutgehaltes herangezogen werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Substanzen weisen eine um jeweils bis zu 0.6 pm leicht vergrößerte Gitterkonstante gegenüber den publizierten Daten auf (s. Tab. 4.8 und Abb. 4.19). Da die Darstellung mit einem anderen Temperaturprogramm durchgeführt wurde und in den Pulverdiffraktogrammen keine nennenswerten Fremdreﬂexe auftraten (s. Abb. 4.20) wird dies jedoch nicht als signifikant angesehen.

Tabelle 4.8.: Gitterkonstanten von Wernick [115] (oberer Teil) und dieser Arbeit (unterer Teil) im Vergleich.

Zusammensetzung	Gitterkonstante [\AA]
AgSbTe_2	6.078
$\text{AgSb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Te}_2$	6.097
$\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$	6.118
$\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Te}_2$	6.134
$\text{AgSb}_{0.125}\text{Bi}_{0.875}\text{Te}_2$	6.144
$\text{AgSb}_{0.0625}\text{Bi}_{0.9375}\text{Te}_2$	6.150
AgBiTe_2	6.155
AgSbTe_2	6.084(1)
$\text{AgSb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Te}_2$	6.091(1)
$\text{AgSb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Te}_2$	6.100(1)
$\text{AgSb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Te}_2$	6.107(1)
$\text{AgSb}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_2$	6.115(1)
$\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$	6.117(1)

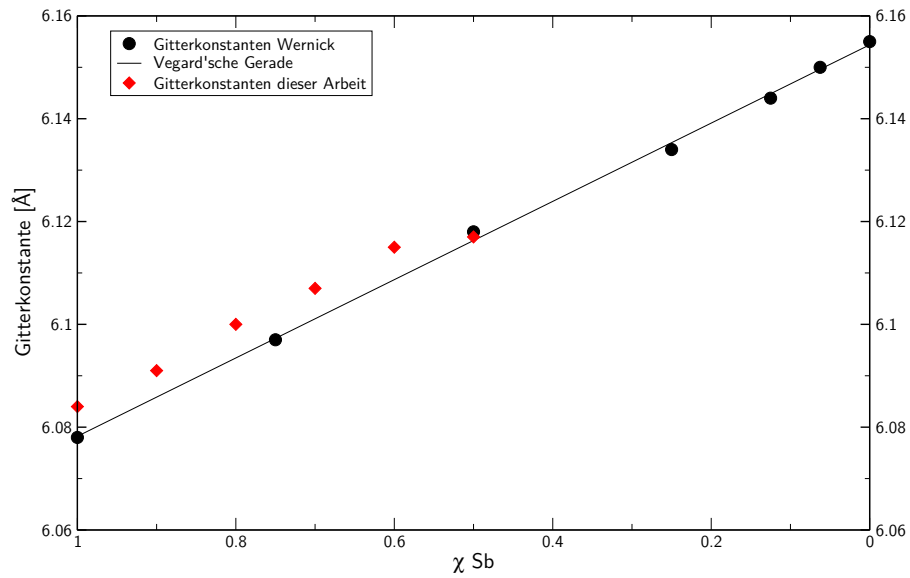


Abbildung 4.19.: Vegard'sche Beziehung im System Ag-Sb/Bi-Te.

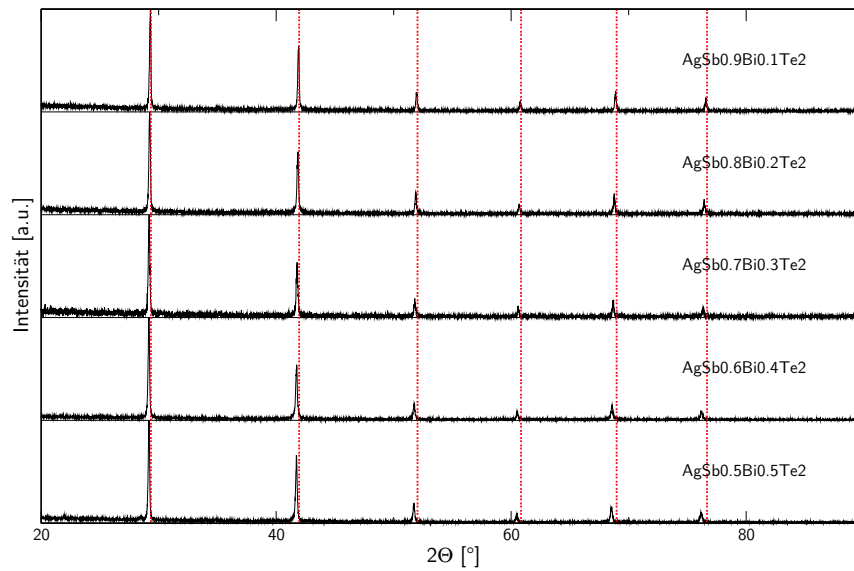


Abbildung 4.20.: Pulverdiffraktogramme von $\text{AgSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}_2$ ($x = 0.5 - 0.9$, $\Delta x = 0.1$), rot: Reflexlagen von AgSbTe_2 .

Tabelle 4.9.: Gitterkonstanten, Korngrößen (Majoritätsphase) und Phasenanteile von LABST-m-x (n. f. = nicht feststellbar).

		PbTe			AgSb _{1-x} Bi _x Te ₂	
		Korngröße [nm]	GK [Å]	Anteil	GK [Å]	Anteil
LABST-10-0.5	KZT	114	6.447(1)	99%	6.162(1)	1%
LABST-10-0.4	KZT	140	6.437(1)	99%	6.142(1)	1%
LABST-10-0.3	KZT	134	6.445(2)	> 99%	6.138(1)	< 1%
LABST-10-0.1	KZT	163	6.430(1)	98%	6.132(1)	2%
LABST-15-0.5	KZT	108	6.484(1)	99%	6.124(1)	1%
	LZT	111	6.445(1)	100%	n. f.	n. f.
LABST-15-0.3	KZT	144	6.470(1)	100%	n. f.	n. f.
	LZT	131	6.448(1)	100%	n. f.	n. f.
LABST-15-0.2	KZT	121	6.467(1)	100%	n. f.	n. f.
	LZT	154	6.449(1)	100%	n. f.	n. f.

4.4.2. Röntgenographische Untersuchungen

In den Pulverdiffraktogrammen der LABST-10-x Komposite ließen sich jeweils noch geringe Mengen (1–2%) an AgSb_{1-x}Bi_xTe₂ nachweisen. Auch für LABST-15-0.5 findet man noch geringe Mengen der Minoritätskomponente, während die Verbindungen mit geringerem Wismutanteil röntgenographisch phasenrein erscheinen (s. Tab. 4.9). Die Korngrößen bewegen sich in der Größenordnung zwischen 100 und 160 nm, wobei es eine Tendenz zu größeren Kristalliten bei geringerem Wismutanteil gibt. Auch hier sind die mittleren Kristallitgrößen der KZT-Proben teils größer als die der LZT-Proben. Die Gitterkonstanten der Majoritätskomponenten ist bei KZT-LABST-10-x leicht gegenüber PbTe verkleinert. Für die PbTe-reicheren Komposite ergibt sich für die KZT-Proben eine leichte Aufweitung der Elementarzelle; die LZT-Presslinge wiesen schließlich wieder etwas verkürzte Gitterkonstanten gegenüber PbTe auf.

4.4.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an LABST-10-0.4 und LABST-10-0.3 jeweils direkt nach dem Vermahlen und nach dem KZT durchgeführt. Im Falle der frisch vermahlene Komposite zeigt sich eine polykristalline, nanoskalige Kompositur. Die Verbindungen bestehen aus großen Agglomerationen einer Vielzahl von Partikeln, deren Durchmesser im Bereich zwischen 10 und 50 nm liegen und die herstellungsbedingt von plättchenförmiger Gestalt sind (s. Abb. 4.21). Überdies sind einzelne Partikel

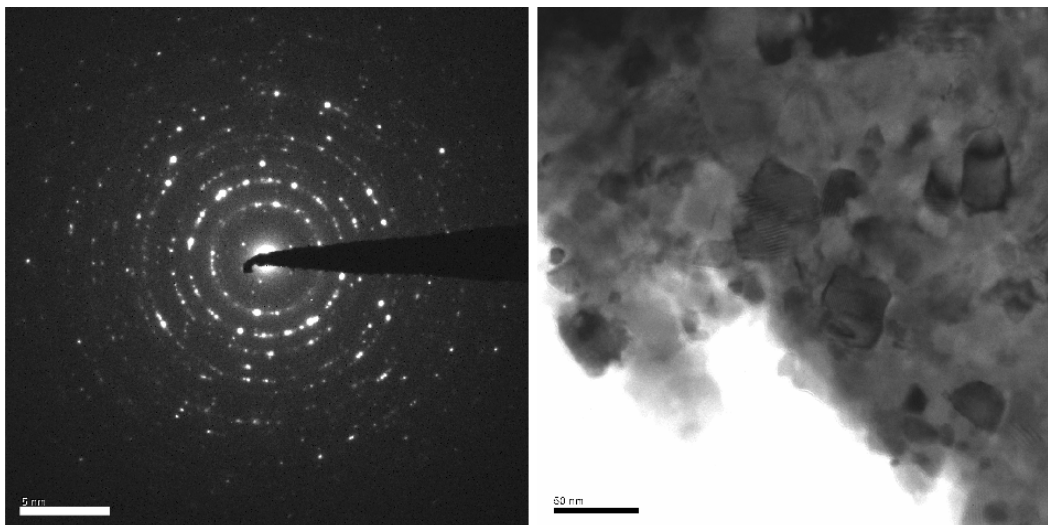


Abbildung 4.21.: Elektronenbeugung und Übersichtsaufnahme eines LABST-10-0.3 Partikelagglomerats.

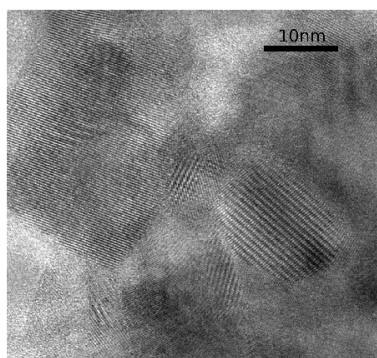


Abbildung 4.22.: HRTEM-Aufnahme eines Partikelausschnittes von LABST-10-0.4.

im Inneren nochmals strukturiert; es zeigen sich kohärent ausgerichtete Regionen, deren Durchmesser weniger als 10 nm beträgt (s. Abb. 4.22).

Die Gesamtgröße der Partikelagglomerate von LABST-10-0.3 ist aus Abbildung 4.23 bestimmbar und liegt im Bereich von 0.5 μm ; aufgrund des gleichen Herstellungsprozesses ist davon auszugehen, dass dies bei den anderen LABST-10-x ähnlich ist. Die lokale Elementaranalyse an je sechs Punkten der beiden gezeigten Agglomerate ergibt, dass der Vermahlungsprozess auch hier zu einer inhomogenen Elementverteilung führt (s. Tab. 4.10 und vgl. Abschnitt 4.2.2). Diese ist deutlich stärker ausgeprägt als im Fall von LAST-10. Insbesondere bei dem in Abbildung 4.23-A gezeigten Agglomerat findet sich ein hoher Silberanteil. Nicht immer findet sich hingegen ein vergleichbarer Anteil an Antimon bzw. Wismut.

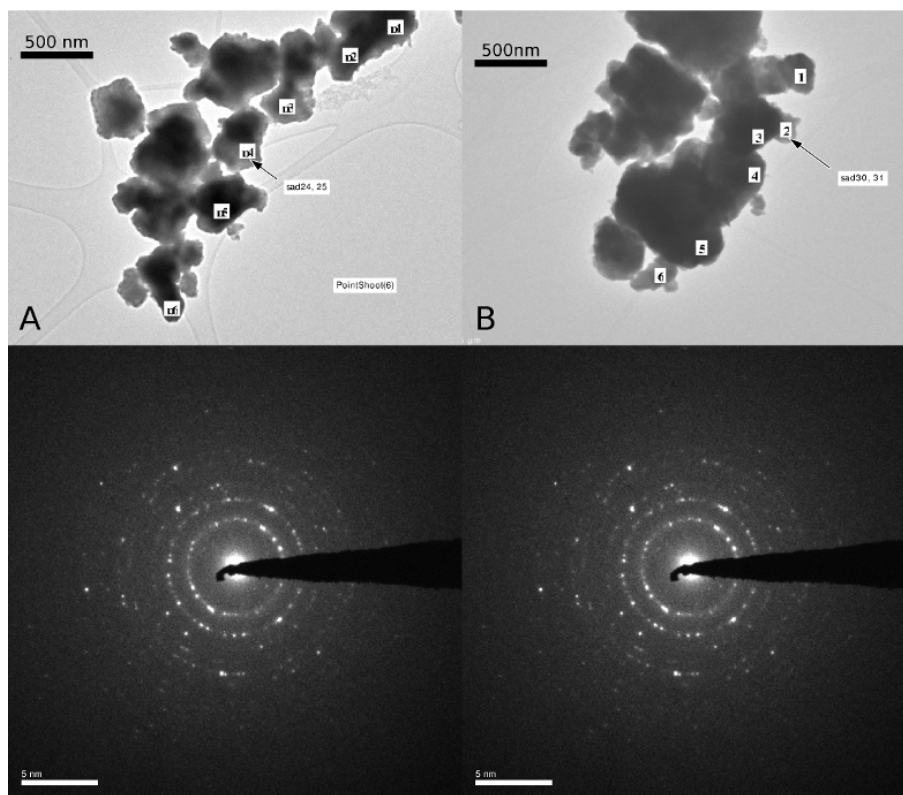


Abbildung 4.23.: Übersichtsaufnahmen und Elektronenbeugung ausgewählter Punkte (sad) an zwei LABST-10-0.3 Partikelagglomeraten; Ergebnisse der Elementaranalysen in Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10.: Ergebnis der ortsaufgelösten Elementaranalysen an LABST-10-0.3 (s. auch Abb. 4.23). Alle Angaben in mol-%.

Punkt	Pb	Ag	Sb	Bi	Te	Norm. Elementverhältnis
A1	31.39	10.67	8.08	3.28	46.59	10.0 : 3.4 : 2.6 : 1.0 : 14.8
A2	32.59	11.00	5.94	2.43	48.05	10.0 : 3.4 : 1.8 : 0.7 : 14.7
A3	31.35	13.02	7.43	2.20	46.00	10.0 : 4.2 : 2.4 : 0.7 : 14.7
A4	39.16	7.38	3.49	1.52	48.45	10.0 : 1.9 : 0.9 : 0.4 : 12.4
A5	34.07	13.40	4.37	1.43	46.74	10.0 : 3.9 : 1.3 : 0.4 : 13.7
A6	38.64	10.00	3.18	1.63	46.55	10.0 : 2.6 : 0.8 : 0.4 : 12.0
B1	26.60	21.37	6.68	2.33	43.03	10.0 : 8.0 : 2.5 : 0.9 : 16.2
B2	49.84	0.17	2.22	0.65	47.12	10.0 : 0.0 : 0.4 : 0.1 : 9.5
B3	44.20	5.09	1.95	0.59	48.18	10.0 : 1.2 : 0.4 : 0.1 : 10.9
B4	42.48	7.02	6.37	1.04	43.08	10.0 : 1.7 : 1.5 : 0.2 : 10.1
B5	40.58	5.06	6.37	1.14	46.84	10.0 : 1.2 : 1.6 : 0.3 : 11.5
B6	28.72	13.61	7.84	2.43	47.40	10.0 : 4.7 : 2.7 : 0.8 : 16.5
Nominal						10.0 : 1.0 : 0.7 : 0.3 : 12.0

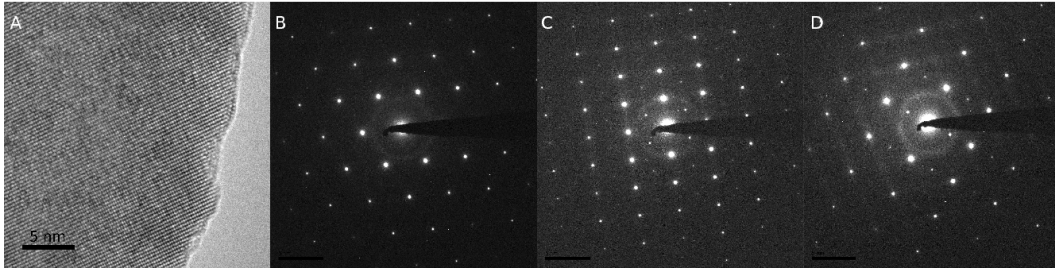


Abbildung 4.24.: A: HRTEM-Aufnahme von KZT-LABST-10-0.4; B-D: Beugungsexperimente am in A gezeigten Bereich (B:[111], C:[110], D:[211]) mit diffuser Beugungsintensität.

In den Vergleichsuntersuchungen an KZT-LABST-10-x zeigen sich Partikel mit scheinbar ausgedehnt homogenem Aufbau. Durch Beugungsexperimente wird jedoch sichtbar, dass die Verbindung fehlgeordnet ist, was an den diffusen Reflexen deutlich wird (s. Abb. 4.24). In der ortsaufgelösten Elementaranalyse von KZT-LABST-10-0.3 findet sich erneut eine sehr inhomogene Elementverteilung (s. Abb. 4.25 und Tab. 4.11). Ähnlich der frisch vermahlene Substanz ist stellenweise ein deutlicher Silberüberschuss festzustellen, der nicht lokal durch M^{15} ausgeglichen wird. Somit handelt es sich um örtlich auftretende Inklusionen von Verbindungen des Systems Silber-Tellur, wie sie im Fall von LAST-m bereits von anderen Autoren beobachtet wurden [56]. Auch das Verhältnis von Antimon zu Wismut entspricht nicht der nominellen Verteilung, wobei in der Regel ein Unterschuss des schwereren Elements vorliegt. Da diese Verbindungen jedoch nicht im Röntgenpulverdiffraktogramm nachgewiesen werden können liegt hier möglicherweise eine nicht-repräsentative Aufnahme vor. Innerhalb der homogen erscheinenden Bereiche finden sich für beide untersuchte LABST-10-x nanoskalige Verzerrungen oder Einschlüsse, wie sie auch von Kanatzidis [4] beobachtet wurden (s. Abb. 4.26). Das Vorhandensein dieser Verzerrungen gibt jedoch keinen Aufschluss darüber, ob es sich dabei um Artefakte des Herstellungsprozesses handelt, die bei weiterem Tempern verschwinden, oder ob es sich um nanoskalige Inklusionen handelt, deren Zusammensetzung von derjenigen der umgebenden Matrix verschieden ist.

Die Unterschiede zwischen LAST-m und LABST-m-x finden sich vor allem auf der Ebene der lokalen Zusammensetzung der Partikel. Die Abweichungen von der nominellen Zusammensetzung der LABST-m-x sind deutlich größer als die der LAST-m. Die Inkorporation der Minoritätsphase in die Matrix ist bei LABST-m-x geringer. Die Phasenbeziehungen des quintären Systems sind nochmals deutlich komplexer als beim quarternären LAST-m. Durch die Synthese mittels Vermahlung, welche lokal hohe Energieeinträ-

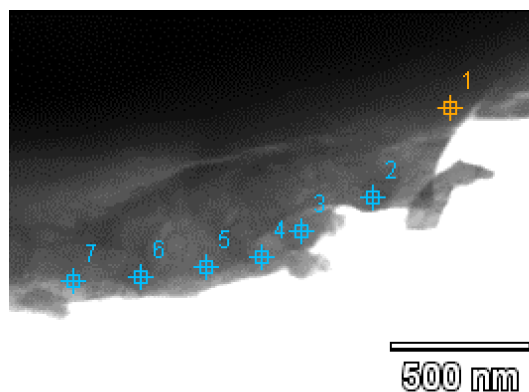


Abbildung 4.25.: Rand eines großen KZT-LABST-10-0.3 Partikelagglomerats, für ortsaufgelöste Elementaranalyse siehe Tabelle 4.11.

Tabelle 4.11.: Ergebnis der ortsaufgelösten Elementaranalysen an KZT-LABST-10-0.3 (s. auch Abb. 4.25). Alle Angaben in mol-%.

Punkt	Pb	Ag	Sb	Bi	Te	Norm. Elementverhältnis
1	49.29	0	0.76	0.12	49.83	10.0 : 0.0 : 0.2 : 0.0 : 10.1
2	47.61	0.79	1.97	0.28	49.34	10.0 : 0.2 : 0.4 : 0.1 : 10.4
3	30.64	16.94	7.77	0	44.65	10.0 : 5.5 : 2.5 : 0.0 : 14.6
4	43.28	4.05	3.23	1.34	48.1	10.0 : 0.9 : 0.7 : 0.3 : 11.1
5	26.23	23.02	7.02	0	43.72	10.0 : 8.8 : 2.7 : 0.0 : 16.7
6	46.71	1.62	2.28	0.56	48.83	10.0 : 0.3 : 0.5 : 0.1 : 10.5
7	48.57	0.23	1.51	0.06	49.63	10.0 : 0.0 : 0.3 : 0.0 : 10.2
Nominal						10.0 : 1.0 : 0.7 : 0.3 : 12.0

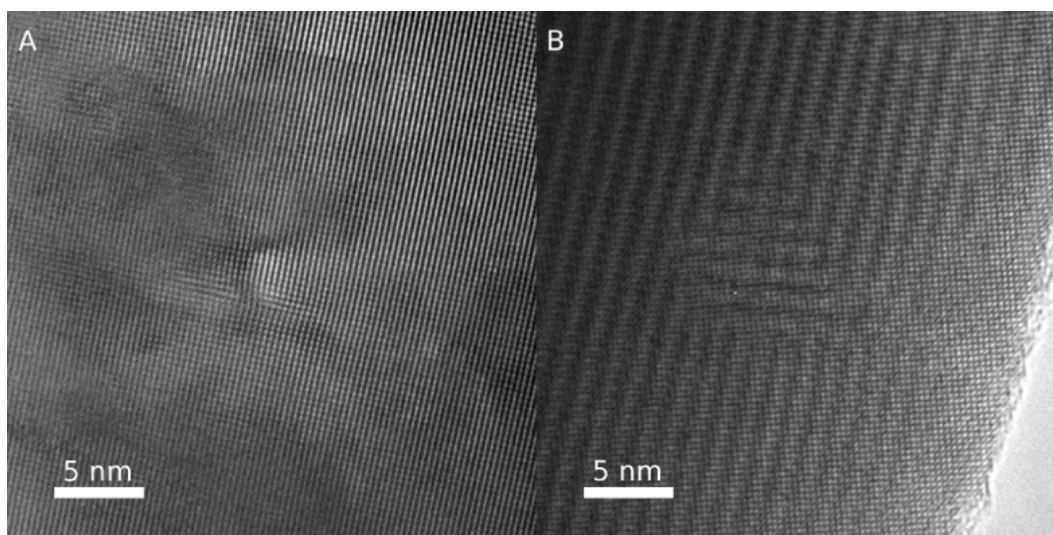


Abbildung 4.26.: Verzerrungen und Versetzungen in KZT-LABST-10-0.4 (A) und KZT-LABST-10-0.3 (B).

ge verursacht und den anschließenden thermisch induzierten Relaxationsprozess dürfte die Vielfalt der auftretenden Verbindungen nochmals gesteigert werden. So könnte der in der KZT-Probe auftretende Unterschuss an Wismut auf eine höhere Löslichkeit dieses Elementes in der PbTe-Matrix in Anwesenheit von Silber zurückzuführen sein, was zu einer homogeneren Verteilung und somit zu einer geringeren lokalen Konzentration führt.

4.4.4. Thermospannung, elektrische Leitfähigkeit und Leistungsfaktor

Unabhängig vom Wismutanteil zeigen alle LABST-10-x n-leitendes Verhalten. Im Temperaturbereich der Messung ist für alle Proben ein schematisch ähnlicher Verlauf der Thermospannung zu beobachten. Die Proben mit hohem Wismutanteil ($> 10\%$) zeigen im Bereich von 50 K bis 150 K leicht fallende negative Thermospannungen, die anschließend wieder leicht ansteigen ($x = 0.5, 0.4$) bzw. bis RT nahezu unverändert bleiben ($x = 0.3$). Die Thermospannung der wismutärmsten Probe ($x = 0.1$) verläuft ähnlich, allerdings mit deutlich größeren Absolutwerten im Temperaturbereich unterhalb 150 K (s. Abb. 4.27). Bei Raumtemperatur liegen die Thermospannungen im Bereich von $-50 \mu\text{V/K}$ bis $-125 \mu\text{V/K}$, wobei der Absolutwert mit steigendem Wismutgehalt ebenfalls ansteigt. Eine Ausnahme bildet LABST-10-0.1, welches neben dem deutlich ausgeprägteren Verlauf auch einen Seebeckkoeffizienten von $-100 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur zeigt.

Alle LABST-10-x Probenkörper weisen eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit auf. Diese steigt zwar mit steigender Temperatur deutlich an, überschreitet jedoch auch bei Raumtemperatur nicht den Wert von 20 S/cm (s. Abb. 4.28). Der hohe elektrische Widerstand dürfte auf mangelnden Kontakt zwischen den Partikeln durch das Verpressen bei Raumtemperatur gepaart mit oxidischen Anhaftungen an deren Oberfläche zurückzuführen sein. Deutlich zu erkennen ist dennoch ein Einfluß des Materials an sich, da die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Wismutgehalt ebenfalls ansteigt. Die Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten einiger LABST-m-x finden sich in Tabelle 4.12.

Die Seebeck-Messungen an LABST-15-x zeigen, dass auch bei diesen Verbindungen Elektronen die Majoritätsladungsträger sind. Im Vergleich zu LABST-10-x werden höhere Absolutwerte der Thermospannung gemessen, wobei der Verlauf der Kurven im Allgemeinen etwas flacher ausfällt (s. Abb. 4.29). Eine nochmalige Vergrößerung der Thermospan-

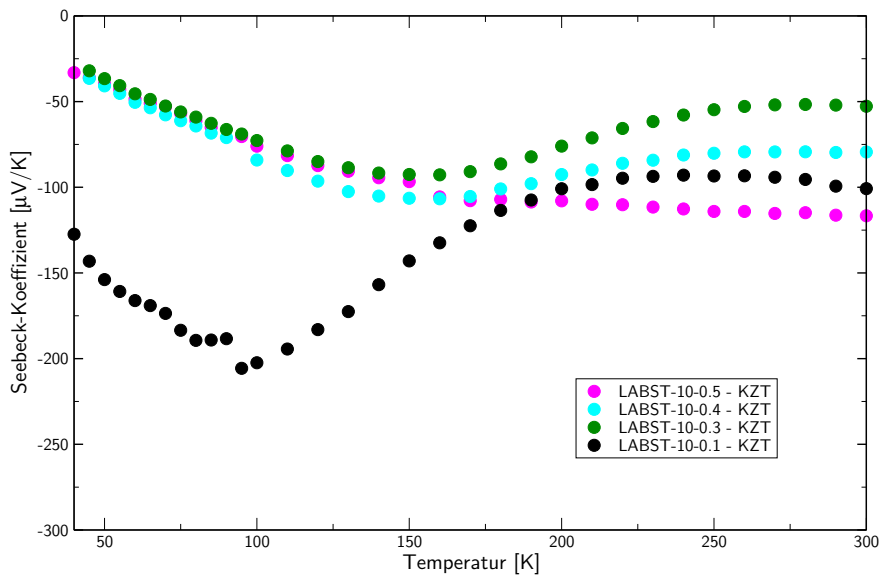


Abbildung 4.27.: Thermospannungen von KZT-LABST-10-x.

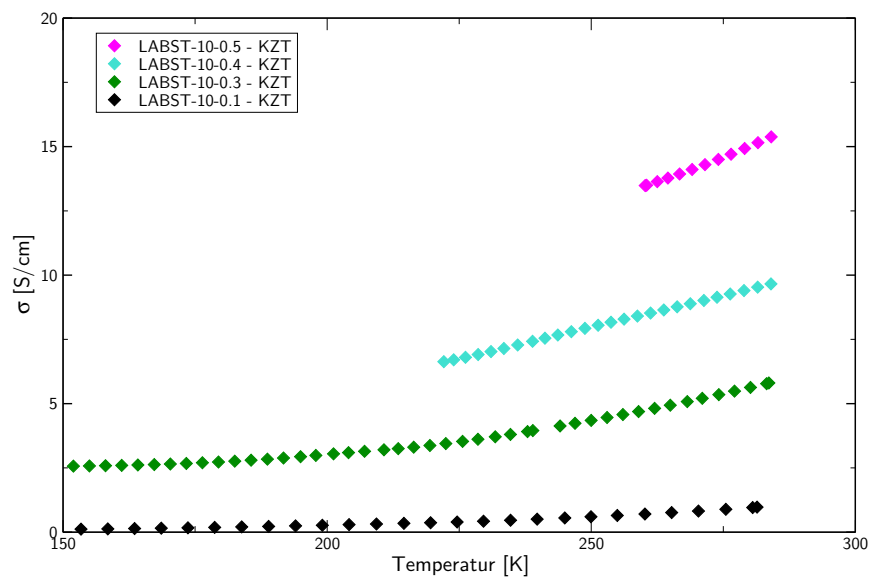


Abbildung 4.28.: Elektrische Leitfähigkeiten von KZT-LABST-10-x.

Tabelle 4.12.: Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit von LABST-10-m-x.

Verbindung	Typ	n [cm ⁻³]	μ [cm ² /V · s]
KZT-LABST-10-0.6	n	$6.9 \cdot 10^{19}$	0.9
KZT-LABST-10-0.7	n	$1.8 \cdot 10^{19}$	2.0

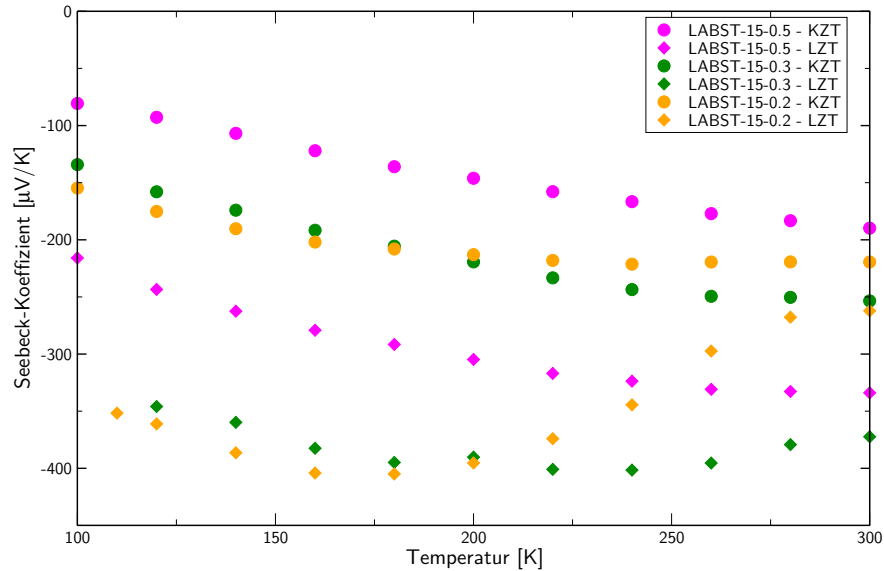
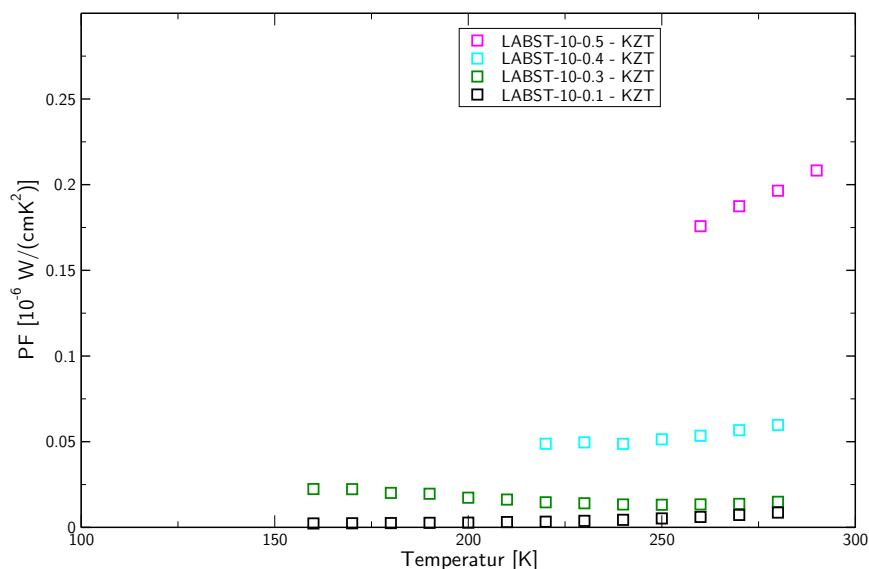


Abbildung 4.29.: Thermospannungen von LABST-15-x.

nung um ca. 150 $\mu\text{V}/\text{K}$ konnte durch Langzeittempern der Presslinge erreicht werden. Eine Ausnahme stellt auch hier wieder die Verbindung mit dem geringsten Wismutanteil (LABST-15-0.2) dar. Im KZT-Fall liegt deren Thermospannung bei Temperaturen oberhalb von 200 K zwischen den Werten von LABST-15-0.3 und LABST-15-0.5. Im LZT-Fall fügt sich die Verbindung bei Raumtemperatur in die Reihe ein, die mit zunehmendem Wismutanteil einen höheren Absolutwert zeigt. Allerdings ist auch hier der Verlauf – wie schon bei LABST-10-0.1 – deutlich anders als bei den Proben mit höherem Wismutanteil.

Bislang sind nur wenige Untersuchungen von wismuthaltigen LAST-Varianten veröffentlicht worden [63][116]; keine Untersuchungen sind bislang bekannt, die eine partielle Substitution von Antimon durch Wismut zum Inhalt haben. Ein Vergleich der gewonnenen Daten ist deshalb einzig mit teils silberdefizienten Varianten von LAST-18 mit vollständigem Austausch des Antimons (BLST-18) und solchen Verbindungen, bei denen Silber durch Natrium substituiert wurde, die sämtlich durch Schmelzreaktionen dargestellt wurden, möglich (s. Tab. 4.13).

Auffällig ist hier, dass es im Gegensatz zu den LAST-Kompositen beim Vergleich zwischen BLST und LABST zu keiner Änderung der Vorzeichen der Majoritätsladungsträger kommt. Die Beträge der Thermospannungen sind bei den PbTe-reichen verpressten Pulvern der LABST-15-x deutlich höher als bei den durch Verschmelzen und Tempern dargestellten

Abbildung 4.30.: Leistungsfaktoren von KZT-LABST-10- x .

BLST-18-Volumenmaterialien, wobei analog zu den LAST-Materialien nochmals eine deutliche Steigerung durch das LZT zu beobachten ist. Ein mögliches Erklärungsmodell hierfür liegt in der durch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen nahegelegten homogeneren Verteilung des Wismut. Aufgrund des metallischeren Charakters dieses Metalls dürfte ein Einbau auf Anionengitterplätzen im Vergleich zu Antimon weniger wahrscheinlich sein, womit die Donorwirkung erhöht wird. Gleichzeitig findet möglicherweise eine geringere Oxidation der Partikeloberflächen statt, so dass der Anteil der Oxidschichten an den Transporteigenschaften des Ensembles geringer ausfällt und dadurch die n-Leitung erhalten bleibt.

Die geringe elektrische Leitfähigkeit der kalt verpressten Probenkörper stellt jedoch eine erhebliche Einschränkung der thermoelektrischen Leistungsfähigkeit dar. Die thermoelektrischen Leistungsfaktoren der so dargestellten Probenkörper (s. auch Abb. 4.30) liegen in der Größenordnung von 1–10% von bulk-BLST-18. Da sich im Falle der LAST- m die elektrische Leitfähigkeit der Probenkörper durch das LZT ca. verzehnfacht hat, könnte auch für LABST- m - x eine solche Behandlung zu einer deutlichen Steigerung der Leistungsfaktoren führen, welche sich dann für LABST-10- x der Größenordnung der Volumenmaterialien annähern könnte.

Tabelle 4.13.: Gemessene und literaturbekannte thermoelektrische Daten stöchiometrischer und nichtstöchiometrischer verschiedenartig dargestellter Verbindungen im Zusammensetzungsbereich um BLST-18 und LABST-10-x, bzw. LABST-15-x bei Raumtemperatur (- = keine Daten vorhanden, keine Angabe bei Präparation und Literatur: *Co-Ballmilling* in eigener Herstellung).

Verbindung	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	σ [S/cm]	PF [$\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]	Präparation	Lit.
LABST-10-0.5 (KZT)	-116	15	0.2		
LABST-10-0.6 (KZT)	-79	10	0.06		
LABST-10-0.7 (KZT)	-53	6	0.01		
LABST-10-0.9 (KZT)	-101	1	0.01		
LABST-15-0.5 (KZT)	-190	-	-		
LABST-15-0.5 (LZT)	-334	-	-		
LABST-15-0.7 (KZT)	-253	-	-		
LABST-15-0.7 (LZT)	-372	-	-		
LABST-15-0.8 (KZT)	-219	-	-		
LABST-15-0.8 (LZT)	-262	-	-		
$\text{AgPb}_{18}\text{BiTe}_{20}$	-55	1500	4.5	Schmelze – langsames Abkühlen	[63]
$\text{Ag}_{0.86}\text{Pb}_{18}\text{BiTe}_{20}$	-50	1500	3.7	Schmelze – langsames Abkühlen	[63]
$\text{Ag}_{0.7}\text{Pb}_{18}\text{BiTe}_{20}$	-40	1500	2.4	Schmelze – langsames Abkühlen	[63]
$\text{NaPb}_{18}\text{BiTe}_{20}$	95	1450	13.1	Schmelze – langsames Abkühlen	[116]

4.5. Dotierung der Majoritätskomponente:

$(\text{PbTe} : \text{X})_m(\text{AgSbTe}_2) - \text{LAST-m:X}$

Mit der Synthese dotierter LAST-Derivate sollte untersucht werden, welche Auswirkungen das Einbringen von Fremdatomen auf die thermoelektrischen Eigenschaften hat. Hierzu wurde überwiegend mit Substitutionen im kationischen Teilgitter gearbeitet und dafür jeweils 2 mol-% des Blei bei der PbTe-Synthese durch Übergangs- oder Seltenerd-elemente ersetzt. Ähnliches wurde für das anionische Teilgitter durch Zugabe von PbO zur Schmelzreaktion versucht.

Die Mikrostruktur der so dargestellten Bleitelluride ist unbekannt. Da bei der Herstellung die Schmelzen in Eiswasser abgeschreckt wurden, wird davon ausgegangen, dass die eingesetzten Feststoffe teilweise übersättigte feste Lösungen sind. In thermisch relaxierten Realstrukturen verschieden dotierter Bleitelluride konnten jedoch nanoskalige Präzipitate verschiedener Form und Größe festgestellt werden, wie sie auch bei den LAST-m auftreten; so unter anderem bei PbTe : Ni [117] und PbTe : Ag [118] und im quasibinären System PbTe – PbS [119]. Fest steht jedoch, dass in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der dotierten Bleitelluride keine Reflexe anderer Verbindungen zu erkennen waren (s. Abschnitt 4.5.1). Vergleiche der Gitterkonstanten mit der des reinen PbTe zeigen nur geringe Veränderungen.

Im Folgenden wird trotz der unklaren Mikrostruktur vereinfachend von *Dotierung* gesprochen. Ferner wird die Bezeichnung LAST-m:X verwendet, die für die nominellen Zusammensetzungen $(\text{Pb}_{0.98}\text{X}_{0.02}\text{Te})_m(\text{AgSbTe}_2)$ bzw. $(\text{PbTe}_{0.98}\text{X}_{0.02})_m(\text{AgSbTe}_2)$ steht.

Tabelle 4.14.: Gitterkonstanten der dotierten Bleitelluride.

Verbindung	GK [Å]
PbTe	6.461(1)
$\text{Pb}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{Te}$	6.464(1)
$\text{Pb}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{Te}$	6.465(2)
$\text{Pb}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{Te}$	6.465(2)
$\text{Pb}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{Te}$	6.465(1)
$\text{Pb}_{0.98}\text{Y}_{0.02}\text{Te}$	6.463(1)
$\text{Pb}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{Te}$	6.463(1)
$\text{Pb}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{Te}$	6.466(1)
$\text{Pb}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Te}$	6.459(1)
$\text{Pb}_{0.98}\text{Os}_{0.02}\text{Te}$	6.460(1)
$\text{PbTe}_{0.98}\text{O}_{0.02}$	6.462(1)

4.5.1. Einordnung der dotierten Bleitelluride

Die schmelzsynthetisch dargestellten dotierten Bleitelluride wurden pulverdiffraktometrisch vermessen und die Gitterkonstanten wurden bestimmt (s. Tab. 4.14). Es wurden erwartungsgemäß nur geringe Abweichungen der Gitterkonstanten von der des reinen PbTe gefunden und keine Fremdreﬂexe beobachtet.

4.5.2. Röntgenographische Untersuchung der dotierten LAST-m

Die diffraktometrischen Untersuchungen der frisch vermahlenden Komposite zeigten die in Abschnitt 4.1 beschriebenen allgemein gültigen Befunde; d. h. stark verbreiterte Reflexe und deutlicher Untergrund. Nach dem KZT waren scharfe, leicht verbreiterte Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen zu erkennen. Bei den meisten Vermahlungen verblieben Reste der Minoritätsphase in der Größenordnung von 1–2 mol-% in den Pulverdiffraktogrammen der KZT-Proben erkennbar (s. Tab. 4.15).

Da die dotierten Bleitelluride beim Vermörsern deutlich spröder als PbTe erschienen, ist es möglich, dass die Vermahlung nur eine teilweise Legierung der Edukte bewirkte und ein Teil der Minoritätskomponente lediglich zerkleinert und mit der Majoritätskomponente vermengt wurde. Die resultierenden Korngrößen sind im Schnitt etwas größer als die der weiter oben vorgestellten Komposite.

Durch das LZT wurde der Anteil des unvermahlenden AgSbTe_2 wie bei den LAST-m und den LABST-m-x Verbindungen teilweise leicht gesenkt. Vergleichbar den Kompositen der Zusammensetzung LABST-m-x resultiert auch aus den Vermahlungen dotierter Bleitelluride mit AgSbTe_2 eine Kontraktion der Gitterkonstanten der Majoritätskomponente und ein aufgeweitetes Gitter beim verbleibenden Anteil der Minoritätskomponente.

4.5.3. LAST-m:Ru und LAST-m:Y

Für LAST-10:Ru ergeben die Messungen der Thermospannung deutlich unterschiedliche Verläufe für die KZT- und die LZT-Probe. Während die kurzzeitgetemperte Verbindung einen flachen Verlauf des Seebeckkoeffizienten im Bereich zwischen $-100 \mu\text{V/K}$ und $-220 \mu\text{V/K}$ zeigt, ist nach dem LZT die Probe durchgehend p-leitend. Im Temperaturbereich

Tabelle 4.15.: Gitterkonstanten, Korngrößen (Majoritätsphase) und Phasenanteile von LABST-m-x (n. f. = nicht feststellbar); LAST-10:Ru,Ni = $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{Te})_5(\text{Pb}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{Te})_5(\text{AgSbTe}_2)$.

		PbTe			AgSb _{1-x} Bi _x Te ₂	
		Korngröße [nm]	GK [Å]	Anteil	GK [Å]	Anteil
LAST-10:Ru	KZT	168	6.444(1)	99%	6.118(1)	1%
LAST-10:W	KZT	138	6.438(1)	98%	6.124(1)	2%
LAST-10:Ti	KZT	173	6.442(1)	98%	6.127(1)	2%
LAST-10:Ni	KZT	167	6.445(1)	99%	6.129(1)	1%
	LZT	146	6.434(1)	99%	6.127(1)	1%
LAST-10:Y	KZT	144	6.434(1)	99%	6.127(1)	1%
LAST-10:Dy	KZT	179	6.447(1)	99%	6.124(1)	1%
LAST-10:Pr	KZT	189	6.438(1)	98%	6.124(1)	2%
LAST-10:O	KZT	179	6.445(1)	99%	6.125(1)	1%
	LZT	129	6.479(1)	99%	6.113(1)	1%
LAST-20:Ru	KZT	103	6.459(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-20:Ni	KZT	131	6.489(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-20:Y	KZT	141	6.491(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-20:O	KZT	127	6.493(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-10:Ru,Ni	KZT	121	6.463(1)	100%	n. f.	n. f.

um 150 K ist ein starker Anstieg der Thermospannung zu sehen, welche bei Raumtemperatur einen Wert knapp über 400 $\mu\text{V}/\text{K}$ annimmt (s. Abb. 4.31). Bei niedrigerem AgSbTe₂-Gehalt deutet sich bereits nach dem KZT ein Verlauf an, der prinzipiell demjenigen des LZT LAST-10:Ru ähnelt. Oberhalb von 150 K scheint der Anteil der Löcher an der Ladungsträgerkonzentration zuzunehmen, so dass sich eine Änderung der Thermospannung hin zu weniger negativen Werten ergibt. Nichtsdestotrotz ist KZT-LAST-20:Ru über den gesamten Temperaturbereich der Messung n-leitend mit einer Thermospannung von -220 $\mu\text{V}/\text{K}$ bei Raumtemperatur.

Die Thermospannungen von LAST-m:Y zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die der LAST-m:Ru Komposite. KZT-LAST-10:Y hat einen Seebeckkoeffizienten, der im Temperaturbereich der Messung flach von -100 $\mu\text{V}/\text{K}$ auf -200 $\mu\text{V}/\text{K}$ ansteigt (s. Abb. 4.32). Das LZT-Analogon dazu zeigt unterhalb von -100 K stark n-leitendes Verhalten mit einem starken Anstieg der Lochleitung oberhalb dieser Temperatur, so dass bei Raumtemperatur die Thermospannung +400 $\mu\text{V}/\text{K}$ beträgt. Auch bei KZT-LAST-20:Y ist eine Zunahme der Löcher oberhalb 150 K zu beobachten, allerdings verbleibt die Probe n-leitend mit einem Seebeckkoeffizienten von ca. -180 $\mu\text{V}/\text{K}$ bei Raumtemperatur.

Die KZT-LAST-m:X in diesem Abschnitt zeigen die erwartete n-Leitung, da sowohl Ruthe-

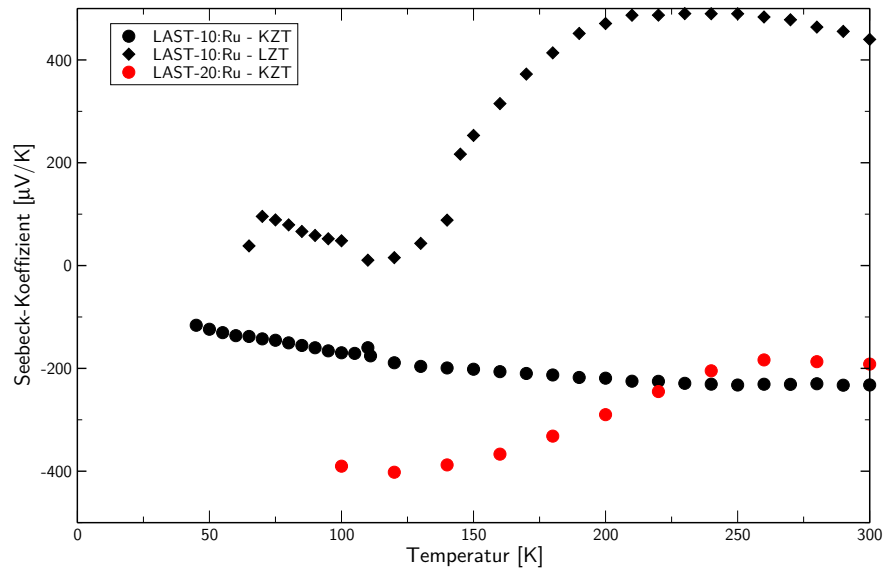


Abbildung 4.31.: Seebeckkoeffizienten von LAST-10:Ru und LAST-20:Ru.

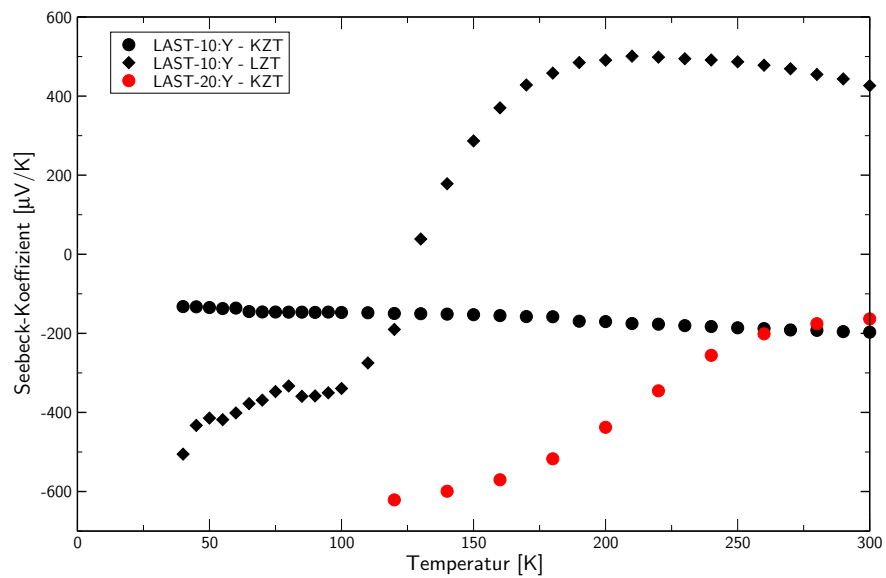


Abbildung 4.32.: Seebeckkoeffizienten von LAST-10:Y und LAST-20:Y.

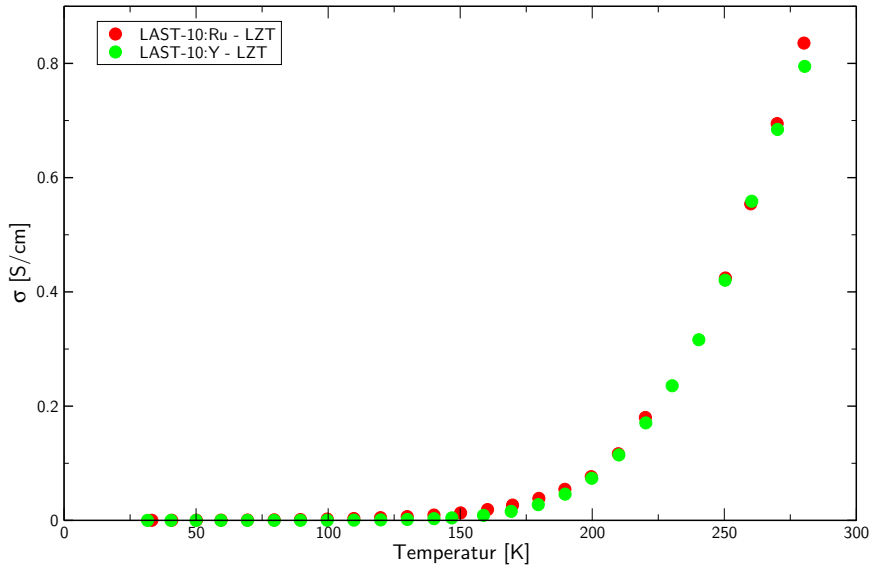


Abbildung 4.33.: Elektrische Leitfähigkeiten von LZT-LAST-10:Ru und LZT-LAST:Y.

nium als auch Yttrium aufgrund ihrer bevorzugten Oxidationszahl von +III als Donoren wirken sollten. Ein gänzlich anderes Bild bietet sich bei den konsolidierten LZT-LAST-10:X. Der extreme Anstieg des Seebeckkoeffizienten dieser Proben im Temperaturbereich zwischen 100 und 200 K kann nur mit einer komplizierten elektronischen Struktur des gesamten Ensembles erklärt werden. In diese spielen wahrscheinlich die in Abschnitt 4.2.5 diskutierten *trapping states* und Inversionskanäle wie auch Phasensegregations- und Ausordnungsprozesse eine Rolle, sollte es sich bei den verwendeten abgeschreckten Bleitelluriden um übersättigte feste Lösungen gehandelt haben.

Die elektrischen Leitfähigkeiten von LZT-LAST-10:Ru und LZT-LAST-10:Y steigen mit steigender Temperatur stark an (s. Abb. 4.33). Aufgrund der Tatsache, dass diese Verbindungen stark dotierte Halbleiter sind, ist es unwahrscheinlich, dass dies auf materialinhärente Faktoren zurückzuführen ist, sondern es sich um eine Eigenschaft des Ensembles handelt. Insgesamt ist die elektrische Leitfähigkeit dieser beiden Derivate des LAST-m um eine Größenordnung geringer als die der LAST-m Probenkörper, jedoch ist der Anstieg bei Annäherung an Raumtemperatur deutlich steiler. Die zugehörigen Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten für Raumtemperatur finden sich in Tabelle 4.16. Beide Komposite zeigen eine sehr niedrige Ladungsträgerkonzentration was mit dem hohen Seebeckkoeffizienten und den niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten konsistent ist.

Tabelle 4.16.: Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit von LZT-LAST-10:Ru und LZT-LAST-10:Y.

Verbindung	Typ	n [cm ⁻³]	μ [cm ² /V · s]
LZT-LAST-10:Ru	p	$6.4 \cdot 10^{16}$	90
LZT-LAST-10:Y	p	$8.1 \cdot 10^{16}$	67

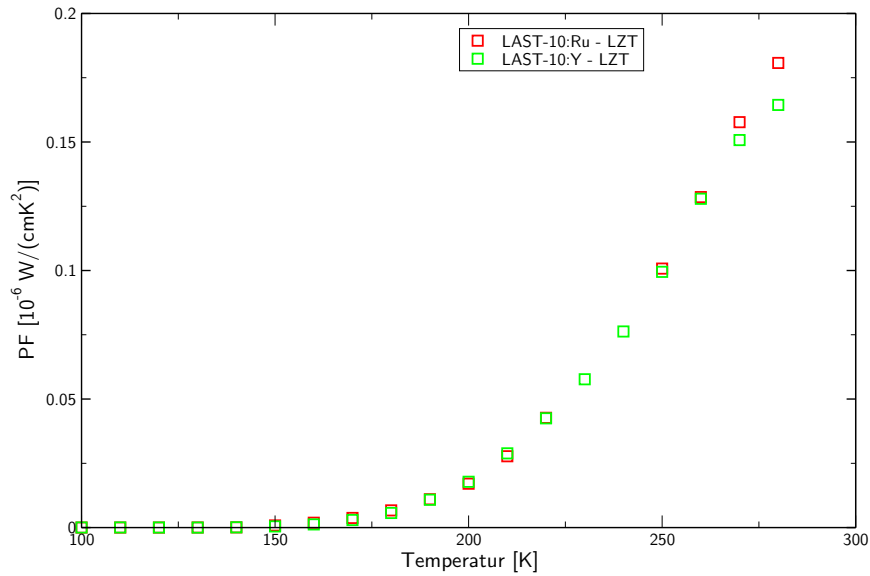


Abbildung 4.34.: Thermoelektrische Leistungsfaktoren von LZT-LAST-10:Ru und LZT-LAST-10:Y.

Die Leistungsfaktoren, die sich für die beiden dotierten LZT-LAST-10 Derivate ergeben, sind in Abbildung 4.34 aufgeführt. Es zeigt sich, dass aufgrund der hohen Seebeckkoeffizienten und der stark ansteigenden elektrischen Leitfähigkeit bei steigender Temperatur ein deutlicher Anstieg bei Annäherung an Raumtemperatur stattfindet. Letztendlich bedingt der hohe elektrische Widerstand jedoch sehr niedrige Werte für den thermoelektrischen Leistungsfaktor, der für beide Komposite bei Raumtemperatur knapp unter $0.2 \cdot 10^{-6} \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$.

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wurde an LAST-m:Ru und LAST-m:Y ($m = 10, 20$) mit je zwei Messdurchgängen durchgeführt (s. Abb. 4.35 und Abb. 4.36). Die relativen Dichten der Probenkörper bewegen sich dabei im Bereich um 90% der theoretischen Dichte des entsprechenden LAST-m Volumenmaterials (s. Tab. 4.17).

Für das mit Ruthenium dotierte Material findet man bei beiden AgSbTe₂-Gehalten eine

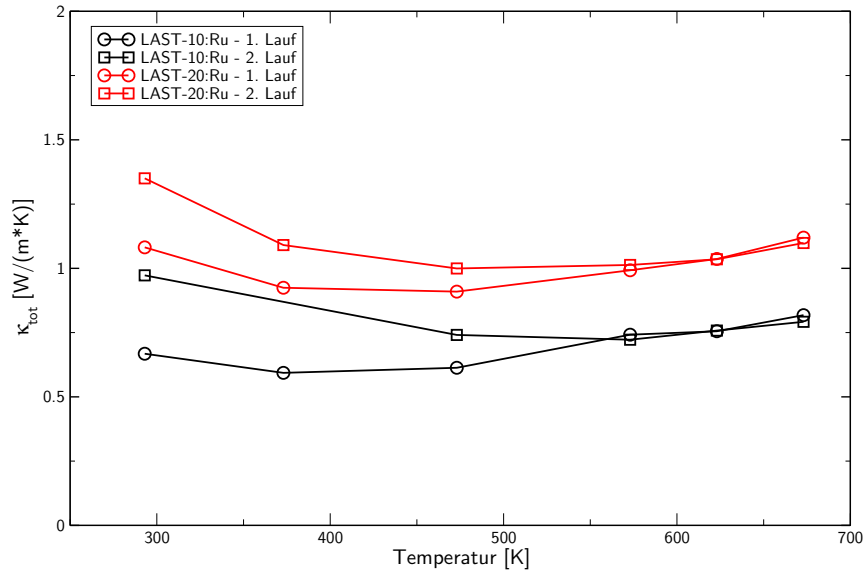


Abbildung 4.35.: Wärmeleitfähigkeiten von LAST-m:Ru.

deutliche Konsolidierung der Probenkörper während des ersten Durchlaufes, so dass nach einmaligem Aufheizen im zweiten Messdurchlauf eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit ermittelt wird. In dieser Materialklasse ist ferner ein deutlicher Einfluss des AgSbTe_2 -Gehaltes zu bemerken, so dass die Wärmeleitfähigkeit bei LAST-20:Ru bei vergleichbarer relativer Dichte deutlich höher ausfällt.

Bei dem mit Yttrium dotierten LAST-m findet man die oben beschriebenen Phänomene weniger stark ausgeprägt. Die Veränderung zwischen den beiden Messdurchläufen ist deutlich geringer und kehrt sich bei LAST-20:Y bei hohen Temperaturen sogar um, so dass bei Temperaturen oberhalb von 500 K das konsolidierte Material eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Der Einfluss des Matrix-Materials auf die Wärmeleitfähigkeit ist offenbar stärker als bei der LAST-m:Ru, so dass der Unterschied zwischen den verschiedenen AgSbTe_2 -Gehalten erkennbar geringer ausfällt, wenngleich auch in diesem Fall eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bei einem höheren Anteil der Minoritätskomponente festzustellen ist.

Aus den oben beschriebenen Messungen ergeben sich für LAST-10:Ru und LAST-10:Y die in Tabelle 4.18 aufgeführten thermoelektrischen Gütezahlen für Raumtemperatur. Die maßgebliche Ursache für die niedrigen Werte von $ZT = 0.05$ ist auch hier in der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit zu suchen.

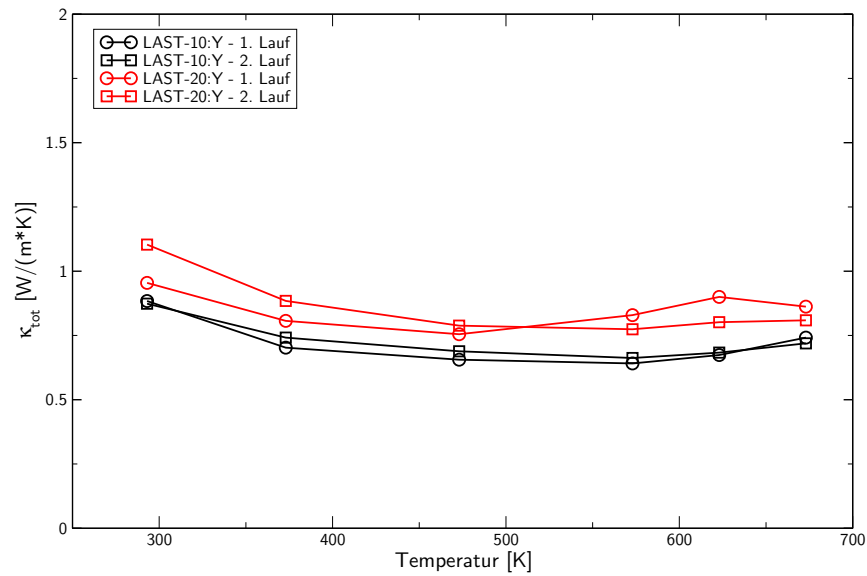


Abbildung 4.36.: Wärmeleitfähigkeiten von LAST-m:Y.

Tabelle 4.17.: Dichte der LAST-m:X (X = Ru, Y) Presslinge nach Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit.

	Dichte [g/cm ³]	Theor. Dichte [g/cm ³]	Relative Dichte
LAST-10:Ru	7.604	8.150	93.3%
LAST-20:Ru	7.619	8.198	92.9%
LAST-10:Y	7.255	8.150	89.0%
LAST-20:Y	7.454	8.198	90.9%

Tabelle 4.18.: Thermoelektrische Gütezahl ZT der verschiedenen LAST-10:X bei Raumtemperatur.

	T [K]	S [μ V/K]	σ [S/cm]	κ_{tot} [W/(m · K)]	ZT
LAST-10:Ru	295	440	84	0.97	0.005
LAST-10:Y	295	426	79	0.87	0.005

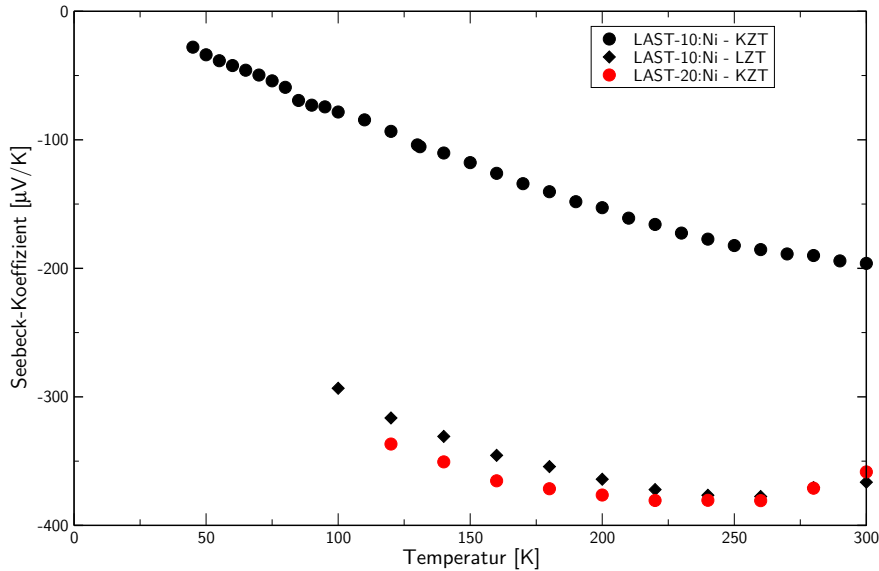


Abbildung 4.37.: Seebeckkoeffizienten von LAST-10:Ni und LAST-20:Ni.

4.5.4. LAST-m:Ni und LAST-m:O

Für die Verbindungen der Zusammensetzung LAST-m:Ni findet man deutlich von den vorangegangenen Messungen verschiedene Absolutwerte und Verläufe der Thermospannungen. Sowohl LAST-10:Ni als auch LAST-20:Ni sind stets n-leitend, da Nickel in geringen Konzentrationen als Donor in PbTe wirkt [120]. KZT-LAST-10:Ni zeigt über den Temperaturbereich der Messung eine von $-25 \mu\text{V/K}$ auf $-200 \mu\text{V/K}$ kontinuierlich ansteigende absolute Thermospannung. Ähnlich, allerdings mit deutlich höheren Absolutwerten, verhält sich LZT-LAST-10:Ni. Diese Verbindung weist ähnlich wie auch KZT-LAST-20:Ni stark negative Seebeckkoeffizienten im Bereich von $-300 \mu\text{V/K}$ bis $-350 \mu\text{V/K}$ auf (s. Abb. 4.37).

Trotz der Tatsache, dass bei LAST-m:O die Dotierung im anionischen Teilgitter von PbTe vorgenommen wurde, ähneln sich LAST-10:Ni und LAST-10:O in Verlauf und Absolutwerten der Thermospannung deutlich. Letzteres ist ebenfalls über den Temperaturbereich der Messung n-leitend. Bei der kurzzeitgetemperten Variante findet sich ein Anstieg der Thermospannung von $-25 \mu\text{V/K}$ auf $-150 \mu\text{V/K}$, beim LZT-Probenkörper bewegt sich die Thermospannung zwischen $-300 \mu\text{V/K}$ bei 100 K und $-350 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur. Lediglich bei KZT-LAST-20:O unterscheidet sich der Verlauf des Seebeckkoeffizienten bei Temperatursteigerung von der nickeldotierten Variante und es findet ein Absinken des Absolutwertes von $450 \mu\text{V/K}$ bei 120 K auf $280 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur statt (s. Abb. 4.38).

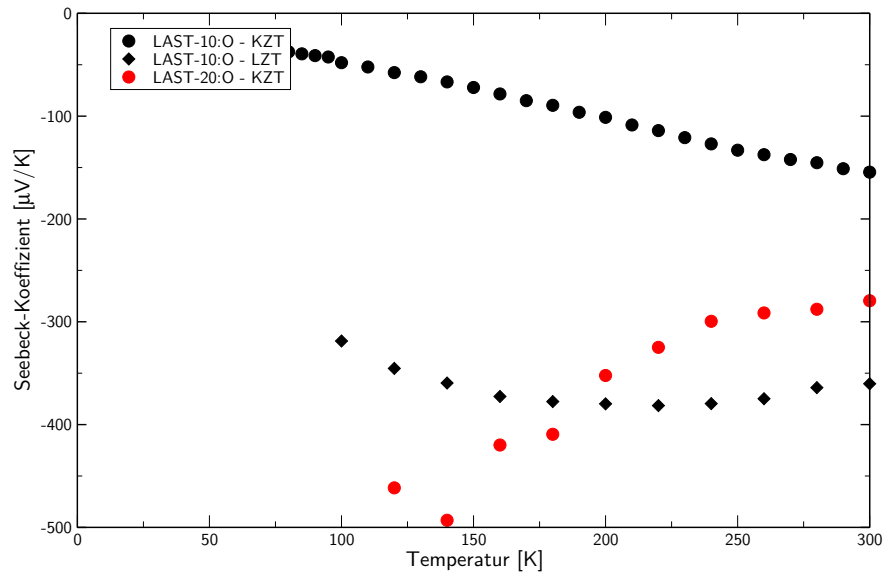


Abbildung 4.38.: Seebeckkoeffizienten von LAST-10:O und LAST-20:O.

Der Einfluss von Sauerstoff im Partikelkern auf den Seebeckkoeffizienten und die Majoritätsladungsträger unterscheidet sich offenbar deutlich von dem schwachgebundenen Sauerstoffs auf der Partikeloberfläche (vgl. Abschnitt 4.2.5).

Für die hier beschriebenen Komposite wurden ebenfalls die Temperaturleitfähigkeiten bestimmt und daraus die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Die zugehörigen relativen Dichten sind in Tabelle 4.19 aufgeführt. Auffällig ist, dass die relativen Dichten der beiden LAST-10:X bei unter 80 % liegen und damit sehr niedrig ausfallen. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung LAST-20:X weisen eine um 10 %-Punkte höhere relative Dichte auf. Möglicherweise ist diese höhere Verdichtung auf die im Mittel etwas geringere Korngröße der LAST-20:X und die Abwesenheit röntgenographisch detektierbarer Reste von AgSbTe_2 zurückzuführen (s. Tab. 4.15).

Das Wärmeleitfähigkeitsverhalten von LAST-m:Ni unterscheidet sich etwas von dem der oben behandelten Komposite LAST-m:Ru und LAST-m:Y. Aufgrund der deutlich niedrigeren relativen Dichte von LAST-10:Ni ist nicht verwunderlich, dass auch die Wärmeleitfähigkeit dieses Probenkörpers geringer ist als die der beiden anderen Verbindungen. Allerdings ist in diesem Fall die Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb 400 K im ersten Messdurchgang etwas höher als beim zweiten. Deutlich ausgeprägter ist dieses Verhalten bei LAST-20:Ni ebenfalls zu beobachten. In diesem Fall ist die Wärmeleitfähigkeit während des ersten Messdurchganges durchgehend höher als während des zweiten. Dies ist

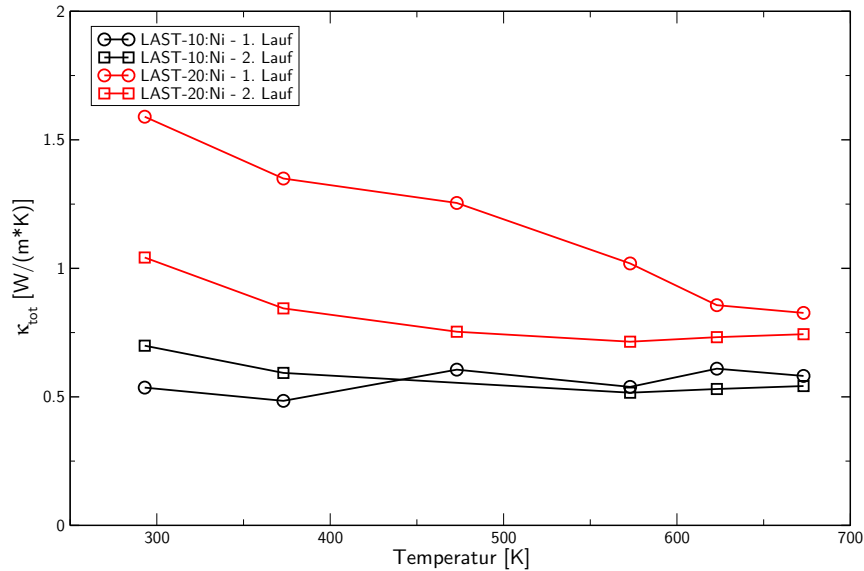


Abbildung 4.39.: Wärmeleitfähigkeiten von LAST-m:Ni.

Tabelle 4.19.: Dichte der LAST-m:X (X = Ni, O) Presslinge nach Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit.

	Dichte [g/cm ³]	Theor. Dichte [g/cm ³]	Relative Dichte
LAST-10:Ni	6.374	8.150	78.2%
LAST-20:Ni	7.300	8.198	89.0%
LAST-10:O	6.382	8.150	78.3%
LAST-20:O	7.308	8.198	89.1%

ein Hinweis darauf, dass die Temperaturleitfähigkeit der Presslinge nicht allein von der Konsolidierung der Probe während des Temperns abhängt, sondern dass in diesem Fall möglicherweise durch Phasensegregation induzierte thermisch isolierende Schichten entstehen, welche die Effekte, die durch ein Versintern der Partikel die Wärmeleitfähigkeit erhöhen, überkompensieren. Auch ist bekannt, dass Ni_2Te_3 nur eine geringe Löslichkeit in PbTe aufweist [117], so dass Entmischungsphänomene einen Anteil an der Senkung der Wärmeleitfähigkeit haben könnten. Ob in dieser Verbingsklasse eine vergleichbar deutliche Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom AgSbTe_2 -Anteil besteht wie bei den bislang behandelten LAST-m(:X), kann aufgrund der stark voneinander verschiedenen Dichten der Presslinge nicht mit Sicherheit gesagt werden (s. Abb. 4.39).

Für LAST-m:O findet man bei der Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit ebenfalls ein etwas uneinheitlicheres Bild als bei LAST-m:Ru und LAST-m:Y. Die Wärmeleitfähigkeit ist in diesem Fall ebenfalls für LAST-10:O geringer als für LAST-20:O, allerdings ist es auch hier

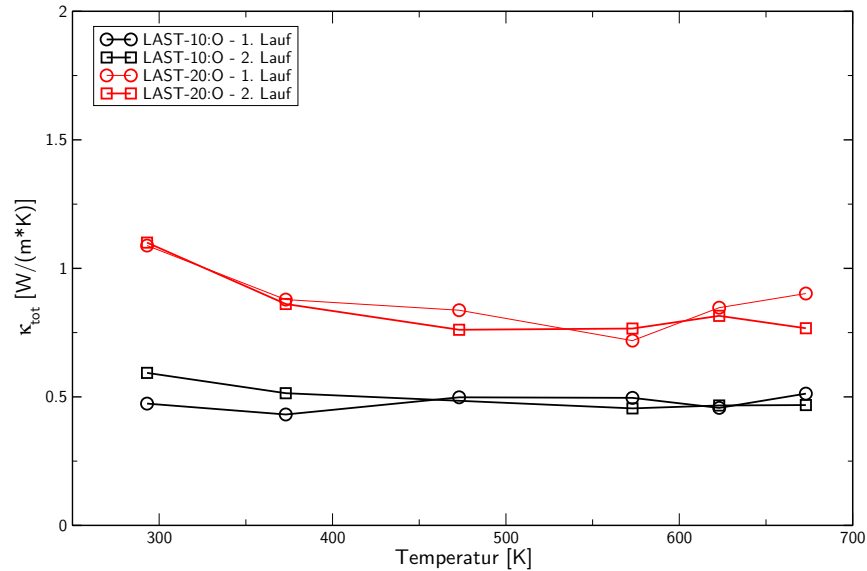


Abbildung 4.40.: Wärmeleitfähigkeiten von LAST-m:O.

möglich, dass die erheblichen Unterschiede der relativen Dichte eine wesentliche Rolle spielen. Die Unterschiede zwischen den Messdurchgängen sind gering. Für LAST-10:O findet man eine leichte Konsolidierung des Probenkörpers mit etwas erhöhter thermischer Leitfähigkeit für Temperaturen unterhalb von 400 K; die Verläufe bei LAST-20:O sind annähernd deckungsgleich (s. Abb. 4.40).

4.5.5. Seebeckmessungen an weiteren LAST-m:X

Aufgrund der hohen Seebeckkoeffizienten von LAST-10:Ru wurden Proben hergestellt, die mit den Homologen des Ruthenium – Eisen und Osmium – dotiert wurden. Mangels LZT-Vergleichsproben ist nur eine Gegenüberstellung der KZT-LAST-10:X (X = Fe, Ru, Os) möglich. Es zeigt sich, dass alle drei KZT-Komposite oberhalb 120 K n-leitend sind, wobei jeweils ein Anstieg der Thermospannung in der Größenordnung von 50 – 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ zwischen 120 K und Raumtemperatur stattfindet. Die absoluten Thermospannungen steigen zu schwereren Homologen deutlich an, so dass über den gesamten Temperaturbereich der Messung die jeweils schwereren Homologen eine um 100 – 200 $\mu\text{V}/\text{K}$ größere Thermospannung aufweisen (s. Abb. 4.41). Hier zeigt sich nochmals eindeutig der Donorcharakter dieser Elemente [121].

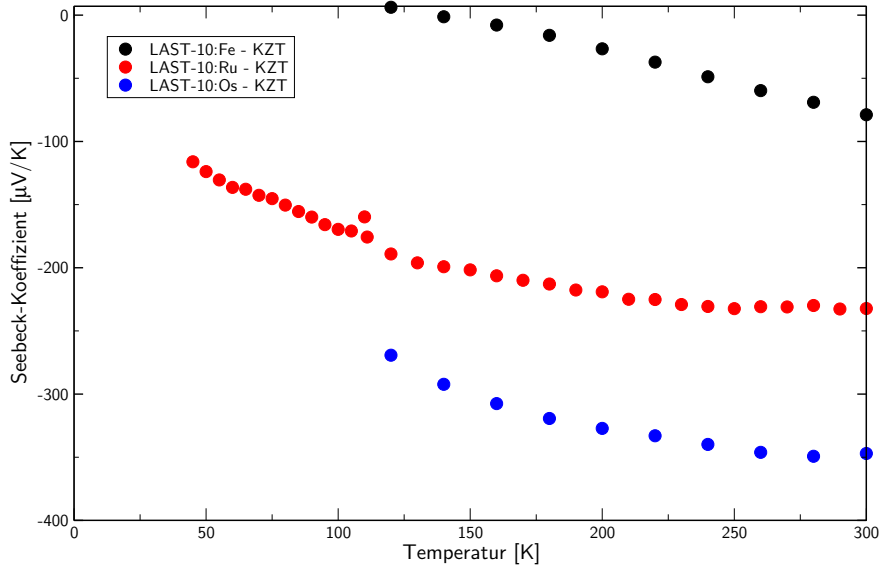


Abbildung 4.41.: Seebeckkoeffizienten von KZT-LAST-10:X (X = Fe, Ru, Os).

Weitere Dotierungen wurden mit Wolfram, Titan, Dysprosium und Praseodym vorgenommen. Die vier KZT-Komposite sind n-leitend mit einem Anstieg der Thermospannung in der Größenordnung von $100 \mu\text{V}/\text{K}$ über den Temperaturbereich der Messung und im Verlauf einander sehr ähnlich. Die Thermospannungen der beiden mit Seltenerdelementen dotierten LAST-10-Derivate verlaufen nahezu deckungsgleich. Die beiden mit Übergangsmetallen versetzten Verbindungen weisen etwas höhere Thermospannungen auf, wobei die wolframdotierte eine etwas höhere Thermokraft zeigt als die titandotierte (s. Abb. 4.42).

Die Verbindung LAST-10:Ru,Ni konnte durch *Co-Ballmilling* von PbTe:Ru, PbTe:Ni und AgSbTe₂ dargestellt werden. Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss eine Zweifachdotierung auf die Thermospannungen der KZT-LAST-10:X haben kann. In Abb. 4.43 werden die für LAST-10:Ru,Ni gemessenen Thermospannungen den Messwerten von KZT-LAST-10:X (X = Ru, Ni) gegenübergestellt. Vergleicht man die Messwerte mit einer hypothetischen Messkurve, welche aus den addierten Messwerten für LAST-10:Ru und LAST-10:Ni besteht, so wird deutlich, dass sich die Thermospannungen bei gemischter Dotierung in diesem Fall nicht additiv aus den Einzeldotierungen ergeben.

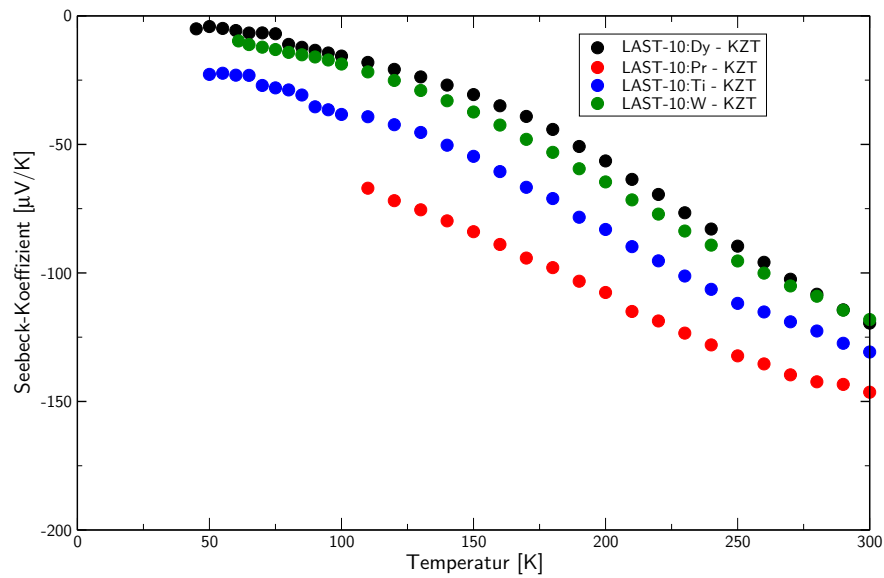


Abbildung 4.42.: Seebeckkoeffizienten von KZT-LAST-10:X (X = Dy, Pr, Ti, W).

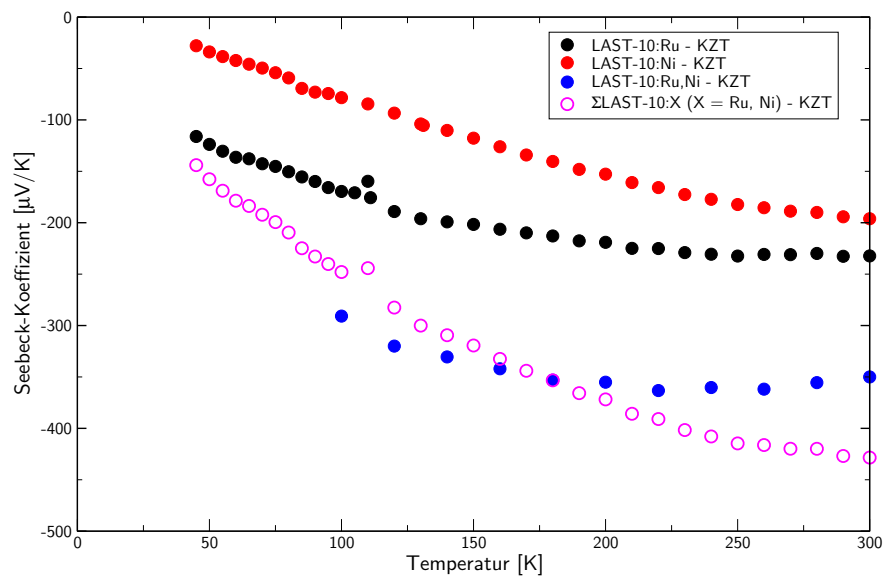


Abbildung 4.43.: Seebeckkoeffizienten von KZT-LAST-10:Ru,Ni im Vergleich zu den einfach dotierten Kompositen und deren addierter Messwerte.

4.6. Alternative Kompaktierungsmethoden: Spark-Plasma-Sintern (SPS) und Kurzzeitsintern (KZS)

Zur Untersuchung des Einflusses der Kompaktierungsmethode auf den Seebeckkoeffizienten und die Temperaturleitfähigkeit wurden von LAST-10 sowie LAST-10:X (X = Ru, Y, Ni, O) neben den bei Raumtemperatur verpressten Probenkörpern auch solche, die mittels Spark-Plasma-Sintern bzw. Kurzzeitsintern kompaktiert wurden, hergestellt (s. auch Abschnitt 3.1.4). Bei beiden Verfahren wird die Probe unter hohem Druck verdichtet und gleichzeitig kurzzeitig erhitzt.

4.6.1. Röntgenographische Untersuchungen

Anhand röntgenographischer Untersuchungen der KZT-Pulver sowie der KZS- und SPS-Presslinge im Anschluss an die Messungen der Thermospannung und der Temperaturleitfähigkeit wird deutlich, dass sich Proben während des Sinterns deutlich verändern. Die Gitterkonstanten der Majoritätskomponenten vor und nach dem Verpressen sind weitgehend unverändert, wobei in der Regel eine leichte Verkürzung festzustellen ist, die sich jedoch in der Größenordnung von unter 1 pm bewegt (s. Tab. 4.20).

Während die Pulverdiffraktogramme der kurzzeitgetemperten Pulver für alle Komposite noch deutliche Anteile der Minoritätskomponente zeigen, so sind entsprechende Anteile in den gemessenen Presslingen kaum oder gar nicht mehr nachweisbar. Durch das Verpressen unter hohem Druck gepaart mit hoher Temperatur findet offenbar eine Homogenisierung der Probe statt. Ein vergleichbares Verhalten findet sich auch Verbindungen des Typs $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_x(\text{AgSbTe}_2)$ ($x = 18, 10, 4$), welche durch Festphasenreaktion aus den binären Edukten (Ag_2Te , PbTe , SnTe und Sb_2Te_3) gewonnen und anschließend heiß verpresst wurden [113].

Die mittleren Kristallitdurchmesser sind nach dem Pressen teils erheblich kleiner als bei den verwendeten KZT-Pulvern. Dies ist wahrscheinlich auf das Zerschneiden von Kristalliten unter dem hohen Pressdruck zurückzuführen.

Tabelle 4.20.: Gitterkonstanten, Korngrößen (Majoritätsphase) und Phasenanteile der KZS- und SPS-Proben (n. f. = nicht feststellbar).

		PbTe			AgSbBiTe ₂	
		Korngröße [nm]	GK [Å]	Anteil	GK [Å]	Anteil
LAST-10	KZT	238(7)	6.448(1)	99%	6.127(1)	1%
	KZS	85(3)	6.454(1)	100%	n. f.	n. f.
	KZT	100(3)	6.439(1)	96%	6.123(1)	4%
	SPS	92(3)	6.426(1)	99%	6.128(1)	1%
LAST-10:Ru	KZT	128(3)	6.428(1)	98%	6.134(1)	2%
	KZS	98(3)	6.421(1)	100%	n. f.	n. f.
	KZT	183(5)	6.441(1)	96%	6.123(1)	4%
	SPS	137(4)	6.437(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-10:Y	KZT	147(4)	6.440(1)	97%	6.123(1)	3%
	KZS	125(3)	6.436(1)	100%	n. f.	n. f.
	KZT	166(4)	6.434(1)	98%	6.127(1)	3%
	SPS	127(3)	6.428(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-10:Ni	KZT	103(3)	6.443(1)	97%	6.115(1)	3%
	KZS	101(3)	6.438(1)	100%	n. f.	n. f.
	KZT	126(3)	6.441(1)	96%	6.123(1)	4%
	SPS	123(3)	6.432(1)	100%	n. f.	n. f.
LAST-10:O	KZT	279(5)	6.453(1)	97%	6.121(1)	3%
	KZS	178(4)	6.445(1)	100%	n. f.	n. f.
	KZT	142(4)	6.447(1)	96%	6.121(1)	4%
	SPS	108(3)	6.437(1)	100%	n. f.	n. f.

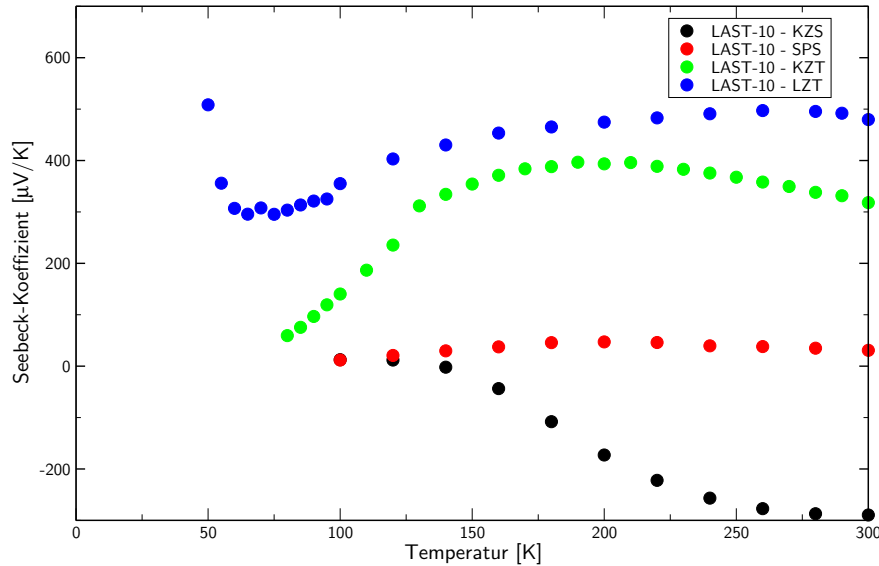


Abbildung 4.44.: Seebeckkoeffizienten von KZS- und SPS-kompaktiertem sowie kalt verpresstem LAST-10.

4.6.2. Thermospannung

Folgend werden die Messungen der Seebeckkoeffizienten der einzelnen Substanzen getrennt voneinander behandelt und mit den Thermospannungen der kalt verpressten Proben verglichen.

LAST-10

Der Vergleich der Thermospannungen der kalt verpressten Probe mit den beiden heiß verpressten Probenkörpern fördert deutliche Unterschiede zu Tage. Während die kalt verpresste Substanz hohe positive Seebeckkoeffizienten zeigt, findet sich bei der KZS-Probe eine negative Thermospannung, die unterhalb von 150 K nahe null ist und bis Raumtemperatur auf $-300 \mu\text{V/K}$ ansteigt. Bei der SPS-kompaktierten Probe bricht die Thermospannung hingegen vollständig zusammen und verbleibt bei Werten knapp oberhalb von $0 \mu\text{V/K}$ (s. Abb. 4.44).

LAST-10:Ru

Bei LAST-10:Ru zeigen die heiß verpressten Probenkörper bezüglich der Thermospannung ein dem KZT-LAST-10:Ru ähnliches Verhalten. Die Seebeckkoeffizienten der n-leitenden Proben bewegen sich ansteigend im Bereich von $-70 \mu\text{V/K}$ bis $-380 \mu\text{V/K}$ für die KZS-Probe

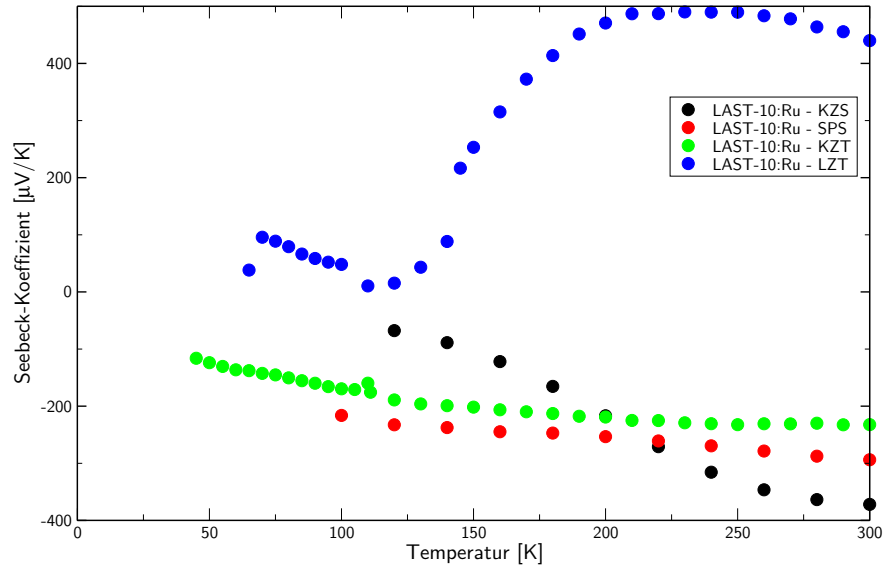


Abbildung 4.45.: Seebeckkoeffizienten von KZS- und SPS-kompaktiertem sowie kalt verpresstem LAST-10:Ru.

bzw. zwischen $-200 \mu\text{V/K}$ und $-300 \mu\text{V/K}$ für die SPS-Probe. Ein der LZT-Probe ähnliches Verhalten mit einem abrupten Anstieg der Thermospannung oberhalb von 150 K wird nicht beobachtet (s. Abb. 4.45).

LAST-10:Y

Im Falle des Yttrium-dotierten LAST-10 ist die Ähnlichkeit des Verlaufs der Thermospannung zwischen der SPS-kompaktierten Probe und der KZT-Probe noch deutlicher als bei der Ruthenium-dotierten Probe. Auch hier ist die Probe n-leitend mit leicht ansteigenden Thermospannungen zwischen $-100 \mu\text{V/K}$ und $-300 \mu\text{V/K}$. Ferner ist keine sprunghafte Veränderung des Seebeckkoeffizienten wie bei der LZT-Probe zu beobachten; ein Vorzeichenwechsel der Majoritätsladungsträger findet ebenfalls nicht statt (s. Abb. 4.46).

LAST-10:Ni

Die beiden heiß kompaktierten Nickel-dotierten LAST-10 weisen sowohl untereinander als auch im Vergleich zu den kalt kompaktierten Proben erhebliche Unterschiede auf. Im Falle der SPS-Kompaktierung bricht die Thermospannung fast vollständig zusammen und erst bei Temperaturen oberhalb von 200 K ergibt sich ein leichter Anstieg auf $-70 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur. Im Fall der KZS-Probe ist wie bei den oben beschriebenen Proben eine

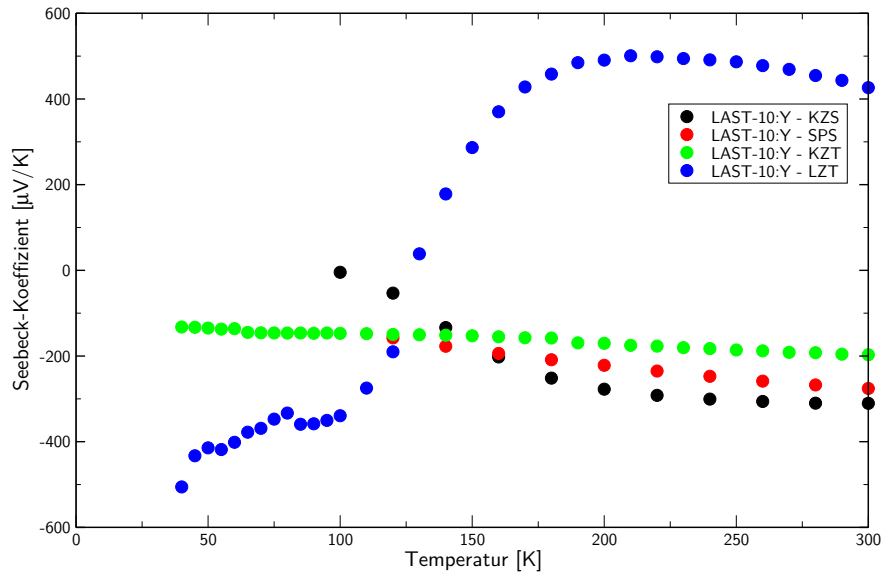


Abbildung 4.46.: Seebeckkoeffizienten von SPS-kompaktiertem sowie kalt verpresstem LAST-10:Y.

Ähnlichkeit zur kalt verpressten Probe erkennbar, wobei Verlauf und Größe der Thermospannung hier näher am LZT- als am KZT-Pressling liegen (s. Abb. 4.47).

LAST-10:O

Sauerstoff-dotiertes LAST-10 zeigt nach dem heiß Verpressen ebenfalls ein Verhalten, welches sich von den kalt verpressten Probenkörpern unterscheidet. Das SPS-kompaktierte LAST-10:O ist n-leitend und die Thermospannung liegt über den Temperaturbereich der Messung nahezu mittig zwischen KZT-LAST-10:O und LZT-LAST-10:O. Kuzzeitgesintertes LAST-10:O hingegen zeigt einen deutlich ausgeprägteren Anstieg des Seebeckkoeffizienten zwischen 120 K und Raumtemperatur, der von ca. 0 $\mu\text{V}/\text{K}$ ausgehend bei Raumtemperatur $-340 \mu\text{V}/\text{K}$ erreicht und damit knapp unterhalb des Raumtemperaturwertes von LZT-LAST-10:O liegt (s. Abb. 4.48).

Diskussion

In beiden Sinterverfahren ergeben sich Unterschiede zu den Thermospannungen der bei Raumtemperatur verpressten Proben. Für Komposite, deren kalt verpresste und pressdrucklos gesinterte Probenkörper hohe positive Seebeckkoeffizienten zeigten, findet sich eine erhebliche Verschiebung Richtung n-Leitung. Oft ähneln Verlauf und Absolutwerte denen der KZT-Presslinge. Dies deutet darauf hin, dass die Thermospannungen bei

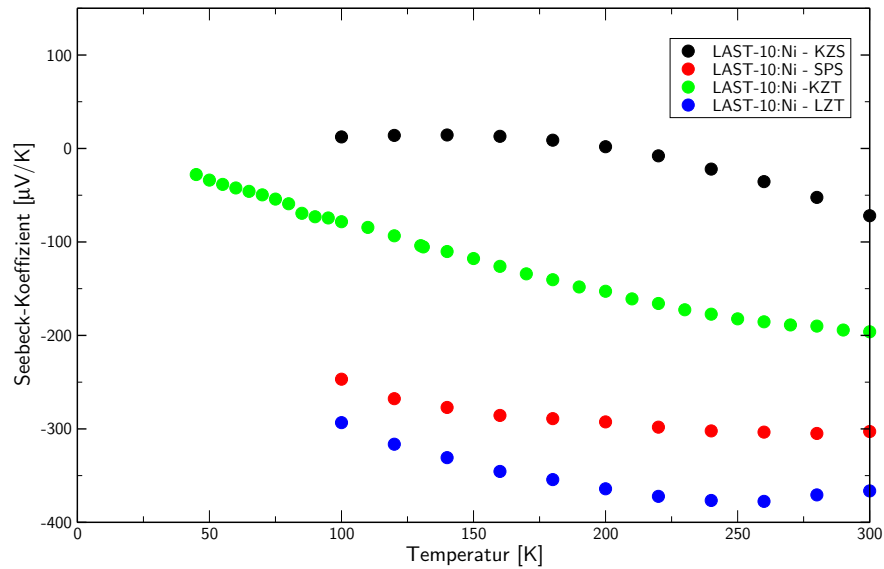


Abbildung 4.47.: Seebeckkoeffizienten von KZS- und SPS-kompaktiertem sowie kalt verpresstem LAST-10:Ni.

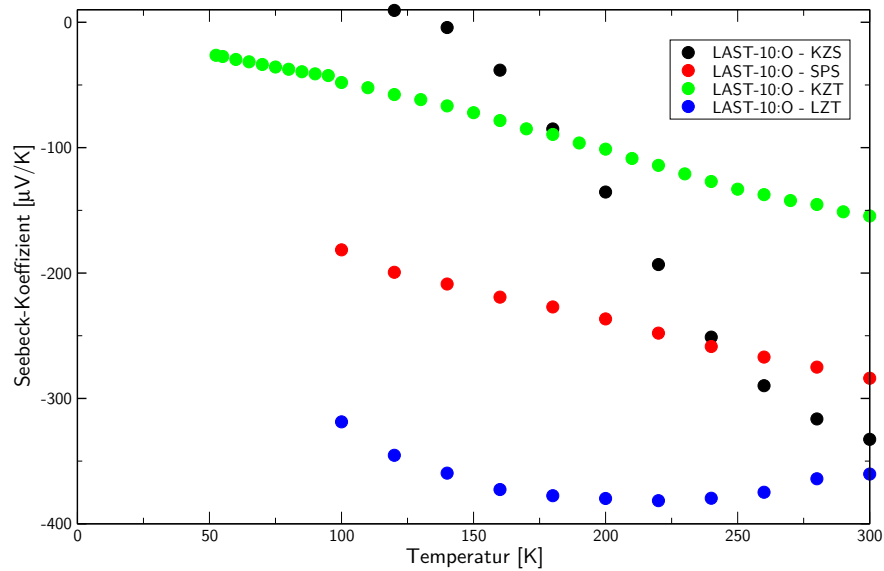


Abbildung 4.48.: Seebeckkoeffizienten von KZS- und SPS-kompaktiertem sowie kalt verpresstem LAST-10:O.

den kalt verpressten Proben vom Einfluß oberflächengebundenen Sauerstoffs dominiert werden. Die druck-thermischen Kompaktierungsverfahren dienen hierbei zur Ablösung desselben. Gleichzeitig bilden sich Materialhalse zwischen den Partikeln, welche schließlich dafür sorgen, dass die Eigenschaften der Partikelkerne die Eigenschaften des Ensembles dominieren. Welches der beiden Verfahren besser geeignet ist, kann bei den vorliegenden Proben nicht eindeutig entschieden werden. So liegt bei SPS-LAST-10 offenbar noch eine deutliche Konkurrenz beider Einflüsse vor, mit der Folge, dass sich die Thermospannung auf einem sehr niedrigen absoluten Niveau bewegt. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der geringeren Temperatur und Haltezeit bei der SPS-Kompaktierung, die in diesem Fall zu einem niedrigeren Versinterungsgrad geführt hat. Für LAST-10:X (X = Ru, Y, O) finden sich für beide Kompaktierungsverfahren ähnliche Ergebnisse im Bereich des Seebeckkoeffizienten. Eine Ausnahme zum bisher Beschriebenen stellt KZS-LAST-10:Ni dar. Hier findet sich eine deutliche Verschiebung zu positiveren Seebeckkoeffizienten.

4.6.3. Wärmetransport

Die SPS-kompaktierten LAST-10:X zeigen alle niedrige Wärmeleitfähigkeiten bei relativen Dichten zwischen 83% und 88% der theoretischen Dichte (s. Tab. 4.21). Es zeigt sich, dass trotz des Verpressens unter hohem Druck und hoher Temperatur keine höheren relativen Dichten erreicht werden als beim kalten Verpressen. Die Wärmeleitfähigkeiten der SPS-kompaktierten LAST-10:X liegen zwischen 0.4 und 0.6 W/(m · K) und damit zum Teil etwas niedriger als die ihrer kalt kompaktierten Pendanten. Hierfür kann die im Mittel etwas geringere mittlere Partikelgröße der SPS-Probenkörper verantwortlich gemacht werden; auch die etwas geringere relative Dichte könnte dazu beitragen. Allerdings wurde nur jeweils ein Messlauf durchgeführt, so dass Konsolidierungsprozesse bei der Beurteilung nicht berücksichtigt werden können. Auch eine messtechnische Ursache kommt für die Ermittlung einer geringeren Wärmeleitfähigkeit in Frage: Während die kalt kompaktierten Proben eine eher matte Oberfläche aufwiesen waren die SPS-Presslinge silbrig glänzend. So wurde möglicherweise ein größerer Anteil des Blitzlichtes reflektiert und der Temperaturanstieg an der Oberseite der Probe war geringer.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit an den KZS-kompaktierten LAST-m:X zeigt deutliche Relaxationsprozesse im Verlauf des ersten Messdurchlaufes. Im Gegensatz zu den kalt kompaktierten Proben sinkt die Wärmeleitfähigkeit deutlich nach einmaligem Auf-

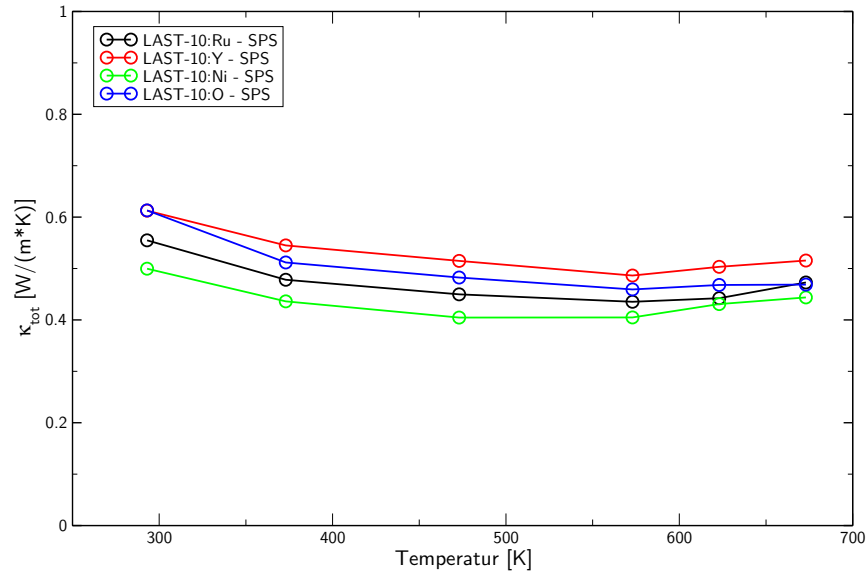


Abbildung 4.49.: Wärmeleitfähigkeiten von SPS-LAST-10:X.

Tabelle 4.21.: Dichte der LAST-10:X SPS- und KZS-Presslinge nach Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit.

	Dichte [g/cm ³]	Theor. Dichte [g/cm ³]	Relative Dichte
LAST-10:Ru - SPS	7.171	8.150	88.0%
LAST-10:Y - SPS	7.025	8.150	86.2%
LAST-10:Ni - SPS	7.024	8.150	86.2%
LAST-10:O - SPS	6.776	8.150	83.1%
LAST-10:Ru - KZS	7.514	8.150	92.2%
LAST-10:Y - KZS	6.261	8.150	76.8%

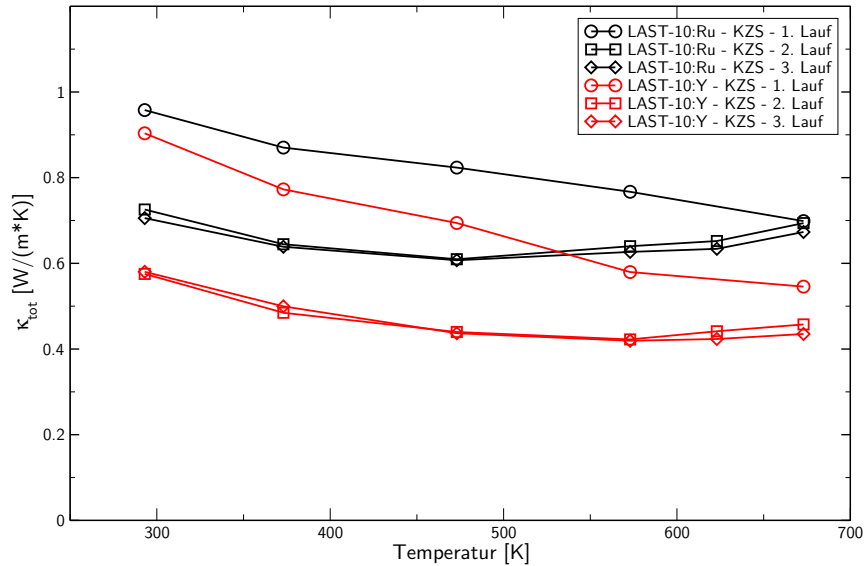


Abbildung 4.50.: Wärmeleitfähigkeiten von KZS-LAST-10:X.

heizen in der Apparatur. Da eine im Zuge dessen etwaige weitere Versinterung der Partikel eher zu einer Erhöhung der Gitterwärmeleitfähigkeit führen sollte, wie es bei den kalt kompaktierten Proben beobachtet wurde, liegt die Ursache für dieses Verhalten entweder in Entmischungsprozessen begründet, durch die intrapartikuläre Phasengrenzen entstehen, oder durch Relaxations- und Oxidationsprozess wird die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit verändert, so dass der elektronische Anteil am Wärmetransport sinkt.

4.7. Kompositverbindungen im System Pb–(Sb/Bi)–Te

Neben den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen teils zusätzlich dotierten quarternären und quintären Kompositen wurde auch das System $\text{PbTe} - \text{M}_2^{15}\text{Te}_3$ ($\text{M}^{15} = \text{Sb, Bi}$) hinsichtlich Zusammensetzung und Einfluss der Herstellungsmethode auf seine thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Neben dem *Co-Ballmilling* kam hier auch die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene metallorganische Syntheseroute für die Synthese von PbTe und Sb_2Te_3 zum Einsatz.

4.7.1. Einordnung der über die metallorganische Route dargestellten binären Telluride

Die binären Telluride wurden nach der in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Route dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Variation des in [73] und [122] vorgestellten Verfahrens, wobei die Reduktion der Metallchloride in etwas höherer Konzentration durchgeführt wurde, was zu größeren Partikeln führte. In den Abbildungen 4.51 und 4.52 sind jeweils TEM-Aufnahmen, Elektronenbeugung und Pulverdiffraktogramme der Produkte aufgeführt.

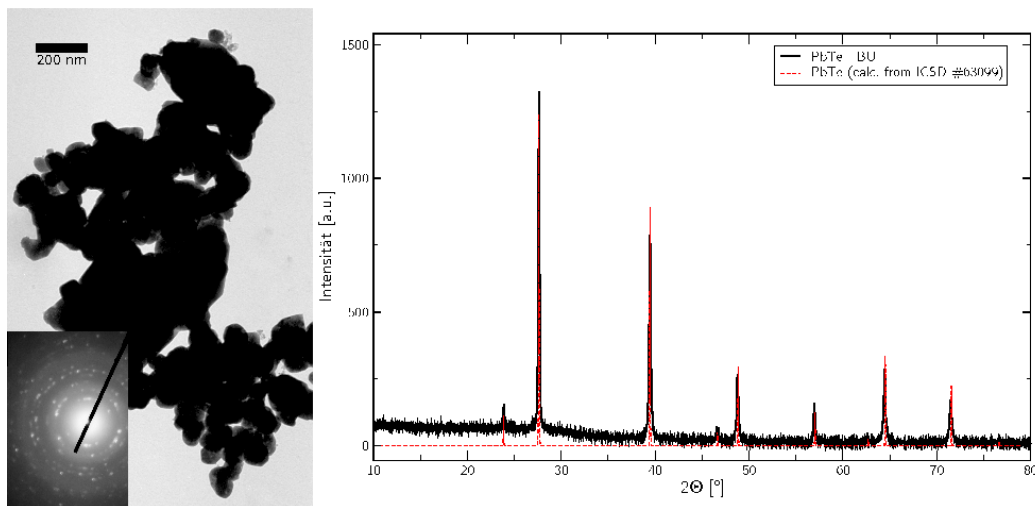


Abbildung 4.51.: TEM-Aufnahme, Elektronenbeugung und Pulverdiffraktogramm von nc-PbTe nach der metallorganischen Syntheseroute.

Beide Verbindungen bilden polykristalline Agglomerate, die aus verwachsenen Partikeln mit Durchmessern im Bereich um 100 nm bestehen. In den Pulverdiffraktogrammen er-

kennt man bei niedrigen Beugungswinkeln einen hohen Untergrund, was auf einen erheblichen amorphen Anteil hindeuten kann. Die Darstellung von BU-PbTe führte zu phasenreinen Produkten. Bei der Darstellung von BU-Sb₂Te₃ ist im Pulverdiffraktogramm eine Verunreinigung mit geringen Mengen Tellur erkennbar (s. Abb. 4.52).

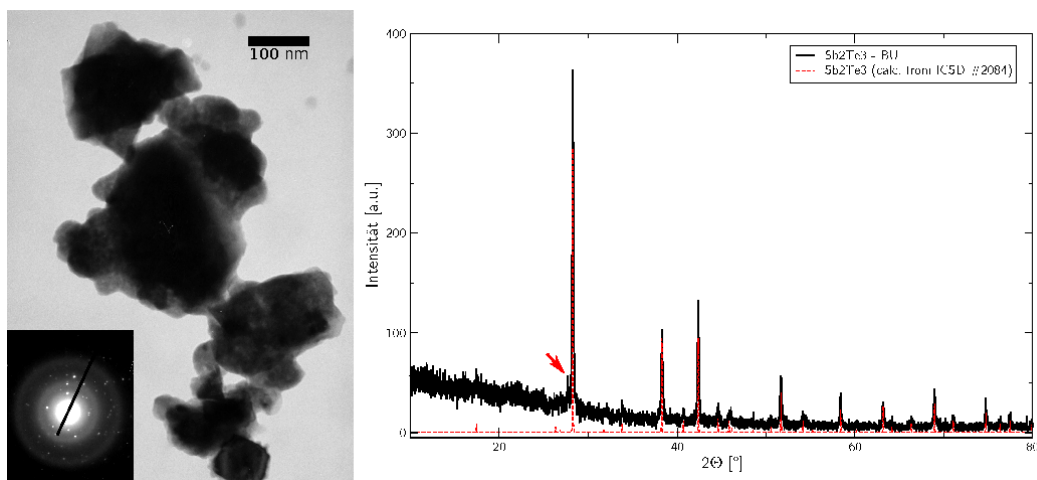


Abbildung 4.52.: TEM-Aufnahme, Elektronenbeugung und Pulverdiffraktogramm von nc-Sb₂Te₃ nach der metallorganischen Syntheseroute; Markierung zeigt Verunreinigung mit Tellur.

4.7.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Komposite im System Pb-(Sb/Bi)-Te legen ein fundamental anderes Verhalten in Bezug auf die Inkorporation der Minoritätsphase in die PbTe-Matrix offen. Die Gitterkonstante des PbTe bleibt in der Regel unverändert beim *Co-Ballmilling* von PbTe und Sb₂Te₃. Enthält die Minoritätsphase Wismut findet eine - teils deutliche - Aufweitung statt. Noch deutlicher ist der vom bisher Beschriebenen abweichende Charakter dieses Systems daran zu erkennen, dass die Inkorporation der Minoritätsphase stets deutlich unvollständig bleibt. An dieser Tatsache ändert sich auch durch das LZT nur wenig.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten – insbesondere der kristallographischen *c*-Achse der hexagonalen Elementarzellen – der Minoritätskomponente gestaltet sich bei diesen Kompositen in der Regel schwierig, da Reflexüberlagerungen mit der Majoritätskomponente vorliegen. Sie ist somit mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Ebenfalls ist die Zusammensetzung dieser Phasen nach dem Vermahlen und insbesondere dem Tempern

Tabelle 4.22.: Gitterkonstanten, Korngrößen (Majoritätsphase) und Phasenanteile von $(\text{PbTe})_m(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$ (n.f. = nicht feststellbar, BU = *bottom-up* = Metallorganische Route).

		PbTe			M ₂ Te ₃	
		Korngröße [nm]	GK [Å]	Anteil	GK (a/c) [Å]	Anteil
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ - BU	KZT	167	6.453(1)	96%	4.28(1)/29.95(1)	4%
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$	KZT	207	6.459(1)	92%	4.27(1)/30.55(1)	8%
	LZT	167	6.467(1)	92%	4.26(1)/30.51(1)	8%
$(\text{PbTe})_{10}(\text{SbBiTe}_3)$	KZT	217	6.458(1)	93%	4.34(1)/30.73(1)	7%
	LZT	167	6.485(1)	97%	4.34(1)/30.66(1)	3%
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$	KZT	192	6.465(1)	92%	4.44(1)/29.78(1)	8%
	LZT	166	6.588(1)	94%	4.44(1)/29.77(1)	6%
$(\text{PbTe})_{15}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$	KZT	195	6.482(1)	99%	4.28(1)/30.66(1)	1%
	LZT	150	6.487(1)	99%	4.30(1)/30.17(1)	1%
$(\text{PbTe})_{15}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$	KZT	184	6.469(1)	99%	4.45(1)/29.98(1)	1%
	LZT	120	6.479(1)	99%	4.44(1)/29.93(1)	1%
$(\text{PbTe})_{15}(\text{SbBiTe}_3)$	KZT	133	6.469(1)	98%	4.33(1)/30.53(1)	2%
	LZT	110(3)	6.476	98%	4.46(1)/30.50(1)	2%
$(\text{PbTe})_{20}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$	KZT	136	6.474(1)	99%	4.44(1)/29.28(1)	1%
	LZT	118	6.480(1)	99%	4.44(1)/29.19(1)	1%

nicht sicher zu klären, da eine Reihe ternärer Phasen $\text{Pb}_m\text{M}_{2n}^{15}\text{Te}_{m+3n}$ ($\text{M}^{15} = \text{Sb, Bi}$; $m = 1, 2$; $n = 1-3$) existiert, die über ähnliche Gitterkonstanten und Reflexmuster wie die binären Phasen verfügen. Trotz dieser Ungewissheiten wird in Tabelle 4.22 und folgend vereinfachend von $\text{M}_2^{15}\text{Te}_3$ gesprochen.

4.7.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Vergleich zwischen *Co-Ballmilling* und metallorganischer Darstellung

Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen werden deutlich verschiedene Texturen der Ergebnisse der beiden Synthesemethoden offenbar. Die metallorganische Route führt zu einer deutlich größeren Zahl kleiner Partikel von sphäroider Gestalt (s. Abb. 4.53-A). Diese sind aufgrund des Sinterprozesses zu großen, unregelmäßig geformten Agglomeraten verwachsen und es sind viele Poren zu erkennen. Bei der Synthese unter Verwendung der Kugelmühle (s. Abb. 4.53-B) ist die Größenverteilung der Partikel deutlich breiter und im Mittel sind die Partikel größer. Ebenfalls zu erkennen ist das Vorherrschen plättchenförmiger Partikelmorphologien.

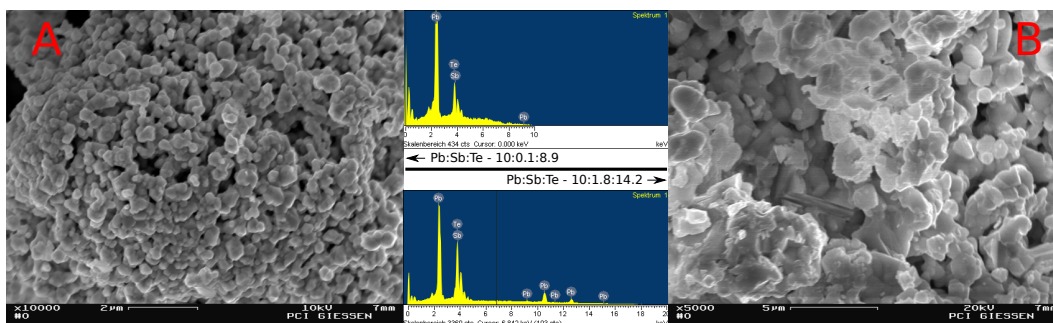


Abbildung 4.53.: Vergleich der Morphologien und Zusammensetzungen von *bottom-up*- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (A) und KZT- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (B).

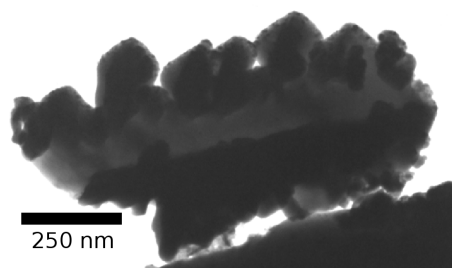


Abbildung 4.54.: Partikelagglomerat von BU- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$.

Die Zusammensetzung am Ort der Messung ist für beide Komposite ebenfalls unterschiedlich. Für die *bottom-up*-Synthese findet man nahezu kein Antimon, was mit der deutlich geringeren Homogenisierungswirkung des letzten Schrittes der Synthese – Tempern in lockerer Schüttung – zu erklären ist. Dies ist auch anhand der TEM-Aufnahme eines BU- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_{13})$ -Agglomerats erkennbar, die in Abbildung 4.54 gezeigt ist. Dort finden sich miteinander verwachsene Partikel, mit einer breiten Interdiffusionszone. Allerdings ist die Homogenisierung des Materials noch nicht abgeschlossen. Deutlich geringer ist die Abweichung von der Nominalzusammensetzung ($\text{Pb}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$) beim Produkt der *Co-Ballmilling*-Route.

Vergleich zwischen KZT- und LZT-Probenkörpern

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von KZT- und LZT- $(\text{PbTe})_{10}(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$ zeigen deutliche Veränderungen im Probenkörperaufbau durch die thermische Behandlung. Für $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ findet man für die KZT-Probe viele Partikel unterschiedlicher Größe, bei denen die Partikel deutlich voneinander abgegrenzt sind. Trotz der meist plättchenförmigen Gestalt, die eine dichte Zusammenlagerung ermöglicht, ist der Probenkörper von einer Vielzahl unregelmäßiger Poren durchzogen (s. Abb. 4.55-A). Nach vierzigstündigem Tem-

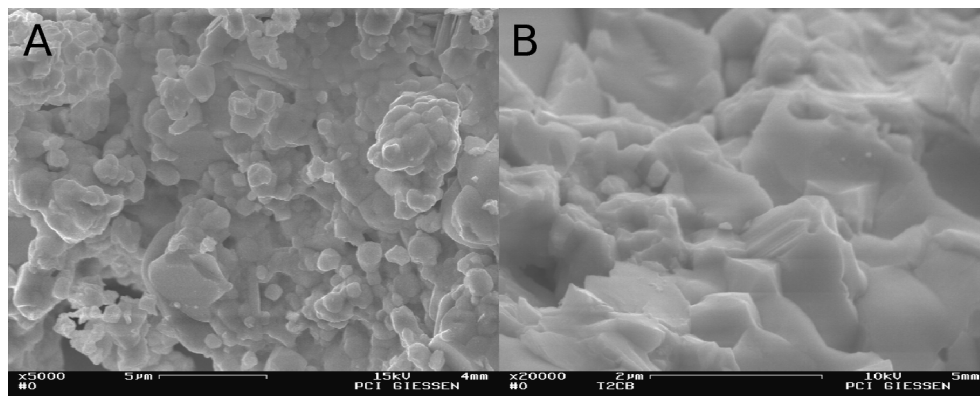


Abbildung 4.55.: Rasterelektronenmikroskopischer Vergleich der Bruchkanten von KZT- (A) und LZT-(PbTe)₁₀(Sb₂Te₃) (B).

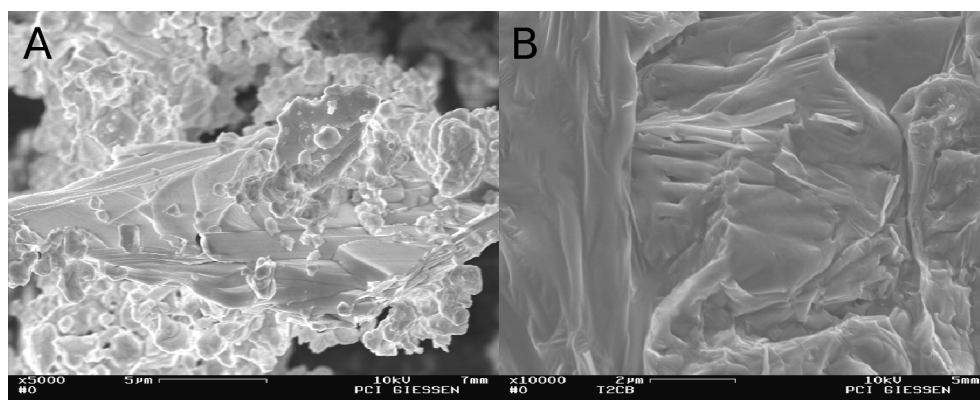


Abbildung 4.56.: Rasterelektronenmikroskopischer Vergleich der Bruchkanten von KZT- (A) und LZT-(PbTe)₁₀(Bi₂Te₃) (B).

pern bei 573 K ist an der Bruchkante eine starke Versinterung der Partikel zu erkennen, die sich nicht mehr klar voneinander abgrenzen lassen (s. Abb. 4.55-B).

Die Anzahl der Poren ist deutlich geringer, jedoch ist immer noch zu erkennen, dass der Probenkörper aus ursprünglich plättchenförmigen Partikeln aufgebaut wurde. Die Versinterung ist für eine deutliche Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit verantwortlich (s. Abschnitt 4.7.4). Der schichtartige Aufbau der Probenkörper ist auf vergleichenden Aufnahmen von KZT- und LZT-(PbTe)₁₀(Bi₂Te₃) ebenfalls erkennbar. In Abbildung 4.56-A ist zu sehen, dass durch das mechanische Legieren Partikelagglomerate entstehen, die aus vielen nur wenigen Nanometer dicken Schichten aufgebaut sind. Werden diese verpresst und erneut getempert, so führt dies zu Probenkörpern, deren konstituierende Partikel zwar innig miteinander verwachsen sind, die aber die Schichtstruktur noch immer erkennen lassen (s. Abb. 4.56-B).

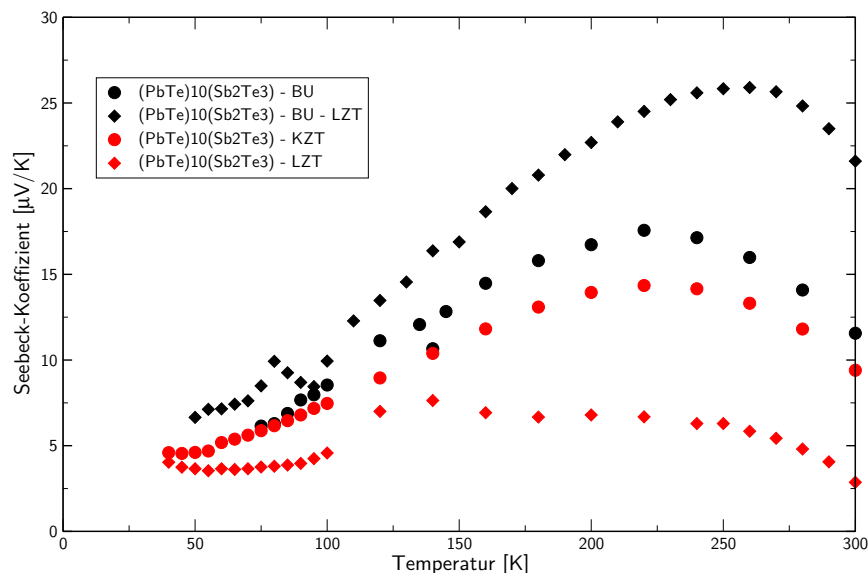


Abbildung 4.57.: Thermospannungen von $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ aus der metallorganischen (BU) und der *Co-Ballmilling* Darstellungsmethode.

4.7.4. Seebeck- und Leitfähigkeitsmessungen

Die Kompositverbindung $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ wurde mittels eines *bottom-up* Ansatzes durch Zusammensintern von nanokristallinem PbTe und Sb_2Te_3 ebenso dargestellt wie durch den ansonsten verwendeten Weg des *Co-Ballmilling*. Die Darstellung durch Interdiffusion vorab hergestellter Nanopartikel machte somit ein Kurzzeittempern überflüssig. Die Messungen der Thermospannung wurden an beiden Probenkörpern sowohl vor als auch nach dem Langzeittempern durchgeführt (s. Abb. 4.57).

Für beide Darstellungsmethoden erhält man sowohl vor als auch nach dem LZT ähnliche Verläufe und Größen der Thermospannung, welche im niedrigen positiven Wertebereich angesiedelt sind und ihr Maximum bei Temperaturen um 250 K haben, jedoch über den gesamten Temperaturbereich der Messung Werte von $30 \mu\text{V/K}$ nicht überschreiten. Verschieden wirkt sich das Lanzeittempern auf die Komposite aus. Während für die *bottom-up* Verbindung hierdurch ein leichter Anstieg des Seebeckkoeffizienten zu verzeichnen ist, sinkt die Thermospannung bei der vermahlene Probe noch etwas ab.

Während die Darstellungsmethode offenbar nur sehr geringen Einfluss auf die Thermospannung von $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ ausübt, finden sich deutliche Unterschiede bei der elektrischen Leitfähigkeit. Für beide Darstellungsmethoden zeigt sich, dass diese durch das LZT ansteigt. Die *bottom-up* Verbindung hat in ungetempertem Zustand einen sehr hohen

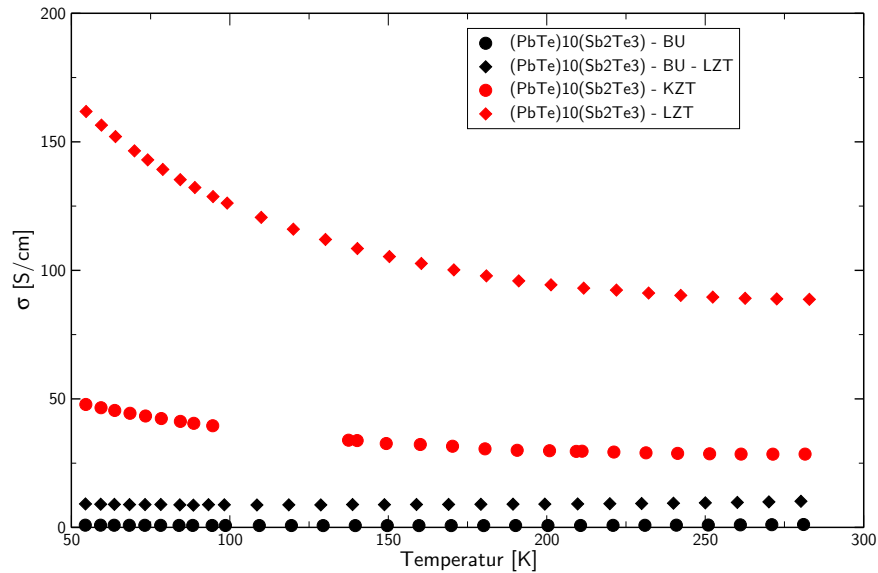


Abbildung 4.58.: Elektrische Leitfähigkeit von kugelmahlenem und metallorganisch dargestelltem $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$.

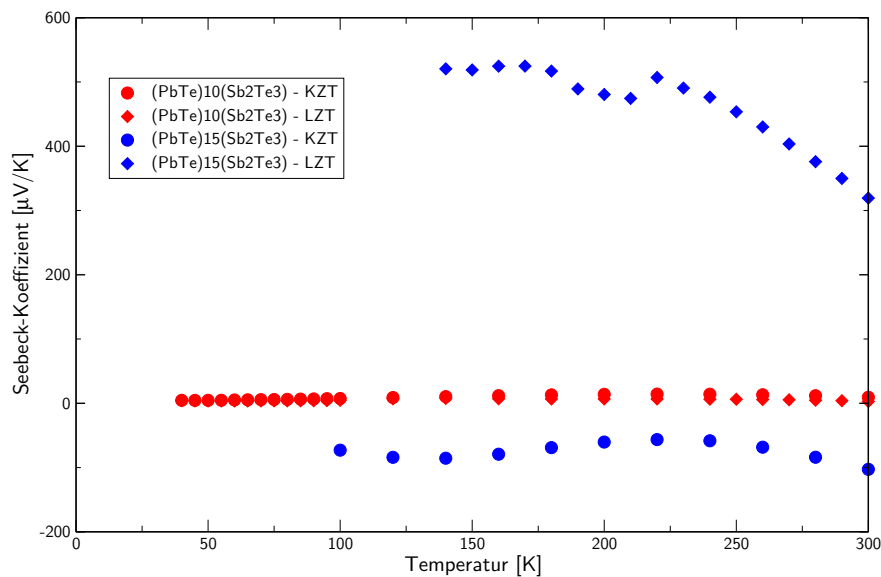
elektrischen Widerstand und weist auch nach dem LZT nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit auf, welche bei Raumtemperatur bei ca. 10 S/cm liegt.

Deutlich besser leitet die vermahlene Probe den elektrischen Strom. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei dieser Probe deutet auf das Verhalten eines hochgradig entarteten Halbleiters hin und nimmt bei der LZT-Probe von ca. 165 S/cm auf ca. 90 S/cm bei Raumtemperatur ab (s. Abb. 4.58). Dieser frappierende Unterschied der elektrischen Leitfähigkeit geht auf die verschiedenen Partikelmorphologien zurück. Die plättchenförmigen Partikel der *Co-Ballmilling*-Route können beim Verdichten wesentlich größere Kontaktflächen ausbilden als die unregelmäßig geformten Partikelagglomerate aus kugelförmigen Körnchen, die bei der metallorganischen Syntheseroute entstehen. Bei diesen könnten zusätzlich noch thermische Zersetzungsprodukte organischer Anhaftungen, die sich als Artefakte der Synthese auf der Partikeloberfläche befinden elektrisch isolierend wirken. Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten finden sich in Tabelle 4.23. Alle Verbindungen weisen im Vergleich zu den LAST-Derivaten hohe Ladungsträgerkonzentrationen auf.

Durch eine veränderte Zusammensetzung lassen sich die Thermospannungen im System $\text{PbTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ deutlich beeinflussen. Durch eine Absenkung des Sb_2Te_3 -Anteils wird der Seebeckkoeffizient stark verändert. Für die Zusammensetzung $(\text{PbTe})_{15}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ finden

Tabelle 4.23.: Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit von $(\text{PbTe})_m(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$.

Verbindung	Typ	n [cm^{-3}]	μ [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ - BU	p	$8.2 \cdot 10^{18}$	0.9
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ - BU - LZT	p	$5.7 \cdot 10^{19}$	1.1
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ -KZT	p	$6.9 \cdot 10^{19}$	3.0
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ -LZT	p	$2.5 \cdot 10^{19}$	21.9
$(\text{PbTe})_{10}(\text{BiSbTe}_3)$ -KZT	n	$9.5 \cdot 10^{18}$	16.8
$(\text{PbTe})_{10}(\text{BiSbTe}_3)$ -LZT	n	$8.7 \cdot 10^{18}$	364.7
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ -KZT	n	$5.4 \cdot 10^{19}$	18.1
$(\text{PbTe})_{10}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ -LZT	n	$1.5 \cdot 10^{19}$	34.9

Abbildung 4.59.: Thermospannungen von $(\text{PbTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ ($m = 10, 15$).

sich deutlich höhere Absolutwerte der Thermospannung über den gesamten Temperaturbereich der Messung. Die Probe ist nach dem KZT n-leitend mit einem flachen Verlauf der Thermospannung im Bereich um $-100 \mu\text{V}/\text{K}$. Durch das LZT wird die Probe p-leitend, wobei der Seebeckkoeffizient zwischen 120 K und RT steil von $500 \mu\text{V}/\text{K}$ auf knapp über $300 \mu\text{V}/\text{K}$ abfällt (s. Abb. 4.59). Allerdings ist für dieses ungewöhnliche Verhalten ebenfalls eine Teiloxidation der Partikeloberfläche in Betracht zu ziehen (s. auch Abschnitt 4.2.5).

Komposite der Zusammensetzung $(\text{PbTe})_m(\text{SbBiTe}_3)$ zeigen in Bezug auf die Thermospannung ein gänzlich anderes Verhalten. Durch den Ersatz eines Teils des Antimon durch Wismut werden die Komposite durchgängig n-leitend mit über den Temperaturbereich

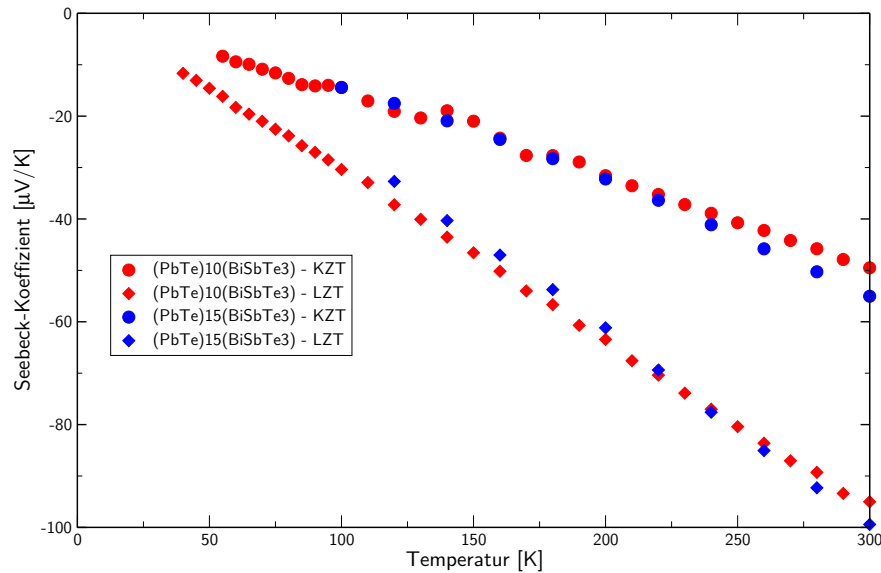
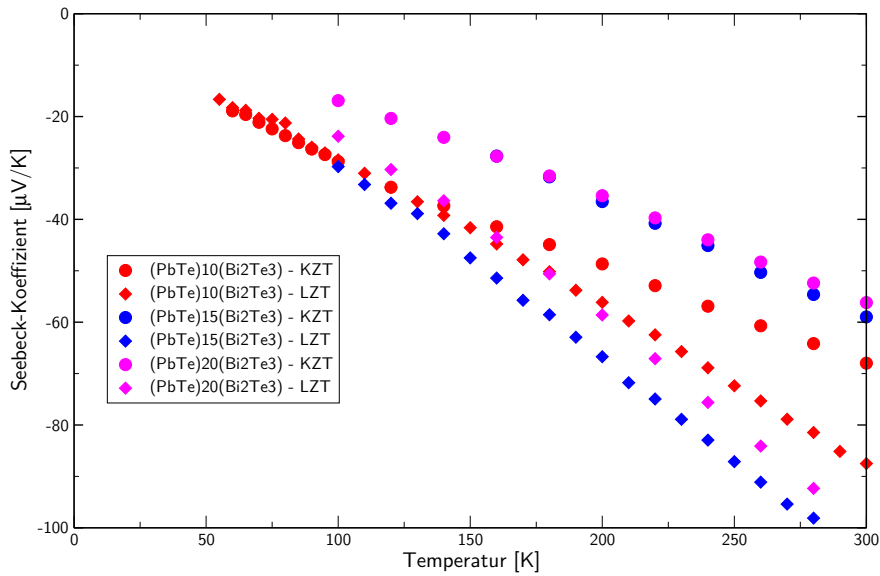
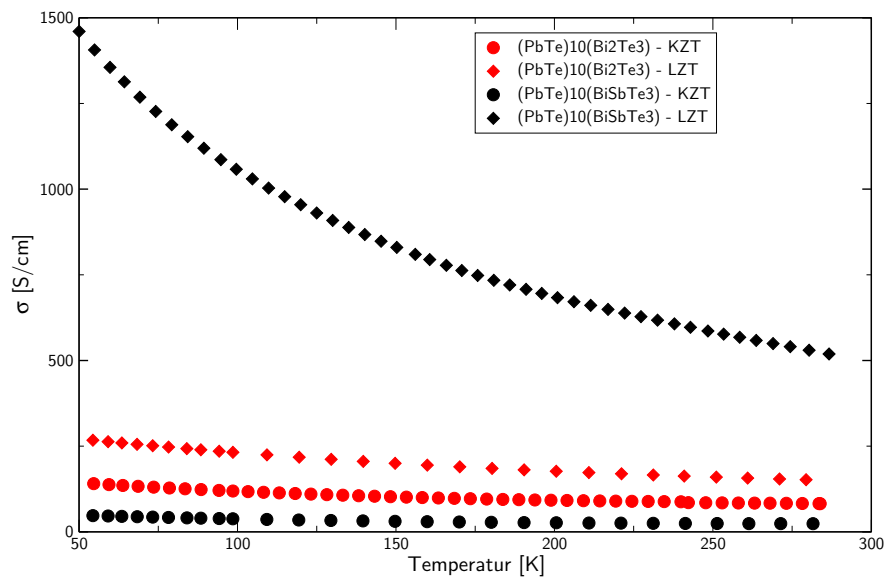


Abbildung 4.60.: Thermospannungen von $(\text{PbTe})_m(\text{SbBiTe}_3)$ ($m = 10, 15$).

der Messung annähernd linear ansteigenden Thermospannungen, welche sich durch das LZT nochmals erhöhen lassen und dann bei Raumtemperatur im Bereich von $-100 \mu\text{V/K}$ liegen (s. Abb. 4.60). Im Gegensatz zu $(\text{PbTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ scheint der Anteil an SbBiTe_3 zumindest im Bereich von $m = 10$ bis $m = 15$ keine große Rolle zu spielen; die Messwerte beider Verbindungen sind nahezu identisch.

Bei vollständigem Ersatz des Antimon durch Wismut ergeben sich nur noch geringe Änderungen der Thermospannung gegenüber dem teilweisen Ersatz. Die Komposite der Zusammensetzung $(\text{PbTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ ($m = 10, 15, 20$) sind ebenfalls n-leitend mit sowohl für die KZT- als auch die LZT-Proben ansteigender absoluter Thermospannung. Der Einfluss des Verhältnisses von PbTe zu Bi_2Te_3 ist im untersuchten Zusammensetzungsbereich gering. Es lässt sich kein eindeutiger zusammensetzungsabhängiger Trend für die Thermospannung feststellen; sie steigt im Bereich zwischen $m = 10$ und $m = 15$ an, um dann bei geringerem Bi_2Te_3 -Anteil wieder abzufallen (s. Abb. 4.61).

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten der Verbindungen $(\text{PbTe})_{10}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ und $(\text{PbTe})_{10}(\text{BiSbTe}_3)$ (s. Abb. 4.62) zeigen für beide Komposite, dass das LZT zu einer Absenkung des elektrischen Widerstandes führt. Für die wismuthaltige Verbindung ergeben sich bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten von ca. 100 S/cm (KZT) bzw. 150 S/cm (LZT). Deutlicher fällt die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit für die gemischte Verbindung aus, bei der sich die elektrische Leitfähigkeit durch langes Tempern des Probenkörpers von

Abbildung 4.61.: Thermospannungen von $(\text{PbTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ ($m = 10, 15, 20$).Abbildung 4.62.: Elektrische Leitfähigkeit von $(\text{PbTe})_{10}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ und $(\text{PbTe})_{10}(\text{BiSbTe}_3)$.

20 S/cm auf 500 S/cm erhöhen ließ. Mit den über den Temperaturbereich der Messung fallenden Leitfähigkeiten weisen beide Komposite jeweils als Ensemble einen für dotierte Halbleiter typischen Verlauf auf.

4.7.5. Thermoelektrischer Leistungsfaktor

Die resultierenden Thermoelektrischen Leistungsfaktoren sind für die LZT-Probenkörper mit $m = 10$ in Abbildung 4.63 dargestellt. Es zeigt sich, dass im betrachteten Temperaturbereich $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ unabhängig von der Herstellungsmethode sehr niedrige Leistungsfaktoren aufweist. Für die wismuthaltigen Verbindungen ergeben sich bei 280 K Leistungsfaktoren von $0.5 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ für $(\text{PbTe})_{10}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ bzw. $3.0 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ für $(\text{PbTe})_{10}(\text{BiSbTe}_3)$.

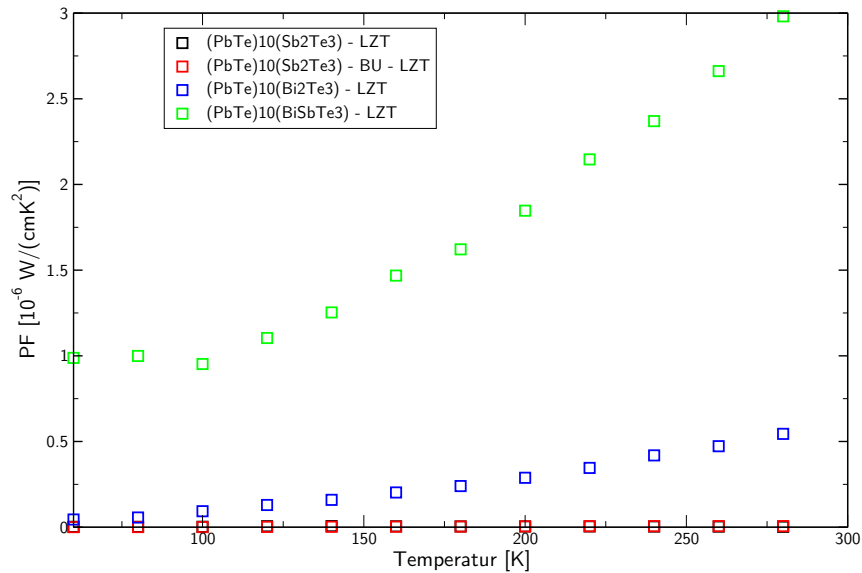


Abbildung 4.63.: Thermoelektrische Leistungsfaktoren der LZT-Komposite mit den Zusammensetzungen $(\text{PbTe})_{10}(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$.

4.8. Zusammenfassende Diskussion

Grundlage für die in dieser Arbeit neu entwickelte und maßgeblich verwendete Syntheseroute, das *Co-Ballmilling* bi- oder multinärer Edukte, ist die Natur der Zielmaterialien vom Typ $\text{AgM}_m^{14}\text{M}^{15}\text{Te}_{2m+2}$. Werden diese schmelzsynthetisch hergestellt und bestimmten Temperschritten unterworfen, so entstehen nanoskalige Präzipitate einer telluridischen Minoritätsphase, die reich an Silber und M^{15} ist, in einer M^{14}Te -Matrix. Beim *Co-Ballmilling* werden diese beiden Komponenten einzeln schmelzsynthetisch hergestellt und anschließend miteinander vermahlen. Dieser Ansatz unterscheidet sich dadurch von anderen pulverbasierten Verfahren, bei denen entweder die Elemente mechanisch legiert werden (z. B. in [110]), oder schmelzsynthetisch hergestelltes Material mit der Zielzusammensetzung zerkleinert (z. B. in [96]) bzw. nasschemisch gewonnenes nanokristallines Ausgangsmaterial kompaktiert wird (z. B. in [103]).

4.8.1. Röntgenographische Befunde der Synthese- und Kompaktierungsverfahren

Die röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen belegen, dass das *Co-Ballmilling* mit den in dieser Arbeit verwendeten Mahlparametern zu Materialien führt, deren mittlere Kristallitdurchmesser sich im Bereich zwischen 100 und 200 nm bewegen. Es stellt somit ein einfaches Verfahren dar, um mesoskopisch konturierte Komposite herzustellen. Aus dem ersten Schritt, dem eigentlichen Vermahlen der Edukte, resultieren stark agglomerierte Kristallite, die sogar deutlich kleiner sind und Durchmesser im Bereich zwischen 10 und 50 nm aufweisen.

Die quantitative Phasenanalyse der KZT- und LZT- Komposite zeigt, dass die Aufnahme der Minoritätskomponente in das Matrixmaterial bei den LAST- (Abschnitt 4.2.1) und LASTT-Kompositen (Abschnitt 4.3.1) durch das Mahlen und Kurzzeittempern auch bei hohen Konzentrationen an AgSbTe_2 fast quantitativ verläuft. Bei den LABST-m-x (Abschnitt 4.4.2) und den dotierten LAST-m:X (Abschnitt 4.5.2) findet sich meist eine etwas geringere Aufnahme. Wahrscheinlich wird dies durch die größere Spröde der eingesetzten $\text{AgM}^{15}\text{Te}_2$ bzw. dotierten Bleitelluride verursacht. Dadurch werden sie beim Vermahlen zwar zerkleinert, jedoch findet die zur erfolgreichen Inkorporation notwendige Verformung der Partikel nicht in ausreichendem Maße statt.

Gänzlich anders verläuft die Aufnahme von $M_2^{15}Te_3$ in das Matrixmaterial. In dieser Materialklasse verblieb stets ein erheblicher Anteil der Minoritätskomponente im Pulverdiffraktogramm erkennbar (Abschnitt 4.7.2). Die deutlichen Unterschiede im Einbau sind auf zwei Gründe zurückzuführen. In den quasibinären Phasendiagrammen der Systeme $PbTe - Sb_2Te_3$ [65] und $PbTe - Bi_2Te_3$ [66] wird die maximale Löslichkeit der M^{15} -Telluride in $PbTe$ bei ca. 5 mol-% angesiedelt. Dies korrespondiert gut mit den Ergebnissen der Vermahlungen mit einem Stoffmengenverhältnis von 10:1 (s. Tab. 4.22). Ferner ist das Bruch- und Deformationsverhalten bei der Minoritätskomponente maßgeblich von der Kristallstruktur bestimmt [74], welche aus unendlich ausgedehnten ionisch aufgebauten Schichtpaketen besteht, die in Richtung der kristallographischen c -Achse nur von Van-der-Waals-Kräften zusammengehalten werden. Beide Faktoren führen zusammen zu einer stets unvollkommenen Inkorporation der Minoritätskomponente in das Matrixmaterial. Die erhebliche Relevanz des Bruchverhaltens ist dabei auch daran zu ersehen, dass beim Vermahlen ein geringerer Einbau der Minoritätskomponente erzielt wurde als bei der thermisch induzierten Interdiffusion vorab hergestellter Nanopartikel aus der metallorganischen Syntheseroute.

Das Langzeittempern hatte für die röntgenographisch feststellbare Phasenzusammensetzung meist nur geringe Konsequenzen. Der Anteil der Minoritätskomponente blieb meist gleich oder ging minimal zurück. Dies deutet darauf hin, dass die diffraktometrisch nachweisbaren Anteile von isolierten, hinreichend großen eigenständigen Kristalliten herrühren und es sich dabei nicht um die im Volumenmaterial festgestellten nanoskaligen Präzipitate handelt. Diese sind auch im Volumenmaterial nicht röntgenographisch nachweisbar. Der Anteil an pulverdiffraktometrisch nachweisbarer Minoritätskomponente kann somit unmittelbar als Nachweis für die Grenzen, innerhalb derer erfolgreiches *Co-Ballmilling* mit den gewählten Parametern möglich ist, dienen und zeigt auf, dass diese im vorliegenden Fall bei einem Anteil von 7–9 mol-% für LAST-Derivate und 3–5 mol-% für die Systeme $PbTe - M_2^{15}Te_3$ liegen.

Ein Vergleich der Auswirkung der Sinterverfahren auf die Zusammensetzung zeigt, dass bei gleichzeitiger Applikation von Druck und Temperatur eine weitere Homogenisierung des Materials stattfindet. Als Ursache hierfür kommt das Auftreten des Kirkendall-Effektes in Frage, bei dem ein Materietransport aufgrund unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten der Atome zweier verschiedener aneinandergrenzender Materialien stattfindet [123]. Da bei beiden Verfahren jedoch mit kurzen Sinterzeiten gearbeitet wird, ist ein rein diffusionskontrollierter Prozess unwahrscheinlich. Möglicherweise entsteht an der Kon-

taktfläche der Kristallite aus AgSbTe_2 und dem Matrixmaterial unter hohem Druck ein eutektoides Gemisch, welches bei der Sintertemperatur aufschmilzt und so zu einer Homogenisierung führt [124].

4.8.2. Morphologische Befunde und Elementaranalyse

Auf der mikrostrukturellen Ebene, die Ziel der elektronenmikroskopischen Untersuchungen war, zeigt sich, dass die röntgenographische Analyse die lokale Situation nur ansatzweise wiedergeben. Die Produkte aus den Vermahlungen bestehen aus Partikelagglomeraten mit Durchmessern im μm -Bereich, die sich aus unregelmäßig angeordneten Partikeln mit Durchmessern im Bereich zwischen 20 und 100 nm zusammensetzen (s. z. B. Abb. 4.7). Ähnliche Resultate wurden beim Vermahlen von schmelzsynthetisch hergestelltem LAST-18 [125] beobachtet, wobei es sich dort um Vermahlungen in flüssigen Medien mit größeren Mahlkugeln handelte. Auch bei der Vermahlung von $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ [36] wurden vergleichbare Agglomerate gefunden, wobei dort ein anderes Bruchverhalten des verwendeten Materials in Betracht gezogen werden muss. Untersuchungen der Ergebnisse von Trockenvermahlungen an LAST-18 hingegen zeigten keine solche nanoskalige Kompositur der Partikel [126].

Die unterschiedlichen Mahlergebnisse sind eine Folge der unterschiedlichen Durchmesser der Mahlkugeln bei den erwähnten Publikationen und dieser Arbeit. Bei gleicher BPR, Mahldauer und -geschwindigkeit verursachen wenige große Kugeln weniger Zusammenpralle mit höherer Energie [74]. In dieser Arbeit wurden Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet, was bei den gewählten Bedingungen bedeutet, dass sich ca. 160 Mahlkugeln im Mahlgefäß befanden. Die Vermahlung wurde stark durch das Verreiben des Mahlgutes zwischen den Kugeln und weniger durch Kollisionen bestimmt.

Die hochaufgelösten TEM-Aufnahmen von LAST-m und LABST-m-x zeigen viele Gemeinsamkeiten. Bei beiden Substanzklassen finden sich amorphe Deckschichten an den Partikelrändern, welche möglicherweise auf eine Teiloxidation durch Luftsauerstoff zurückzuführen sind (s. auch Abschnitt 4.8.3). Die einzelnen Partikel sind im Inneren teils stark strukturiert. Sowohl bei den Vermahlungsprodukten als auch bei den KZT-Pulvern finden sich stark fehlerhaltige Regionen und verschieden ausgerichtete Kristallite. Dies ist eine Folge des Vermahlungsprozesses. Das KZT führt hier nicht zu einer vollständigen Rekristallisation [127]. Die Kristallite selbst sind im Inneren nach dem KZT überwiegend kohärent ausgerichtet. Es zeigen sich Inklusionen, die Entmischungsprodukten zuzuordnen

sind, und punktförmige Verzerrungen, die möglicherweise auf eine lokal erhöhte Konzentrationen von Silber und Antimon zurückzuführen sind [5, 59].

Die Sintertemperatur des LZT ist mit 573 K zu niedrig, um ein vollständiges Zusammenwachsen der Partikel der LAST-Derivate zu ermöglichen. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen sich bei dieser Substanzklasse gut voneinander abgrenzbare Partikel identifizieren. Gestützt wird dies auch durch die kalorimetrische Untersuchung an LAST-10 welche unterhalb dieser Temperatur schwach exotherme, irreversible Prozesse erkennen lässt, jedoch erst knapp unter 673 K endotherme Effekte anzeigt, die mit einem teilweisen Aufschmelzen assoziiert werden können. Der schichtförmige Aufbau der Partikel infolge des Vermahlens ist gut erkennbar. Deutliche Unterschiede bestehen zum System $\text{PbTe} - \text{M}^{15}\text{Te}_3$, bei dem die Partikel deutlich zusammengewachsen sind.

In den lokalen und flächigen Elementaranalysen finden sich teils erhebliche Abweichungen von der nominellen Zusammensetzung. Da diese nicht allein mit einer zufällig lokal höheren Konzentration eines der Edukte erklärt werden können, muss es bereits beim Vermahlen zur Bildung neuer Phasen kommen. Beim Aufprall der Kugeln auf das Mahlgut entstehen sogenannte Hotspots, an denen kurzzeitig sehr hohe Temperaturen herrschen [128]. Zusätzlich herrschen in den quarternären und quintären Systemen zahlreiche binäre und multinäre Phasenbeziehungen. Diese führen bereits in LAST-18 Volumenmaterialien, die in einem Temperaturgradienten getempert wurden, zum Auftreten einer Vielzahl verschiedener Phasen [129]. In Kombination mit den erhöhten Diffusionsgeschwindigkeiten in fehlgeordneten Kristallen führen diese Faktoren zu der beobachteten inhomogenen Elementverteilung.

4.8.3. Transporteigenschaften

Die drei Transporteigenschaften Seebeckkoeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit, aus denen sich die Thermoelektrische Gütezahl ZT zusammensetzt, werden bei den in dieser Arbeit hergestellten Kompositmaterialien sowohl durch deren heterogene chemische Zusammensetzung als auch durch den morphologischen und mikrostrukturellen Aufbau der Probenkörper bestimmt. Beide Aspekte wirken dabei auf die elektronische Struktur und die Dichte und Natur der Streuzentren, die sie für Ladungsträger und Phononen bereitstellen [13, 87]. Für homogene Volumenmaterialien existiert eine Reihe theoretischer Modelle, mit denen einige dieser Eigenschaften modelliert oder Messparameter angepasst werden können, jedoch sind die Transporteigenschaften granularer und inhomogener Kompositmaterialien noch immer nicht gut verstanden und reagieren empfindlich auf subtile Veränderungen [37]. Die Klasse der LAST-Derivate kann hierfür als paradigmatisches Beispiel dienen, wie aus dem Vergleich der Transporteigenschaften verschieden hergestellter und thermisch behandelter, jedoch nominell gleich oder ähnlich zusammengesetzter Vertreter dieser Klasse in den Tabellen 4.6 und 4.4 unmittelbar hervorgeht.

An LAST-18 Volumenmaterialien konnte bereits gezeigt werden, dass diese zwar über herausragende thermoelektrische Eigenschaften verfügen können [4], diese aber schon innerhalb des Probenkörpers nicht homogen sind [57]. Verschiedene theoretische Rechnungen kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass sich Silber und Antimon beim gleichzeitigen Einbau in das kationische Teilgitter einer PbTe-Matrix aus elektrostatischen Gründen in räumlicher Nähe zueinander befinden und eine Aufspaltung der Bänder an der Leitungsbandunterkante stattfindet. Abhängig von der Größe der gewählten Superzelle kommt es dabei aber zu widersprüchlichen Befunden über die Größe der Bandlücke [58, 59]. Experimentell konnte gezeigt werden, dass der Seebeckkoeffizient von LAST-m ein kooperativer Effekt ist, der nicht additiv aus den Eigenschaften von allein mit Silber oder Antimon dotiertem PbTe hergeleitet werden kann [130, 131].

Die thermoelektrischen Eigenschaften der LAST-m und der davon abgeleiteten Komposite mit isomorphem Ersatz in einem der Edukte folgen bestimmten Trends. Bis auf wenige Ausnahmen ist den Kompositen gemein, dass es durch das LZT zu einer teils erheblichen Steigerung des Seebeckkoeffizienten und gleichzeitig der elektrischen Leitfähigkeit kommt. Durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren ist insofern eine Entkoppelung dieser beiden Eigenschaften möglich. Dies zeigt sich auch an den Verläufen dieser beiden Größen mit steigender Temperatur.

Bei allen Verbindungen stieg die elektrische Leitfähigkeit im Temperaturbereich der Messung stark an, gleichzeitig erhöhte sich die Thermospannung oder verblieb annähernd gleich.

Die Majoritätsladungsträger von LASTT-10-0.5, bzw. LABST-m-x sind konform mit den unabhängig vom Herstellungsverfahren bei vergleichbaren Verbindungen gefundenen Spezies [113, 62, 114, 63]. Ungewöhnlich ist die p-Leitung der LAST-m, welche als stöchiometrische Volumenmaterialien für gewöhnlich n-leitend sind [4, 63], jedoch wurden hierfür bei pulvermetallurgischen [110] oder nasschemischen Herstellungsverfahren [107] ebenfalls positive Seebeckkoeffizienten gefunden. Im letzteren Fall wurde das Phänomen mit pulverdiffraktometrisch nachweisbaren Mengen PbTeO_4 im Gemenge erklärt; das dort angewandte Kompaktierungs- und Sinterverfahren ähnelte zudem dem in dieser Arbeit verwendeten.

Im Abschnitt 4.2.5 wurden für dieses Verhalten zwei Erklärungsmodelle entwickelt. Es könnte sich um eine Folge oxidativer Anhaftungen an den Partikeloberflächen unterhalb der röntgenographischen Nachweisgrenze handeln, welche aufgrund der Handhabung an Luft gepaart mit aktiven Oberflächen als Folge der Vermahlung auftreten, und die sogenannte Inversionskanäle an den Partikeloberflächen verursachen, welche das Leitfähigkeitsverhalten bestimmen [106]. Besonders oxidationsanfällig sind hierbei stöchiometrisch nicht ausbalancierte Oberflächen [49], was aufgrund der Elementaranalysen im vorliegenden Fall wahrscheinlich erscheint. Alternativ könnte dafür ein verstärkter Einbau des Antimon auf Anionengitterplätzen der Matrix verantwortlich sein, wo es als Akzeptor wirkt [43], wofür auch die im Vergleich zum Matrixmaterial leicht aufgeweiteten Gitterkonstanten sprechen würden. Auch der Vergleich mit LASTT-10-0.5 und LABST-m-x kann zur Unterstützung dieser Vermutung herangezogen werden. Bei beiden Verbindungsklassen findet keine Majoritätsladungsträgerinversion statt und eine Kontraktion der Gitterkonstanten gegenüber der reinen Majoritätskomponente wird beobachtet. Der Einbau von Sb^{3-} auf Anionengitterplätzen von $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ ist wahrscheinlich aus räumlichen Gründen ungünstig, gleiches gilt für Bi^{3-} in PbTe , wobei dort zusätzlich der stärker metallische Charakter des Wismut dem Vorliegen als anionische Spezies entgegensteht.

Verschiedene Tendenzen lassen sich in Bezug auf die Konzentration und Konstitution der Minoritätskomponente feststellen. So findet sich bei den wismutfreien LAST-m nur ein geringer Einfluß des AgSbTe_2 -Anteils auf den Seebeckkoeffizienten, was in ähnlicher Form auch in den Referenzen [107] und [130] für die betrachteten Konzentrationen festgestellt

werden konnte. Es sind deutliche Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit zu beobachten. Bei LAST-10 finden sich zwar etwas niedrigere Ladungsträgerkonzentrationen als bei LAST-20, jedoch ist die Ladungsträgerbeweglichkeit höher. Die Wärmeleitfähigkeiten von LAST-10 und LAST-20 für Raumtemperatur ändern sich zwischen dem ersten und dem zweiten Messdurchlauf kaum. Dies deutet bei ähnlicher Partikelgröße und Probenkörperdichte auf einen erheblichen Einfluss intrapartikularer Streuvorgänge hin.

Im Vergleich zu den LAST-m gibt es bei den LABST-m-x einen erheblich größeren Einfluss des Anteils der Minoritätskomponente auf die Thermospannung, welche mit abnehmendem Anteil zunimmt. Der Einfluss des Wismutanteils ist hingegen gering. Allerdings findet man bei höherem Wismutanteil eine deutlich höhere Ladungsträgerkonzentration und auch die elektrische Leitfähigkeit steigt. Hierfür ist möglicherweise ein verstärkter Einbau dieses Elements auf Kationgitterplätzen im Matrixmaterial ausschlaggebend.

Die Dotierungen im kationischen Teilgitter der LAST-m:X wurden stets mit Metallen vorgenommen, die bevorzugt in den Oxidationsstufen II, III oder IV vorliegen. Daher sind die KZT-LAST-m:X alle n-leitend, was bereits durch Untersuchungen entsprechender oder vergleichbar dotierter Bleitelluride nahegelegt wurde [132, 133, 134]. Die ermittelten Seebeckkoeffizienten sind hier von Element zu Element unterschiedlich und es lässt sich kein eindeutiger Trend nach deren Stellung im Periodensystem ablesen. Einzig der Vergleich zwischen den LAST-10:X (X = Fe, Ru, Os) erlaubt die Aussage, dass ein Übergang zu schwereren Homologen zu höheren Seebeckkoeffizienten führt. Auch ist unklar, inwiefern die jeweilige Dotierung Resonanzzustände in der Bandstruktur bedingt und somit auf den Seebeckkoeffizienten einwirkt [39, 135].

Die Steigerung des Seebeckkoeffizienten beim Tempern wird sowohl bei den dotierten LAST-m:X als auch bei den oben beschriebenen LAST-m, LASTT-10-0.5 und LABST-m-X möglicherweise dadurch hervorgerufen, dass während des LZT physisorbierter Sauerstoff mit der Partikeloberfläche reagiert, so dass sich eine dünne Oxidschicht bildet. Diese bildet eine Barriere für Ladungsträger niedriger Energie und erhöht so die pro Ladungsträger transportierte Energie (*energy filtering*) [105, 136, 137].

Die Wärmeleitfähigkeit der dotierten LAST-m steht ebenfalls unter dem Einfluss des Anteils der Minoritätskomponente, wobei dieser bei dem mit Ruthenium dotierten Komposit wesentlich größer ausfällt als bei einer Yttriumdotierung. Eine Abschätzung des

Einflusses bei den mit Nickel bzw. Sauerstoff dotierten LAST-m:X ist hingegen schwierig, da die Probenkörper von LAST-10:X zwar niedrigere Wärmeleitfähigkeiten aber auch deutlich geringere relative Dichten aufweisen. Bei den LAST-m und LAST-m:X Probenkörpern mit vergleichbarer Dichte findet sich, dass die Dotierung mit Sauerstoff, Nickel und Yttrium bei niedriger AgSbTe_2 -Konzentration zu einer Absenkung der Wärmeleitfähigkeit führt, bei höheren Konzentrationen jedoch kaum Unterschiede zwischen dotierten und undotierten LAST-Derivaten vorhanden sind. Hierfür können wiederum intragranulare Streumechanismen verantwortlich gemacht werden. Bei einer hohen Konzentration der Minoritätskomponente wird die Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch Phasensegregationen im System $\text{PbTe} - \text{AgSbTe}_2$ [129] bestimmt. Bei niedrigen Konzentrationen an AgSbTe_2 kommen wahrscheinlich Phasengrenzen, die in der Dotierung der Majoritätskomponente angelegt sind, zum Tragen. So ist bekannt, dass es im System $\text{PbTe} - \text{Ni}_2\text{Te}_3$ zu Entmischung kommt [117]; das System $\text{PbTe} - \text{PbO}$ könnte ähnlich dem System $\text{PbTe} - \text{PbS}$ [119] ebenfalls zur Entmischung neigen und die niedrige Wärmeleitfähigkeit bei Dotierung mit Yttrium legt ein vergleichbares Verhalten nahe. Die Wärmeleitfähigkeit der heiß verpressten LAST-m:X ist durchgehend deutlich niedriger als die der entsprechenden kalt verpressten Composite. Bei den KZS-Probenkörpern findet sich zusätzlich eine deutliche Absenkung der Wärmeleitfähigkeit vom ersten zum zweiten Messdurchlauf. Dies kann als weiterer Hinweis auf eine intragranulare Phasensegregation gedeutet werden. Zwar versintern die Partikel beim Pressen, die Entmischung verläuft jedoch etwas langsamer und tritt erst beim erstmaligen langsamen Aufheizen in der Xenon-Flash-Apparatur ein.

Von den bislang diskutierten silberhaltigen Kompositen sind die silberfreien Verbindungen des Typs $(\text{PbTe})_m(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$ zu unterscheiden. Auch bei diesen finden sich mit dem LZT ansteigende Seebeckkoeffizienten. Die Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ zeigen unabhängig von der Herstellung nahezu keine Thermospannung. Ein Einbau von Antimon in das anionische Teilgitter des PbTe ist unter den Bedingungen der *bottom-up*-Synthese unwahrscheinlich. Da Antimon in PbTe auf Kationengitterplätzen als Donor wirkt, ist die Majoritätskomponente n-leitend. Reines Sb_2Te_3 hingegen ist p-leitend [138]; aufgrund der unvollständigen Inkorporation könnte hier ein gegenseitiges Aufheben der Thermospannung der unterschiedlichen Komponenten stattfinden, wofür auch die höhere Thermospannung bei einer Veränderung des Verhältnisses zwischen Majoritäts- und Minoritätskomponente in $(\text{PbTe})_{15}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ spricht. Da auch Bi_2Te_3 und SbBiTe_3 intrinsisch p-leitend sind [15] werden die Transporteigenschaften in diesen Kompositen durch die per Vermahlung erreichte Inkorporation von Wismut und Antimon, bzw. deren Telluriden im

Matrixmaterial verursacht, wo sie als Donor wirken [72, 71] und für die n-Leitung des Ensembles verantwortlich sind. Die Ladungsträgerkonzentrationen liegen bei allen Ensembles in der Größenordnung von $10^{19}/\text{cm}^3$ und damit genau in dem Bereich, der für gute Thermoelektrika als optimal angesehen wird [13]. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt bei diesen mit steigender Temperatur wie es bei stark dotierten Halbleitern im Temperaturbereich extrinsischer Leitung zu erwarten ist und man findet einen erheblichen Anstieg nach dem LZT. Vermutlich ist dies eine Ursache des Bruchverhaltens der M^{15} -Telluride beim Vermahlen. Die einfache Spaltbarkeit erzeugt dünne Plättchen, welche sich zwischen die größeren Partikel legen und so den elektrischen Kontakt verbessern. Bei $\text{BU}(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ mit einer sphäroiden Partikelmorphologie können sich keine solchen Kontaktflächen bilden, was in einer deutlich niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit resultiert. Die große Steigerung nach dem LZT ist hierbei auf das im Vergleich zu den LAST-Derivaten deutlich stärkere Versintern der Partikel bei der gewählten Temperatur zurückzuführen. Die sinkende elektrische Leitfähigkeit geht mit den steigenden Seebeckkoeffizienten innerhalb eines Verarbeitungsschrittes konform. Die gleichzeitige Steigerung beider Größen mit dem Tempern zeigt, dass auch bei dieser Materialklasse eine Entkopplung der in Volumenmaterialien auftretenden Gesetzmäßigkeiten erfolgt.

4.8.4. Fazit

Der Überblick über die in der Literatur veröffentlichten thermoelektrischen Kenngrößen für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme, wie er in den Tabellen 4.6 und 4.13 zusammengestellt ist, zeigt eine Reihe von herstellungsbedingten Tendenzen in Verlauf und Absolutwert jener auf. In der Regel findet man dort bei Herstellungsverfahren, bei denen Probenkörper aus pulvermetallurgisch oder nasschemisch hergestellten nano- oder mikrokristallinen Pulvern hergestellt wurden, gegenüber aus Schmelzen gezogenen Volumenmaterialien folgende Unterschiede, die auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden konnten:

- Höhere Seebeckkoeffizienten
- Niedrigere elektrische Leitfähigkeiten mit verändertem temperaturabhängigem Verlauf (Anstieg statt Absenkung mit steigender Temperatur)
- Verringerte Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen

Es konnte gezeigt werden, dass das neu entwickelte Verfahren des *Co-Ballmilling* zu Materialien führt, die eine in mehrfacher Hinsicht nanoskalige Kompositur aufweisen. Die Komposite sind aus Partikeln aufgebaut, welche aus einer Vielzahl von Kristalliten bestehen, die in ihrem Inneren wiederum stark texturiert und fehlerhaltig sind, sowie eine inhomogene elementare Zusammensetzung aufweisen. Diese mehrfache Nanostrukturierung stellt Streuzentren für alle Wellenlängen im phononischen Spektrum bereit und verursacht dadurch sehr niedrige Wärmeleitfähigkeiten.

Herstellungsverfahren und Kompositur führen zu einer Entkopplung von Thermospannung und elektrischer Leitfähigkeit; die gleichzeitige Steigerung beider Eigenschaften wird durch kaltes Verpressen und pressdruckfreies Sintern der Probenkörper ermöglicht. Das diskutierte *energy filtering* durch oxidative Anhaftungen an den Partikeloberflächen bedarf hierbei weiterer Untersuchungen zur Bestätigung und gezielten Nutzbarmachung. Trotz der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit der Probenkörper wurden bei einigen Zusammensetzungen Leistungsfaktoren und Gütezahlen erreicht, die annähernd Werte erreichen wie sie von Volumenmaterialien berichtet wurden; so zum Beispiel bei LAST-10 ($ZT = 0.25$, $PF = 7.8 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$) vs. $ZT = 0.45$, $PF = 12.3 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ [4]).

Durch isomorphen Ersatz und Dotierung modifizierte Komposite zeigten ebenfalls hohe Seebeckkoeffizienten und teilweise nochmals verringerte Wärmeleitfähigkeiten. Es wurden so neue Materialklassen erschlossen, die möglicherweise nach einer Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit, insbesondere einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bei dotierten LAST-Derivaten, für die Verwendung als Thermoelektrika von Interesse sind.

Der Vergleich verschieden kompaktierter Probenkörper zeigt, dass die verschiedenen Heißpressverfahren kontraintuitiv zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeiten führen, wobei die Auswirkungen auf den Seebeckkoeffizienten von Material zu Material unterschiedlich ausfallen. Schließlich wurde dargelegt, dass der schichtartige Bruch von $\text{M}_2^{15}\text{Te}_3$ und die verstärkte Versinterung zu einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Ensembles führen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine Reihe neuer Forschungsansätze auf experimentellem Gebiet auf. So sollte insbesondere die Rolle von Sauerstoff bei der Genese der thermoelektrischen Eigenschaften, die Entstehung intrapartikularer Grenzflächen bei dotierten LAST-Derivaten und die Möglichkeiten der Kombination der hohen Seebeckkoeffizienten der LAST-Derivate und der niedrigen Wärmeleitfähigkeiten heiß kompaktierter Proben-

körper mit der Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit mittels besserer Kontaktierung durch $M_2^{15}Te_3$ eingehend untersucht werden.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit verschiedenen Varianten der Herstellung und Verarbeitung nanokristalliner Komposite verschiedener Thermoelektrika auf der Basis von Bleitellurid, namentlich LAST-m ($\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$), LASTT-m-x ($\text{AgPb}_{m-x}\text{Sn}_x\text{SbTe}_{m+2}$), LABST-m-x ($\text{AgPb}_m\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{m+2}$), dotierte LAST-m und $(\text{PbTe})_m(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$, und deren Charakterisierung.

Es wurde eine neue Route zur Herstellung nanokristalliner Komposite entwickelt. Das sogenannte *Co-Ballmilling* beinhaltet die Synthese bi- und multinärer Verbindungen durch herkömmliche Schmelzreaktionen, gefolgt vom gemeinsamen Vermahlen entsprechender Mengen mittels einer Planetenkugelmühle; ein Prozess, der dem weit verbreiteten Mechanischen Legieren ähnelt. Die so hergestellten Pulver wurden kurz getempert und anschließend entweder bei Raumtemperatur kompaktiert und pressdruckfrei gesintert oder mittels gleichzeitiger Anwendung von Druck und erhöhter Temperatur durch Kurzzeitsintern oder Spark-Plasma-Sintern verpresst.

Das Vermahlen ergab Partikelagglomerate mit Größen im Mikrometerbereich, die aus Kristalliten mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm bestanden. Diese Kristallite zeigten eine komplexe interne Strukturierung und ein erhebliches Maß an Gitterdefekten als Folge des hohen Energieeintrages bei der Verarbeitung. Beim Kurzzeitsintern trat mäßiges Kornwachstum auf und die Gitterdefekte verschwanden teilweise, was durch TEM- und HRTEM-Aufnahmen ebenso bestätigt wurde wie durch Profilanalysen von Röntgenpulverdiffraktogrammen. Ortsaufgelöste EDX-Analysen zeigten unterschiedliche Zusammensetzungen an jedem einzelnen Ort der Messung als Folge von Herstellung und Entmischung.

Es wurden die Thermospannungen, elektrischen Leitfähigkeiten und Wärmeleitfähigkeiten gemessen und die Thermoelektrische Gütezahl und die Leistungsfaktoren bestimmt. Im Allgemeinen traten höhere Seebeckkoeffizienten als in korrespondierenden Volumenmaterialien auf, was möglicherweise auf *energy filtering* von Ladungsträgern an teilweise

oxidierten Korngrenzen beruht. Aufgrund der verstärkten Streuung von Gitterschwingungen an Korngrenzen, nanoskaligen Präzipitaten und Gitterdefekten war die Wärmeleitfähigkeit in der Regel niedrig. Jedoch kam es durch die Pulververarbeitung zu schädlichen Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit, wie es auch von anderen Autoren berichtet wird.

Der Vergleich zwischen den kurz und den lange getemperten polykristallinen Probenkörpern zeigt, dass es durch das Tempern bei den LAST-Derivaten zu einer unvollständigen und bei den untersuchten silberfreien Kompositen zu einer erheblichen Versinterung der Partikel kommt. In beiden Materialklassen kam es durch das Sintern zu einer gleichzeitigen Erhöhung von Seebeckkoeffizient und elektrischer Leitfähigkeit, was belegt, dass es durch das *Co-Ballmilling* zu einer Entkopplung dieser beiden Eigenschaften kommt. Dies könnte für die Entwicklung neuer Thermoelektrika und Verarbeitungsmethoden künftig nutzbar gemacht werden.

6. Summary

The present dissertation deals with different variants of synthesis and processing of nanocrystalline composites of various thermoelectric compounds based on lead telluride including LAST-m ($\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$), LASTT-m-x ($\text{AgPb}_{m-x}\text{Sn}_x\text{SbTe}_{m+2}$), LABST-m-x ($\text{AgPb}_m\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{m+2}$), doped LAST-m and $(\text{PbTe})_m(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$ and the characterization thereof.

A new route of manufacturing nanocrystalline composites was developed. The so called *co-ball milling*-route includes the synthesis of bi- or multinary compounds by conventional solid state melting methods followed by combined milling of appropriate amounts in a planetary ball mill; a process related to the widely used mechanical alloying of elemental powders. The as produced powders were shortly annealed for one hour and afterwards compacted either at room temperature followed by pressureless sintering or combined application of high pressure and elevated temperatures *via* spark-plasma-sintering or short-term-sintering.

The ball milling yielded micron-sized agglomerates consisting of crystallites with diameters ranging from 10 to 50 nm. These crystallites exhibited complicated internal nanostructures severe crystal defects as a consequence of the high energy processing. During short-term annealing some grain coarsening occurred and the crystal defects partly healed, which was confirmed by TEM and HRTEM investigations as well as profile analysis of XRD powder pattern. Local EDX-analysis showed different compositions at every point as a consequence of synthesis and decomposition of the compounds.

Measurements of thermopower, electrical and thermal conductivity were carried out and the values of the *figure of merit* ZT and the powerfactor were calculated. In general the compounds exhibited larger thermopower than corresponding bulk materials, which might be attributed to *energy filtering* of charge carriers at partly oxidized grain boundaries. Due to enhanced phonon scattering at grain boundaries, nanoscopic precipitates

and crystal defects the thermal conductivity was generally low. Similar to other reports the powder processing caused a deleterious effect on the electrical conductivity.

The comparison between short term annealed and long term sintered polycrystalline bulk samples revealed that the annealing temperature caused partly connected particles for the LAST-derivates but well sintered compacts for the non-LAST-compounds. For both classes, long-term sintering caused a simultaneous increase of both thermopower and electrical conductivity which shows that *co-ball milling* leads to a decoupling of those two properties. This could prove usefull in further investigations and the development of new thermoelectric materials and the processing thereof.

Literaturverzeichnis

- [1] Ioffe, A. F. *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling*; Infosearch, Ltd.: London, 1957.
- [2] Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12727.
- [3] Slack, G. A. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*; Rowe, D. M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1995.
- [4] Hsu, K. F.; Loo, S.; Guo, F.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C.; Hogan, T.; Polychroniadis, E. K.; Kanatzidis, M. G. *Science* **2004**, *303*, 818.
- [5] Quarez, E.; Hsu, K.-F.; Pcionek, R.; Frangis, N.; Polychroniadis, E. K.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9177.
- [6] Rowe, D. M.; Shukla, V. S.; Savvides, N. *Nature* **1981**, *290*, 765.
- [7] Seebeck, T. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* **1823**.
- [8] Peltier, J. *Ann. Chim.* **1834**.
- [9] Thomson, W. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* **1851**.
- [10] Altenkirch, E. *Physikalische Zeitschrift* **1909**, *10*, 560.
- [11] Altenkirch, E. *Physikalische Zeitschrift* **1911**, *12*, 920.
- [12] DiSalvo, F. J. *Science* **1999**, *285*, 285.
- [13] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105.
- [14] Kumar, G. S.; Prasad, G.; Pohl, R. O. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 4261.
- [15] Nolas, G. S.; Sharp, J.; Goldsmid, H. J. *Thermoelectrics: basic principles and new materials development*; Springer series in materials science, Vol. 45; Springer: Berlin - Heidelberg - New York, 2001.

- [16] Snyder, G. J.; Ursell, T. S. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 148301.
- [17] Fleischmann, H.; Ruprecht, J.; Luy, H. *Z. Naturforsch.* **1963**, *A 18*, 646.
- [18] Wood, C. *Rep. Prog. Phys.* **1988**, *51*, 459.
- [19] Bux, S. K.; Fleurial, J.-P.; Kaner, R. B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8311.
- [20] Nolas, G. S.; Morelli, D. T.; Tritt, T. M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 89.
- [21] Uher, C. *Semiconductors and Semimetals* **2001**, *69*, 139.
- [22] Nolas, G. S.; Cohn, J. L.; Schujman, S. B. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 178.
- [23] Kleinke, H. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 604.
- [24] Toberer, E. S.; May, A. F.; Snyder, G. J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 624.
- [25] Dubey, N.; Leclerc, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 467.
- [26] Min, G.; Rowe, D. M. *J. Mater. Sci. Lett* **1999**, *18*, 1305.
- [27] Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 16631.
- [28] Venkatasubramanian, R.; Colpitts, T.; O'Quinn, B.; Liu, S.; El-Masry, N.; Lamvik, M. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1104.
- [29] Boukai, A. I.; Bunimovich, Y.; Tahir-Keli, J.; Yu, J.-K.; Goddard, W. A.; Heath, J. R. *Nature* **2008**, *451*, 168.
- [30] Hochbaum, A. I.; Chen, R.; Delgado, R. D.; Liang, W.; Garnett, E. C.; Najarian, M.; Majumdar, A.; Yang, P. *Nature* **2008**, *451*, 163.
- [31] Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E. *Science* **2002**, *297*, 2229.
- [32] Pei, Y.; Lensch-Falk, J.; Toberer, E. S.; Medlin, D. L.; Snyder, G. J. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 241.
- [33] Ikeda, T.; Ravi, V. A.; Snyder, G. J. *Acta Mater.* **2009**, *57*, 666.
- [34] Heremans, J. P.; Thrush, C. M.; Morelli, D. T. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 063703.
- [35] Kim, W.; Zide, J.; Gossard, A.; Klenov, D.; Stemmer, S.; Shakouri, A.; Majumdar, A. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 045901.

-
- [36] Poudel, B.; Hao, Q.; Ma, Y.; Lan, Y.; Minnich, A. J.; Yu, B.; Yan, X.; Wang, D.; Muto, A.; Vashaee, D.; Chen, X.; Liu, J.; Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Ren, Z. F. *Science* **2008**, *320*, 634.
- [37] Zebajadi, M.; Esfarjani, K.; Dresselhaus, M. S.; Ren, Z. F.; Chen, G. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5147.
- [38] Henry, A. S.; Chen, G. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2008**, *5*, 141.
- [39] Heremans, J. P.; Jovovic, V.; Toberer, E. S.; Saramat, A.; Kurosaki, K.; Charoenphakdee, A.; Yamanaka, S.; Snyder, G. J. *Science* **2008**, *321*, 554.
- [40] Szczech, J. R.; Higgins, J. M.; Jin, S. J. *Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4037.
- [41] Ahmad, S.; Mahanti, S. D.; Hoang, K.; Kanatzidis, M. G. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 155205.
- [42] Li, J. Q.; Li, S. P.; Wang, Q. B.; Liu, F. S.; Ao, W. Q. *J. Electron. Mater.* **2011**, *40*, 2063.
- [43] Jaworski, C. M.; Tobola, J.; Levin, E. M.; Schmidt-Rohr, K.; Heremans, J. P. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 125208.
- [44] Rogacheva, E. I. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2003**, *6*, 491.
- [45] Rogacheva, E. I. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 2104.
- [46] Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 648.
- [47] Heremans, J. P.; Thrush, C. M.; Morelli, D. T. *Phys. Rev. B: Condensed Matter* **2004**, *70*, 115334.
- [48] Tschöpe, A.; Kilassonia, S.; Zapp, B.; Birringer, R. *Solid State Ionics* **2002**, *149*, 261.
- [49] Rogacheva, E. I.; Tavrina, T. V.; Nashchekina, O. N.; Volobuev, V. V.; Fedorov, A. G.; Sipatov, A. Y.; Dresselhaus, M. S. *Thin Solid Films* **2003**, *423*, 257.
- [50] Medlin, D. L.; Snyder, G. J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 226.
- [51] Artamonova, M.; Ph.D. thesis; Freie Universität Berlin; 2010.
- [52] Armstrong, R. W.; Faust, J. W.; Tiller, W. A. *J. Appl. Phys.* **1960**, *31*.
- [53] Sugar, J. D.; Medlin, D. L. *J. Alloys Compd.* **2009**, *478*, 75.
- [54] Sootsman, J. R.; Kong, H.; Uher, C.; D'Angelo, J. J.; Wu, C.-I.; Hogan, T. P.; Caillat, T.; Kanatzidis, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8618.

- [55] Levin, E. M.; Cook, B. A.; Ahn, K.; Kanatzidis, M. G.; Schmidt-Rohr, K. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 115211.
- [56] Cook, B. A.; Kramer, M. J.; Harringa, J. L.; Han, M.-K.; Chung, D.-Y.; Kanatzidis, M. G. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 1254.
- [57] Chen, N.; Gascoin, F.; Snyder, G. J.; Müller, E.; Karpinski, G.; Stiewe, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 171903.
- [58] Hoang, K.; Mahanti, S. D.; Kanatzidis, M. G. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 115106.
- [59] Zhang, Y.; Ke, X.; Chen, C.; Yang, J.; Kent, P. R. C. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 206601.
- [60] Poudeu, P. F. P.; D'Angelo, J. J.; Downey, A. D.; Short, J. L.; Hogan, T. P.; Kanatzidis, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3835.
- [61] Poudeu, P. F. P.; Guéguen, A.; Wu, C.-I.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1046.
- [62] Androulakis, J.; Hsu, K. F.; Pcionek, R.; Kong, H.; Uher, C.; D'Angelo, J. J.; Downey, A.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1170.
- [63] Han, M.-K.; Hoang, K.; Kong, H.; Pcionek, R.; Uher, C.; Paraskevopoulos, K. M.; Mahanti, S. D.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3512.
- [64] Ahn, K.; Li, C.-P.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 876.
- [65] Rogacheva, E. I.; Laptev, S. A. *Inorg. Mater.* **1984**, *20*, 1160.
- [66] Rogacheva, E. I.; Laptev, S. A.; Ploskaya, V. S. *Inorg. Mater.* **1984**, *20*, 1163.
- [67] Heinz, N.; Ikeda, T.; Snyder, G.; Medlin, D. *Acta Mater.*, *59*, 7724.
- [68] Ikeda, T.; Haile, S. M.; Ravi, V. A.; Azizgolshani, H.; Gascoin, F.; Snyder, G. J. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 1227.
- [69] Ikeda, T.; Toussaint, M.; Bergum, K.; Iwanaga, S.; Snyder, G. J. *J. of Mater. Sci.* **2011**, *46*, 3846.
- [70] Yim, J.-H.; Jung, K.; Kim, H.-J.; Park, H.-H.; Park, C.; Kim, J.-S. *J. Electron. Mater.* **2011**, *40*, 1010.
- [71] Zhu, P.; Imai, Y.; Isoda, Y.; Shinohara, Y.; Jia, X.; Zou, G. *Mater. Trans.* **2005**, *46*, 1810.

- [72] Zhu, P.; Imai, Y.; Isoda, Y.; Shinohara, Y.; Jia, X.; Zou, G. *J. Alloys Compd.* **2006**, *420*, 233.
- [73] Schlecht, S.; Budde, M.; Kienle, L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6001.
- [74] Suryanarayana, C. *Prog. Mater. Sci.* **2002**, *46*, 1.
- [75] Coble, R. L. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 787.
- [76] Munir, Z.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 763.
- [77] Schmitz, A.; Stiewe, C.; Müller, E. *J. Electron. Mater.* **2010**, *40*, 543.
- [78] Homm, G.; Master's thesis; Justus-Liebig-Universität Giessen; 2008.
- [79] <http://srdata.nist.gov/its90/main/>; abgerufen am 22. März 2012.
- [80] Piechotka, M.; Master's thesis; Justus-Liebig-Universität Giessen; 2008.
- [81] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*, 4th ed.; R. Oldenbourg Verlag: München Wien, 1976.
- [82] Wagner, M.; Ph.D. thesis; Technische Universität Wien; 2007.
- [83] Rogacheva, E. I.; Sinelnik, N. A.; Krivulkin, I. M. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **2002**, *5*, 368.
- [84] Minnich, A. J.; Dresselhaus, M. S.; Ren, Z. F.; Chen, G. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 466.
- [85] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt; *WinXPow - Powder Diffraction Software*; Version 2.x.
- [86] Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [87] Rietveld, H. M. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 151.
- [88] Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. *Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748* **2004**.
- [89] Toby, B. H. *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 210.
- [90] Balzar, D.; Audebrand, N.; Daymond, M. R.; Fitch, A.; Hewatt, A.; Langford, J. I.; Le Bail, A.; Louër, D.; Masson, O.; McCowan, C. N.; Popa, N. C.; Stephens, P. W.; Toby, B. H. *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 911.
- [91] *Prog. Mater. Sci.*, 55.

- [92] Bouad, N.; Marin-Ayral, R.; Tédénac, J. *J Alloys Compd.* **2000**, 297, 312–.
- [93] Kosuga, A.; Kurosaki, K.; Uno, M.; Yamanaka, S. *J. Alloys Compd.* **2005**, 386, 315.
- [94] Henger, G. W.; Peretti, E. A. *J. Chem. Eng. Data* **1965**, 10, 16.
- [95] Gierlotka, W.; Łapsa, J.; Fitzner, K. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2010**, 31, 509.
- [96] Lee, B.-Z.; Oh, C.-S.; Lee, D. N. *J. Alloys Compd.* **1994**, 215, 293.
- [97] Wu, H.-J.; Chen, S.-W. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, 656.
- [98] Wu, H.-J.; Chen, S.-W. *Acta Mater.* **2011**, 59, 6463.
- [99] Li, J.-F.; Kita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4527.
- [100] Li, H.; Cai, K.; Wang, H.; Wang, L.; Yin, J.; Zhou, C. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 869.
- [101] Zhou, M.; Li, J.-F.; Wang, H. *Chinese Science Bulletin* **2007**, 52, 960.
- [102] Martin, J.; Wang, L.; Chen, L.; Nolas, G. S. *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 115311.
- [103] Dashevsky, Z.; Kreizman, R.; Dariel, M. P. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 094309.
- [104] Cai, K.; Yan, C.; He, Z.; Cui, J.; Stiewe, C.; Müller, E.; Li, H. *J. Alloys Compd.*, 469, 499.
- [105] Yan, Y.; Tang, X.; Liu, H.; Yin, L.; Zhang, Q. *Key Eng. Mater.* **2007**, 336-338, 854.
- [106] Zhang, W.; Chen, L.; Li, X. *Key Eng. Mater.* **2007**, 336-338, 857.
- [107] Wang, H.; Li, J.-F.; Nan, C.-W.; Zhou, M.; Liu, W.; Zhang, B.-P.; Kita, T. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 092104.
- [108] Zhu, T. J.; Yan, F.; Zhang, S. N.; Zhao, X. B. *J. Phys. D: Applied Physics* **2007**, 40, 3537.
- [109] Xin, X.; Jiang, Y.; Kong, D.; Zhong, H.; Chen, L.; Yu, D. *Phys. Dtatus Solidi A* **2010**, 207, 163.
- [110] Kosuga, A.; Kurosaki, K.; Muta, H.; Yamanaka, S. *J. Alloys Compd.* **2006**, 416, 218.
- [111] Li, H.; Cai, K.; Wang, H.; Li, X.; Wang, Y.; Zhou, C. *Solid State Sci.* **2011**, 13, 306.
- [112] Wernick, J.; Geller, S.; Benson, K. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, 7, 240.
- [113] Guéguen, A.; Poudeu, P. F. P.; Li, C.-P.; Moses, S.; Uher, C.; He, J.; Dravid, V.; Paraskevopoulos, K. M.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1683.

-
- [114] Zlomanov, V.; Kuznetsova, T.; Dorofeev, S.; Volodin, V.; Tananaeva, O. *Crystallography Reports* **2002**, *47*, S128.
- [115] Sharov, M. *Inorg. Mater.* **2008**, *44*, 569.
- [116] Girard, S. N.; He, J.; Li, C.; Moses, S.; Wang, G.; Uher, C.; Dravid, V. P.; Kanatzidis, M. G. *Nano Letters* **2010**, *10*, 2825.
- [117] Romčević, N.; Trajić, J.; Kuznetsova, T.; Romčević, M.; Hadžić, B.; Khokhlov, D. *J. Alloys Compd.* **2007**, *442*, 324.
- [118] Rustamov, P. G.; Abilov, C. I.; Agdamskaya, S. G. *Phys. Stat. Sol.* **1983**, *79*, K135.
- [119] Schlech, S.; Yosef, M.; Weimer, S. *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics* **2006**, 646.
- [120] Smigelskad, A. D.; Kirkendall, E. O. *Trans. AIME* **1947**, *171*, 130.
- [121] Liu, X.; Song, X.; Zhang, J.; Zhao, S. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *488*, 1.
- [122] Hall, B. D.; Case, E. D.; Ren, F.; Johnson, J. R.; Timm, E. J. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 497.
- [123] Pilchak, A. L.; Ren, F.; Case, E. D.; Timm, E. J.; Schock, H. J.; Wu, C.-I.; Hogan, T. P. *Phil. Mag.* **2007**, *87*, 4567.
- [124] Humphreys, H. J.; Hatherly, M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, second edition ed.; Pergamon Press: New York, 2004.
- [125] James, S. L.; et al. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413.
- [126] Müller, E.; Perlt, S.; Höche, T.; Bauer Pereira, P.; Dadda, J.; Hermann, R. P. *J. Mater. Res.* **2011**, *26*, 1800.
- [127] Dow, H. S.; Oh, M. W.; Park, S. D.; Kim, B. S.; Min, B. K.; Lee, H. W.; Wee, D. M. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 113703.
- [128] Dow, H. S.; Oh, M. W.; Kim, B. S.; Park, S. D.; Min, B. K.; Lee, H. W.; Wee, D. M. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 113709.
- [129] Ravich, Y. I.; Efimova, B. A.; Smirnov, I. A. *Semiconducting Lead Chalcogenides*; Plenum Press: New York, 1970.
- [130] Nielsen, M. D.; Levin, E. M.; Jaworski, C. M.; Schmidt-Rohr, K.; Heremans, J. P. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 045210.

- [131] Partin, D. L. *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 1997.
- [132] Heremans, J. P.; Wiendlocha, B.; Chamoire, A. M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5510.
- [133] Scheele, M.; Oeschler, N.; Veremchuk, I.; Peters, S.-O.; Littig, A.; Kornowski, A.; Klinke, C.; Weller, H. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8541.
- [134] Shakouri, A. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2011**, *41*, 399.
- [135] Langhammer, H. T.; Stordeur, M.; Sobotta, H.; Riede, V. *Phys. Status Solidi B* **1982**, *109*, 673.
- [136] Wagner, J. W.; Wolley, J. C. *Mater. Res. Bull.* **1967**, *2*, 1055.
- [137] Smith, M. J.; Knight, R. J.; Spencer, C. W. *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*, 2186–2190.

A. Verwendete Abkürzungen

α	Temperaturleitfähigkeit
a.u.	<i>arbitrary units</i>
B	Magnetische Feldstärke
BLST-m	Nominell $\text{AgPb}_m\text{BiTe}_{m+2}$
BPR	<i>ball-to-powder-ratio</i>
BU	<i>bottom-up</i> , metallorganische Syntheseroute
<i>bulk</i>	Volumenmaterial
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
CW	<i>continous wave</i>
d	Durchmesser
diglyme	Diethylenglykoldimethylether
η	Carnot-Wirkungsgrad
e	Elementarladung des Elektrons
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FK	Festkörperreaktion
FOM	<i>figure of merit</i> , siehe ZT
FWHM	<i>full width at half maximum</i> , Halbhöhenbreite
GK	Gitterkonstante
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HP	Heisspressen
HRTEM	Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie
I	Elektrischer Strom
ICSD	International Crystal Structure Database

κ	Wärmeleitfähigkeit
k_B	Boltzmann-Konstante
KM	Vermahlung in der Kugelmühle
KZS	Kurzzeitsintern
KZT	Kurzzeittempern
L	Lorenzzahl
LABST-m-x	Nominell $\text{AgPb}_m\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{m+2}$
LAST-m	Nominell $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$
LAST-m:X	Nominell $\text{AgPb}_{0.98m}\text{X}_{0.02m}\text{SbTe}_{m+2}$
LASTT-m	Nominell $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_m\text{SbTe}_{m+2}$ (in der Literatur)
LASTT-m-x	Nominell $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_m\text{SbTe}_{m+2}$ (in dieser Arbeit)
LX, LY, GW	Profilparameter bei der Rietveld-Verfeinerung
LZT	Langzeittempern
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
m^*	Effektive Masse der Ladungsträger
M^*	Metallpartikel mit aktivierter Oberfläche
M^{14}	Elemente der 14. Gruppe, hier: Sn, Pb
M^{15}	Elemente der 15. Gruppe, hier: Sb, Bi
MA	<i>mechanical alloying</i>
n	Ladungsträgerkonzentration
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Π	Peltierkoeffizient
PF	Thermoelektrischer Leistungsfaktor, Powerfaktor
PGEC	<i>phonon glass - electron crystal</i>
PLAT-m	Nominell $\text{KPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$
Q	Transportierte Wärmemenge
ρ	Dichte
R_H	Hall-Zahl
RT	Raumtemperatur

σ	Elektrische Leitfähigkeit
S	Seebeckkoeffizient
s	Thermoelektrischer Kompatibilitätsfaktor
sad	<i>selected area diffraction</i>
SALT-m	Nominell $\text{NaPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$
SPS	Spark-Plasma-Sintern
τ	Thomsonkoeffizient
T	Absolute Temperatur
TAGS	Tellurium-Antimony-Germanium-Silver
TECD	<i>thermoelectric cooling device</i>
TEG	<i>thermoelectric generator</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
U	Elektrische Spannung
U_H	Hall-Spannung
U/min	Umdrehungen pro Minute
V	Volumen
ZT	Dimensionslose Thermoelektrische Gütezahl

B. Pulverdiffraktogramme

B.1. Eduktsynthesen

B.1.1. Majoritätskomponente - Schmelze

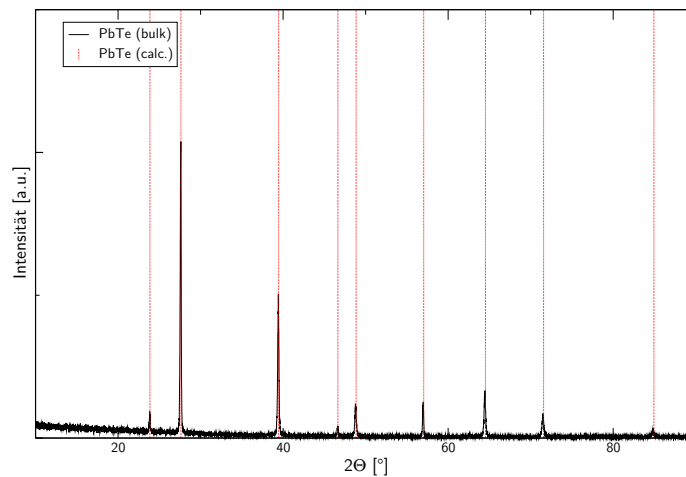


Abbildung B.1.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*-PbTe im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.461(1)$ Å.

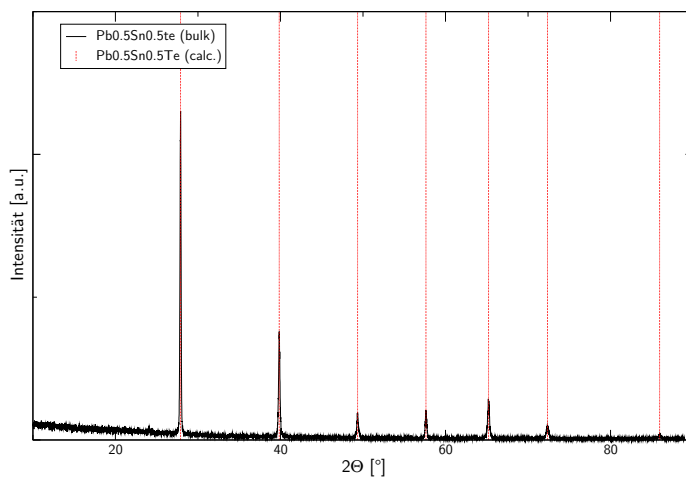


Abbildung B.2.: Pulverdifraktogramm von *bulk*-Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te [139], $a = 6.393(1)$ Å.

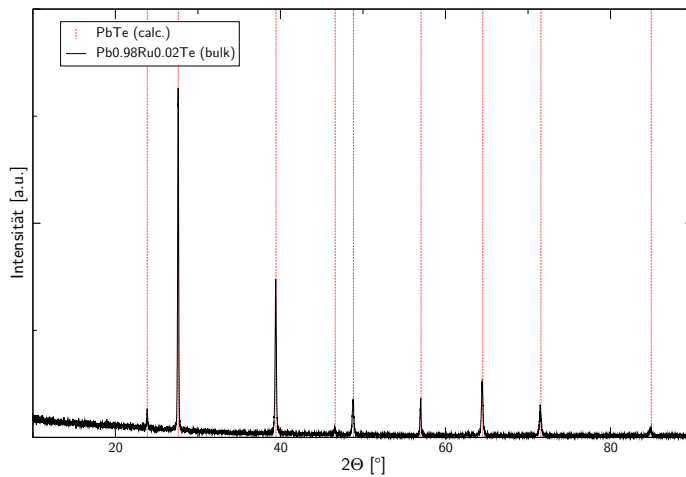


Abbildung B.3.: Pulverdifraktogramm von *bulk*-Pb_{0.98}Ru_{0.02}Te im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.464(1)$ Å.

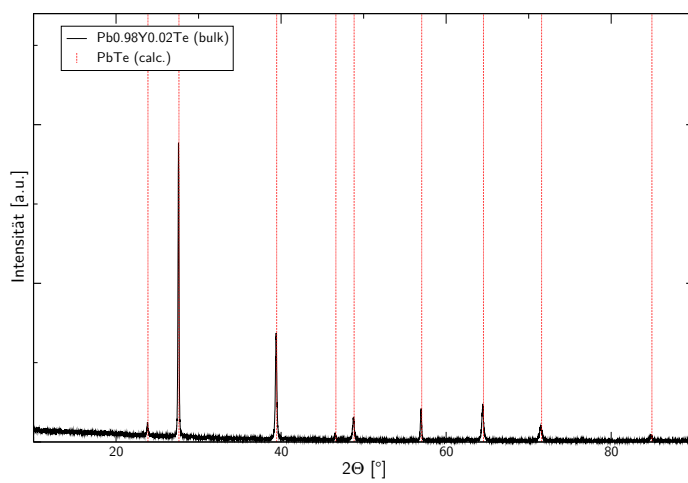


Abbildung B.4.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- $\text{Pb}_{0.98}\text{Y}_{0.02}\text{Te}$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.463(1)$ Å.

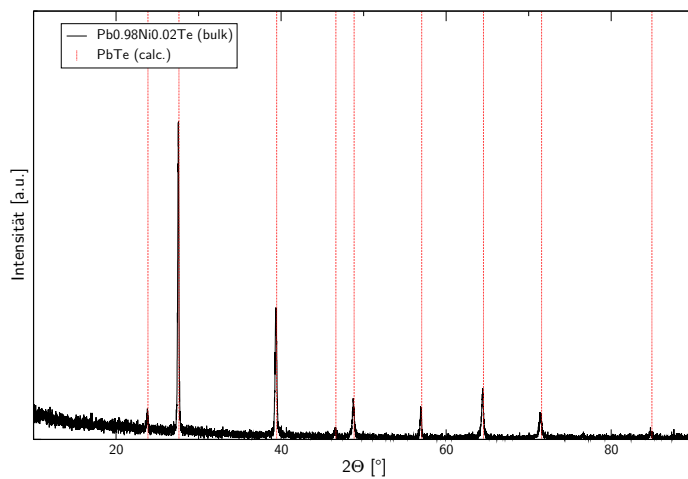


Abbildung B.5.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- $\text{Pb}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{Te}$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.465(1)$ Å.

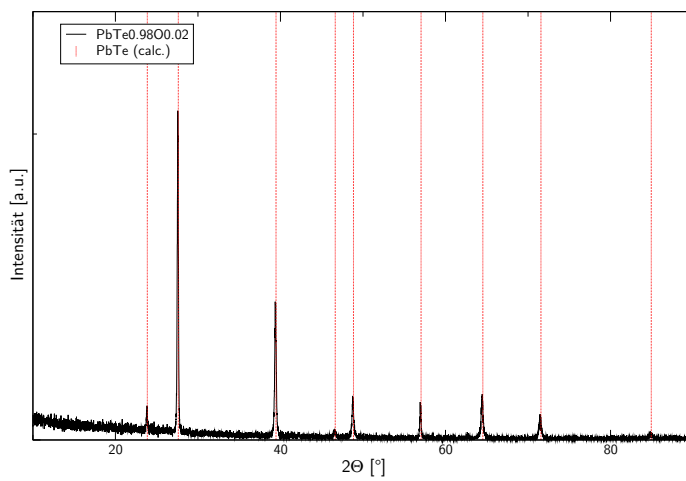


Abbildung B.6.: Pulverdifraktogramm von *bulk*-PbTe_{0.98}O_{0.02} im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.462(1)$ Å.

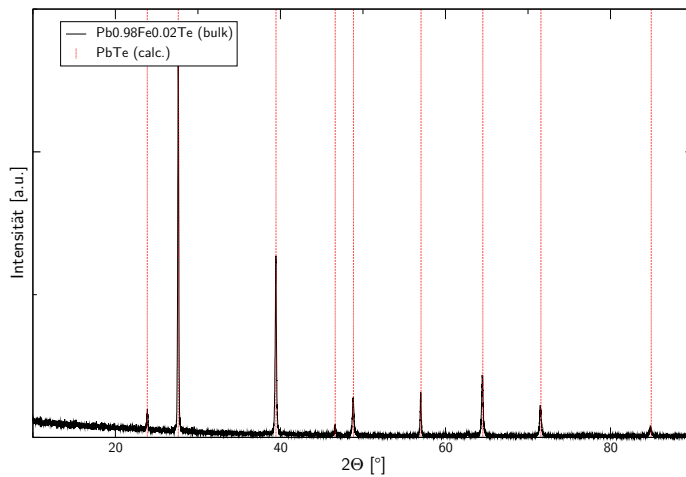


Abbildung B.7.: Pulverdifraktogramm von *bulk*-Pb_{0.98}Fe_{0.02}Te im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.459(1)$ Å.

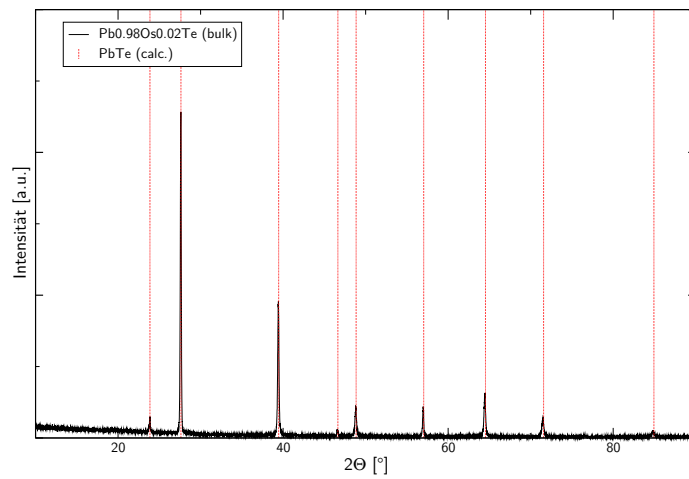


Abbildung B.8.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- $\text{Pb}_{0.98}\text{Os}_{0.02}\text{Te}$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.460(1) \text{ \AA}$.

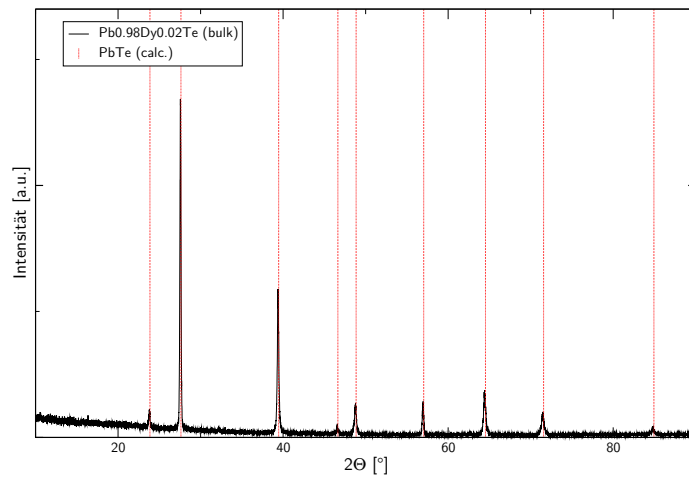


Abbildung B.9.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- $\text{Pb}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{Te}$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.463(1) \text{ \AA}$.

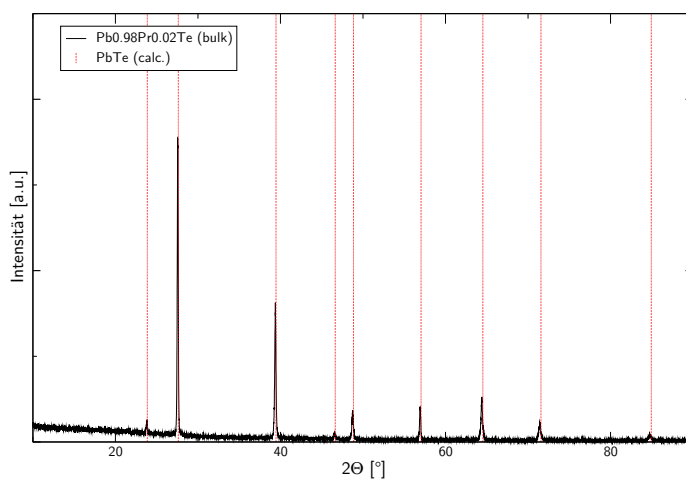


Abbildung B.10.: Pulverdifraktogramm von $\text{bulk-Pb}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{Te}$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.466(1) \text{ \AA}$.

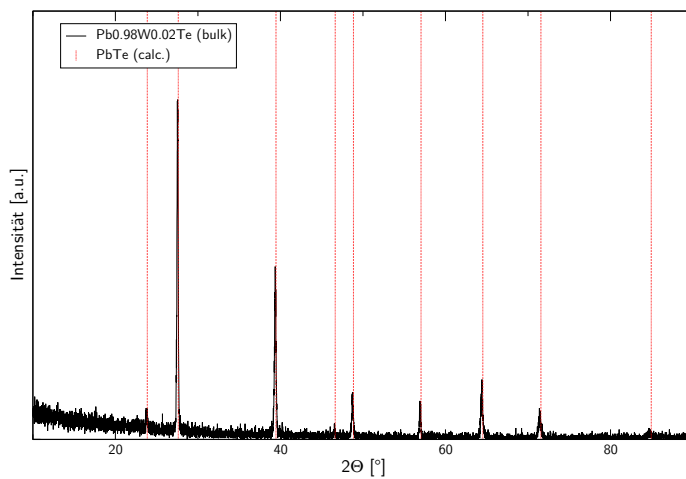


Abbildung B.11.: Pulverdifraktogramm von $\text{bulk-Pb}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{Te}$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.465(1) \text{ \AA}$.

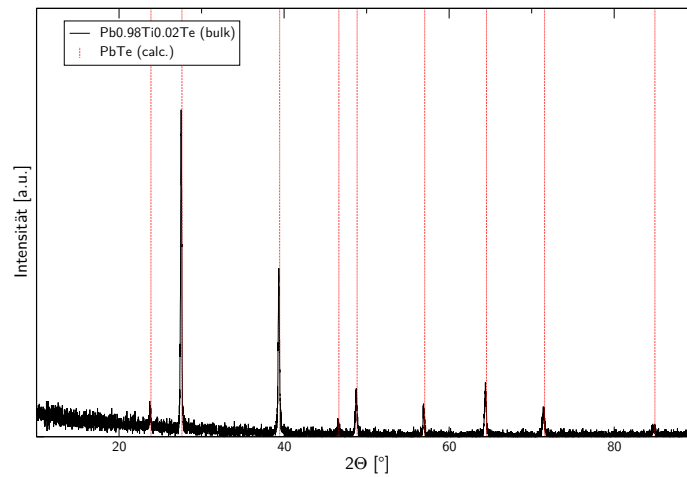


Abbildung B.12.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- $\text{Pb}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{Te}$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für PbTe (ICSD #63099), $a = 6.465(1) \text{ \AA}$.

B.1.2. Minoritätskomponente - Schmelze

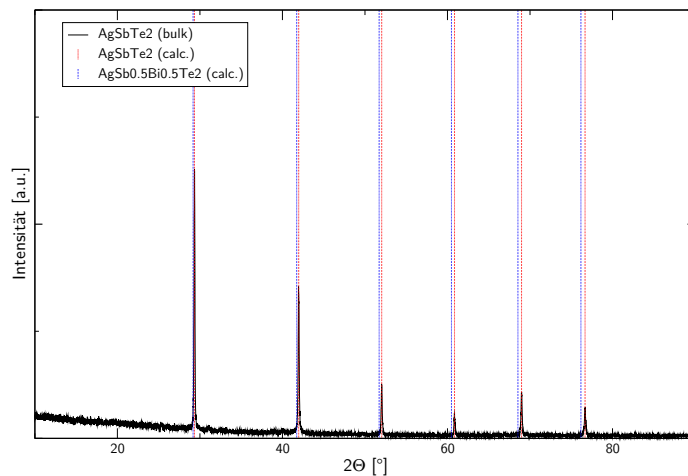


Abbildung B.13.: Pulverdifraktogramm von *bulk*- AgSbTe_2 im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für AgSbTe_2 und $\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$ [115], $a = 6.084(1)$ Å.

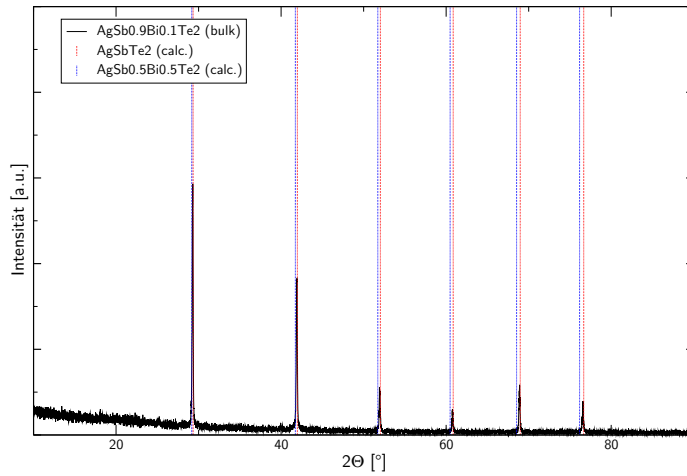


Abbildung B.14.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- $\text{AgSb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Te}_2$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für AgSbTe_2 und $\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$ [115], $a = 6.091(1)$ Å.

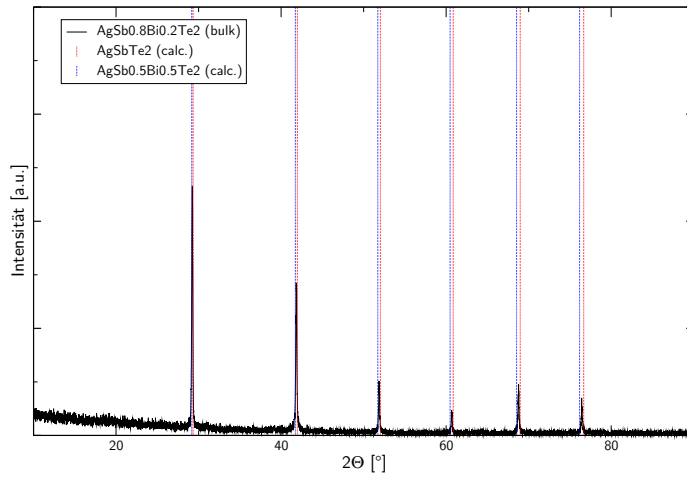


Abbildung B.15.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- $\text{AgSb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Te}_2$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für AgSbTe_2 und $\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$ [115], $a = 6.100(1)$ Å.

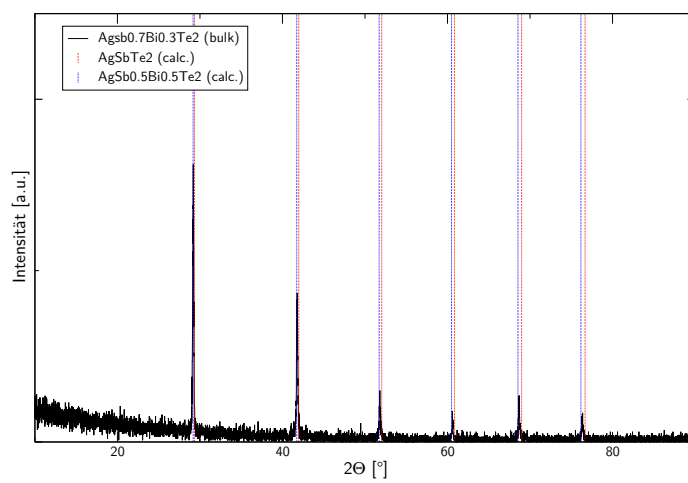


Abbildung B.16.: Pulverdifraktogramm von *bulk*- $\text{AgSb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Te}_2$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für AgSbTe_2 und $\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$ [115], $a = 6.107(1)$ Å.

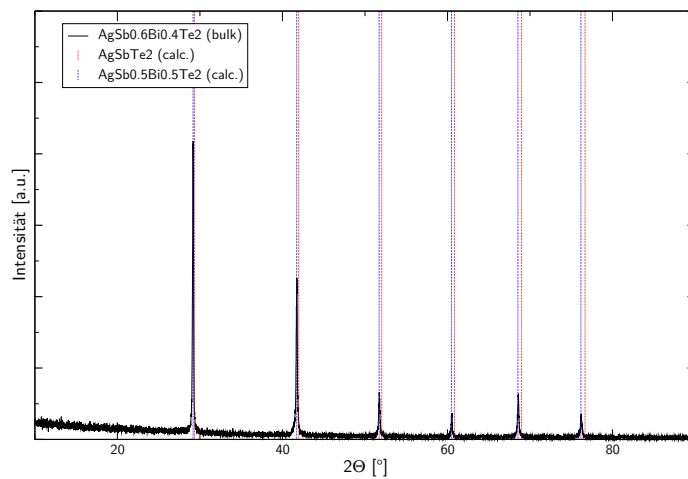


Abbildung B.17.: Pulverdifraktogramm von *bulk*- $\text{AgSb}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_2$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für AgSbTe_2 und $\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$ [115], $a = 6.115(1)$ Å.

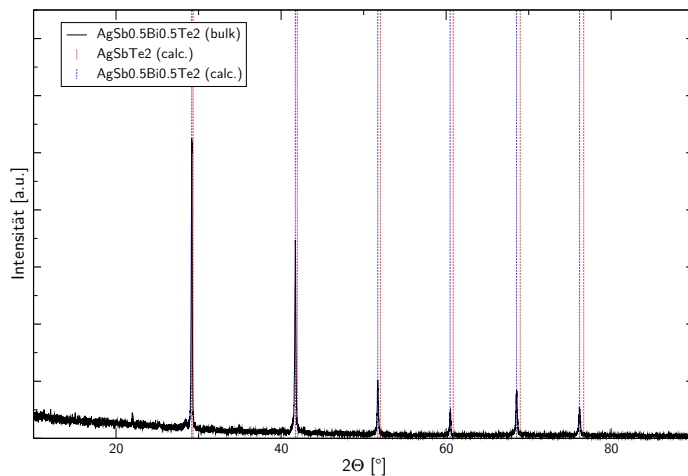


Abbildung B.18.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- $\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$ im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für AgSbTe_2 und $\text{AgSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_2$ [115], $a = 6.117(1)$ Å.

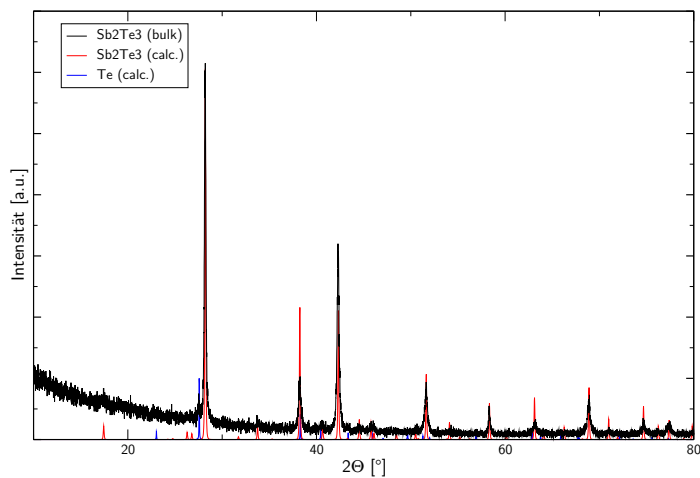


Abbildung B.19.: Pulverdiffraktogramm von *bulk*- Sb_2Te_3 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm für Sb_2Te_3 (ICSD #2084), leichte Verunreinigung mit Te (ICSD #65692), $a = 4.269(1)$ Å, $c = 30.51(2)$ Å.

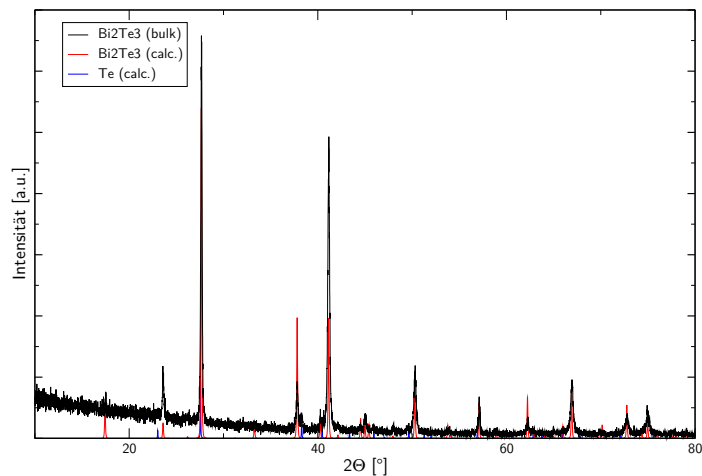


Abbildung B.20.: Pulverdifraktogramm von *bulk*-Bi₂Te₃ im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm für Bi₂Te₃ [140], leichte Verunreinigung mit Te (ICSD #65692), $a = 4.383(1) \text{ \AA}$, $c = 30.47(1) \text{ \AA}$.

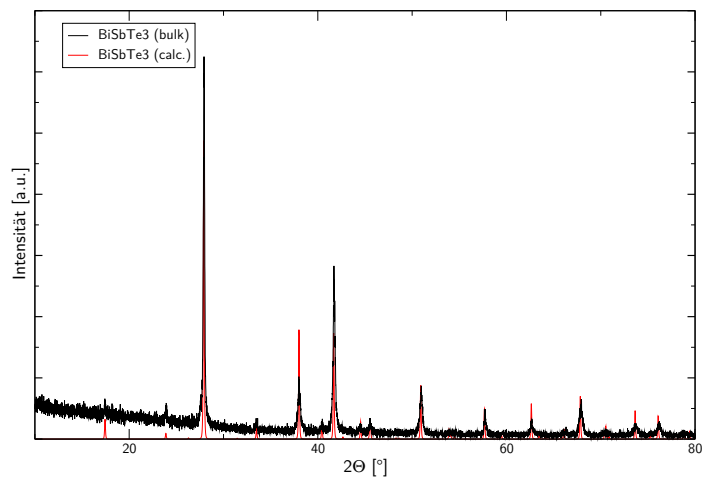


Abbildung B.21.: Pulverdifraktogramm von *bulk*-BiSbTe₃ im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm für BiSbTe₃ [140], $a = 4.383(1) \text{ \AA}$, $c = 30.47(1) \text{ \AA}$.

B.1.3. Metallorganische Syntheseroute

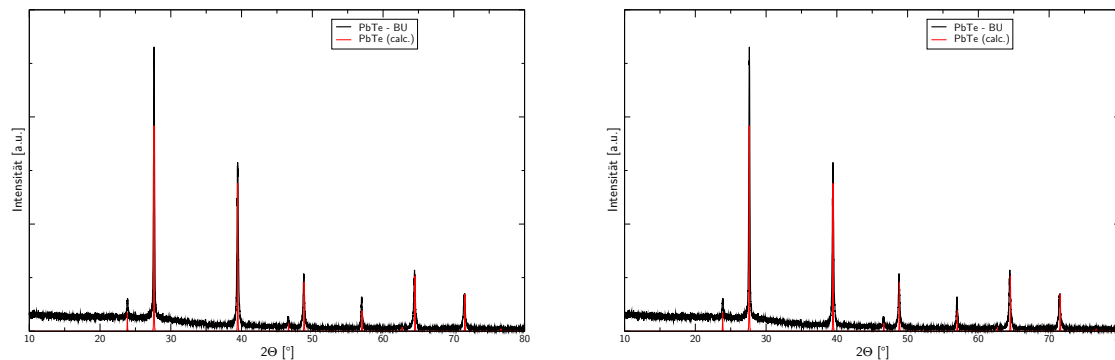


Abbildung B.22.: Links: Pulverdiffraktogramm von BU-PbTe im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.460(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von BU-Sb₂Te₃ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm für Sb₂Te₃ (ICSD #2084), leichte Verunreinigung mit Te (ICSD #65692), $a = 4.265(1) \text{ \AA}$, $c = 30.44(1) \text{ \AA}$.

B.2. Produkte

B.2.1. LAST-m

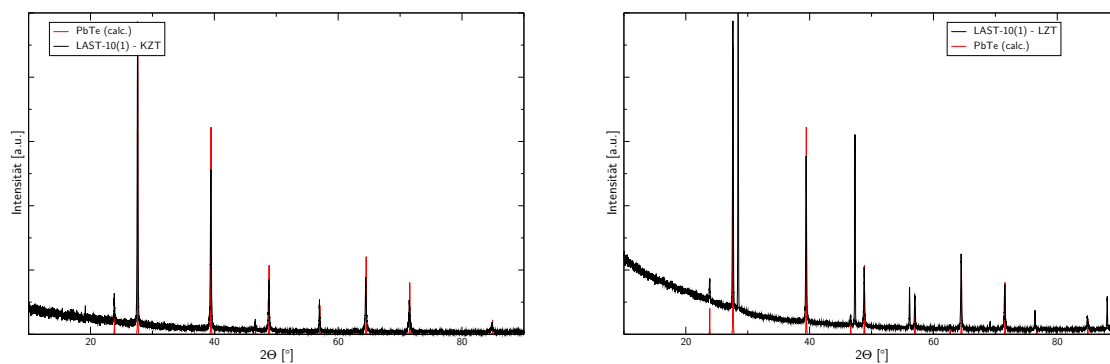


Abbildung B.23.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10(1), $a = 6.482(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT-LAST-10(1), $a = 6.477(1) \text{ \AA}$, jeweils im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), zusätzliche Reflexe: Silizium.

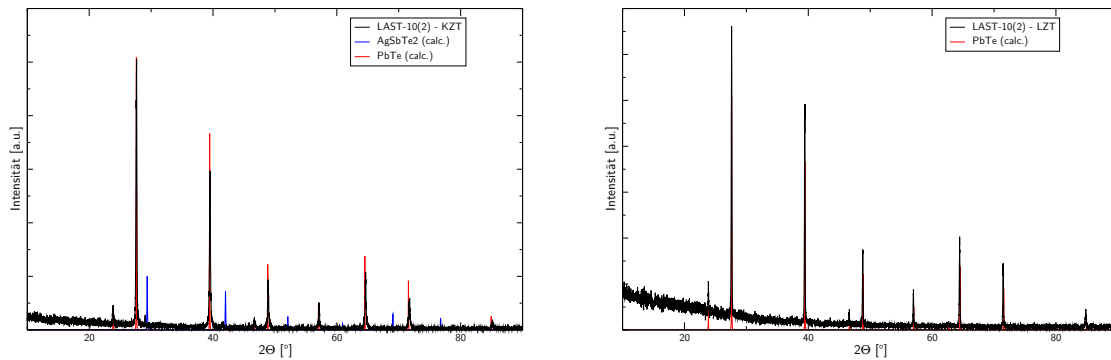


Abbildung B.24.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10(2) im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.463(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT-LAST-10(2) im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.478(1) \text{ \AA}$.

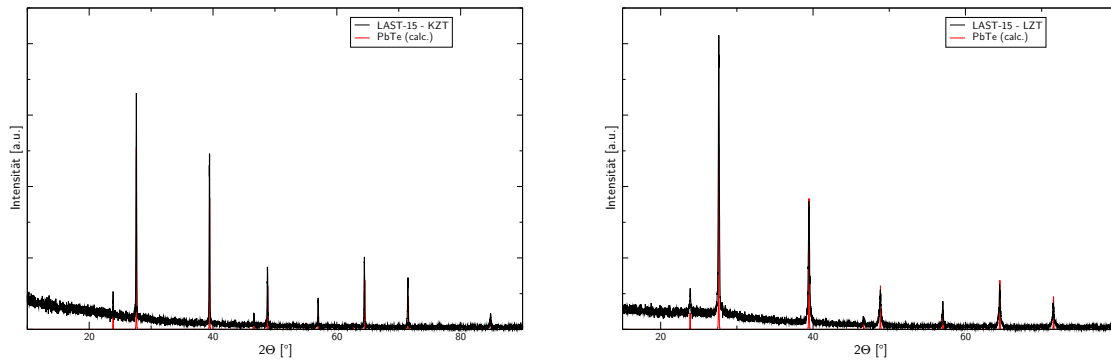


Abbildung B.25.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-15 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.491(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT-LAST-15 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.450(1) \text{ \AA}$.

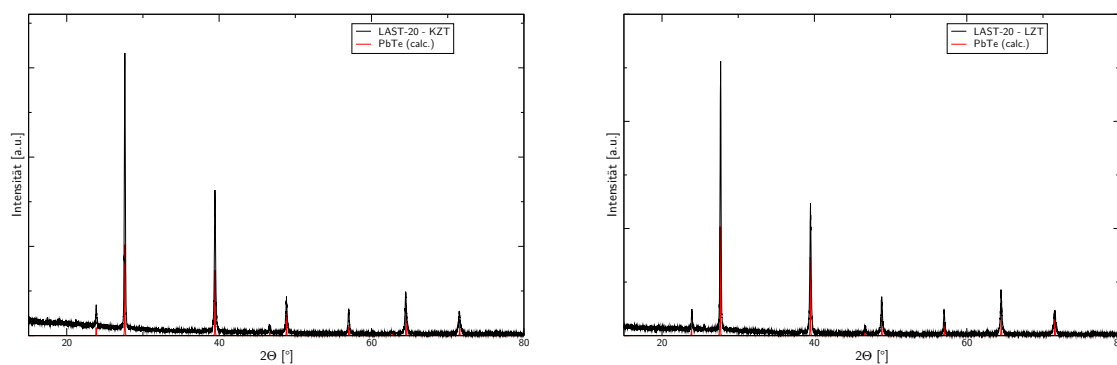


Abbildung B.26.: Links: Pulverdifraktogramm von KZT-LAST-20 im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.489(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdifraktogramm von LZT-LAST-20 im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.521(1) \text{ \AA}$.

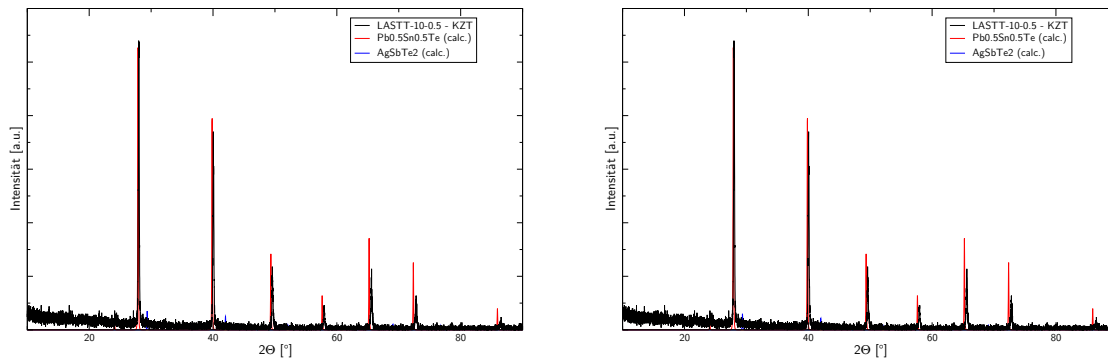
B.2.2. LASTT-10-0.5

Abbildung B.27.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LASTT-10-0.5 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ [139] und AgSbTe_2 [115], $a = 6.366(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT-LASTT-10-0.5 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ [139] und AgSbTe_2 [115], $a = 6.366(1) \text{ \AA}$.

B.2.3. LABST-m-x

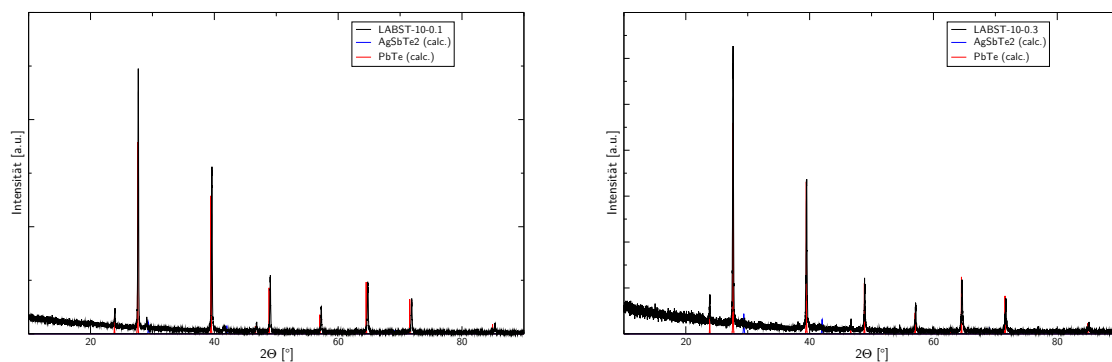


Abbildung B.28.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LABST-10-0.1 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.430(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZT-LABST-10-0.3 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.445(2) \text{ \AA}$.

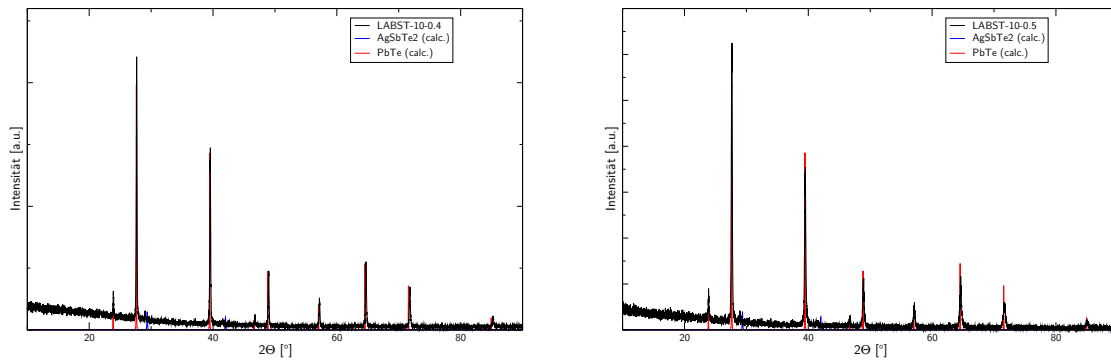


Abbildung B.29.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LABST-10-0.4 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe₂ [115], $a = 6.437(1)$ Å; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZT-LABST-10-0.5 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe₂ [115], $a = 6.447(1)$ Å.

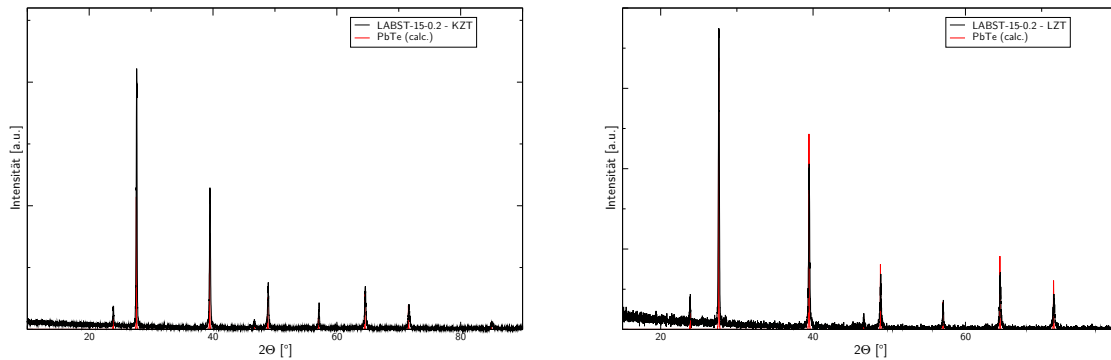


Abbildung B.30.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LABST-15-0.2 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.467(1)$ Å; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZT-LABST-15-0.2 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.445(1)$ Å.

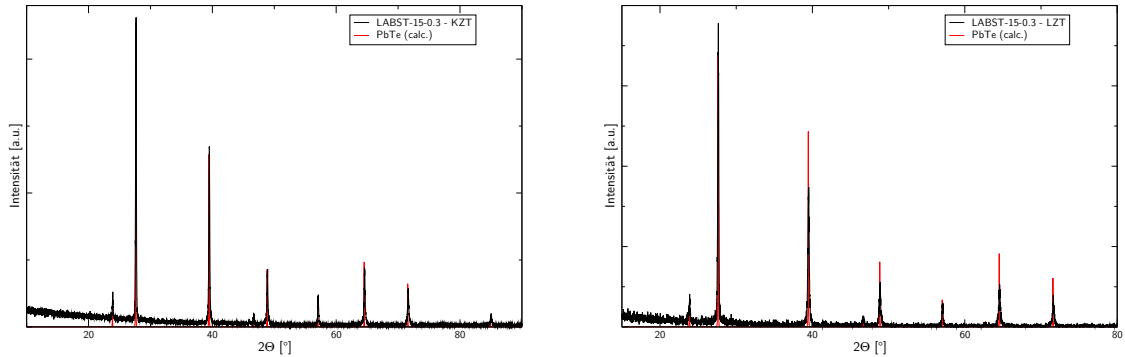


Abbildung B.31.: Links: Pulverdifraktogramm von KZT-LABST-15-0.3 im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.470(1)$ Å; Rechts: Pulverdifraktogramm von KZT-LABST-15-0.3 im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.448(1)$ Å.

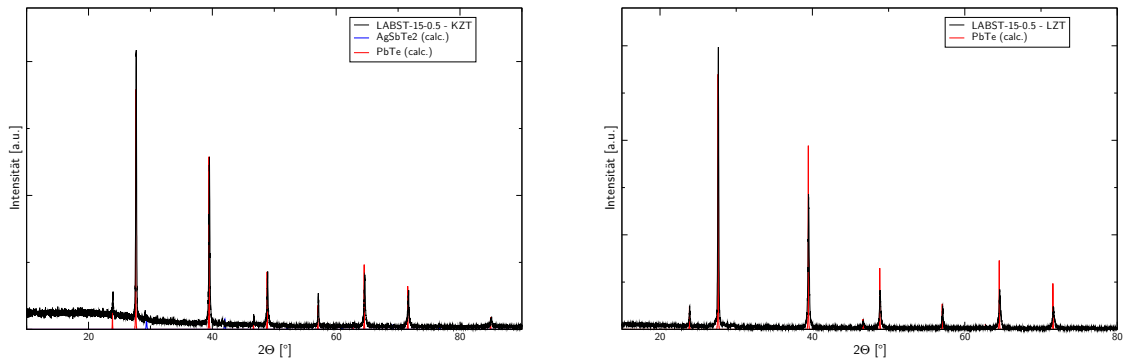


Abbildung B.32.: Links: Pulverdifraktogramm von KZT-LABST-15-0.5 im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.484(1)$ Å; Rechts: Pulverdifraktogramm von KZT-LABST-15-0.5 im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.445(1)$ Å.

B.2.4. LAST-m:X

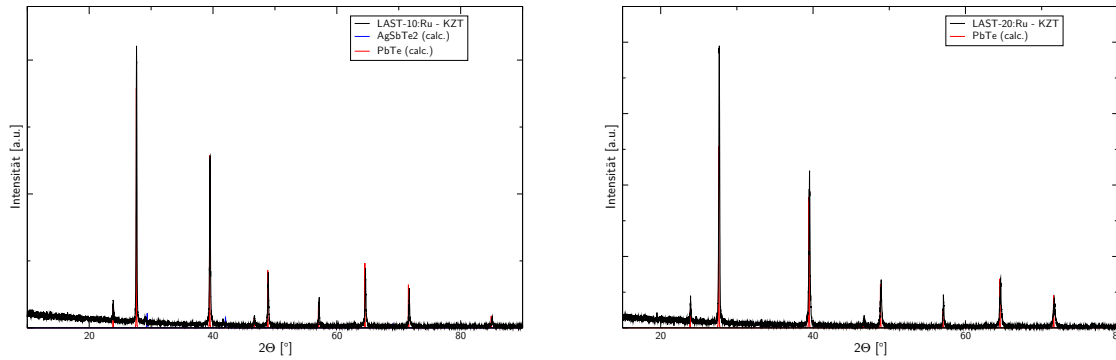


Abbildung B.33.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Ru im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe₂ [115], $a = 6.444(1)$ Å; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-20:Ru im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.459(1)$ Å.

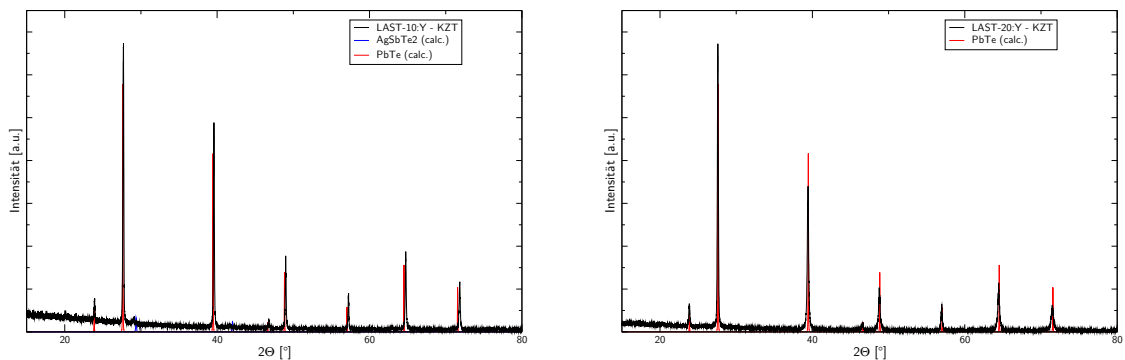


Abbildung B.34.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Y im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.434(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-20:Y im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.491(1) \text{ \AA}$.

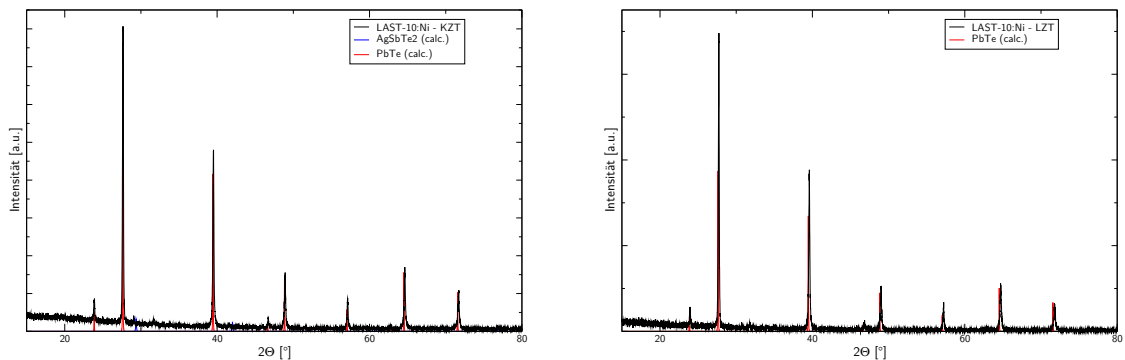


Abbildung B.35.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Ni im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.445(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT-LAST-10:Ni im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.434(1) \text{ \AA}$.

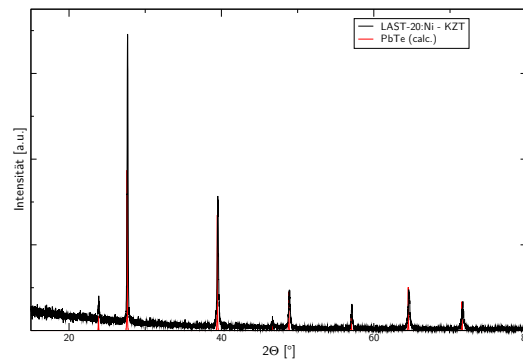


Abbildung B.36.: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-20:Ni im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.489(1)$ Å.

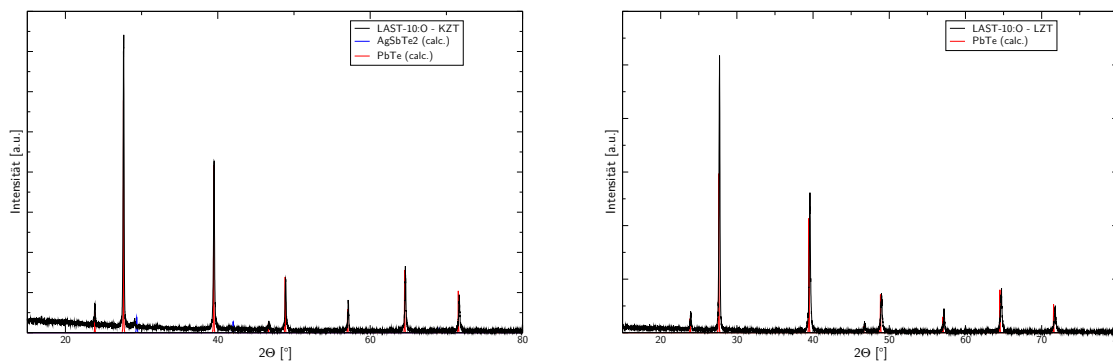


Abbildung B.37.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:O im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe₂ [115], $a = 6.445(1)$ Å; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT-LAST-10:O im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.479(1)$ Å.

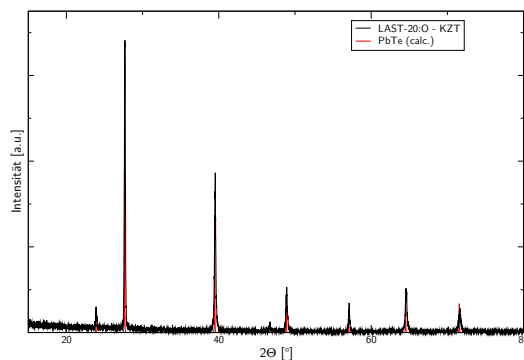


Abbildung B.38.: Pulverdifraktogramm von KZT-LAST-20:O im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099) im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.493(1)$ Å.

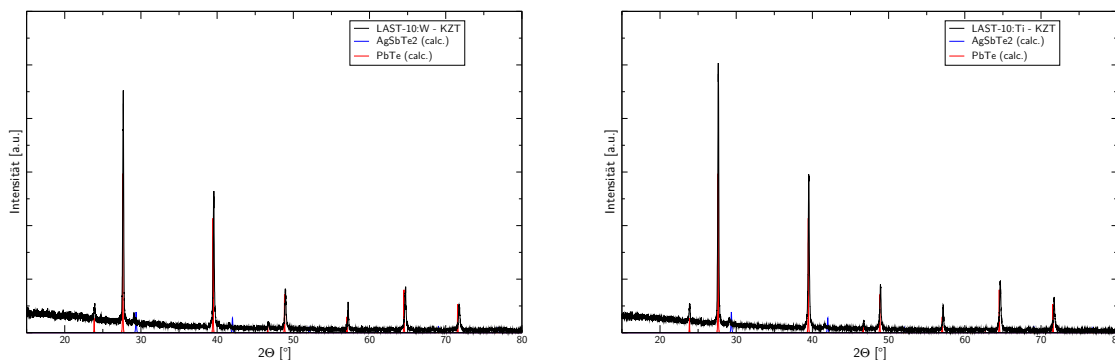


Abbildung B.39.: Links: Pulverdifraktogramm von KZT-LAST-10:W im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.438(1)$ Å; Rechts: Pulverdifraktogramm von LZT-LAST-10:Ti im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.442(1)$ Å.

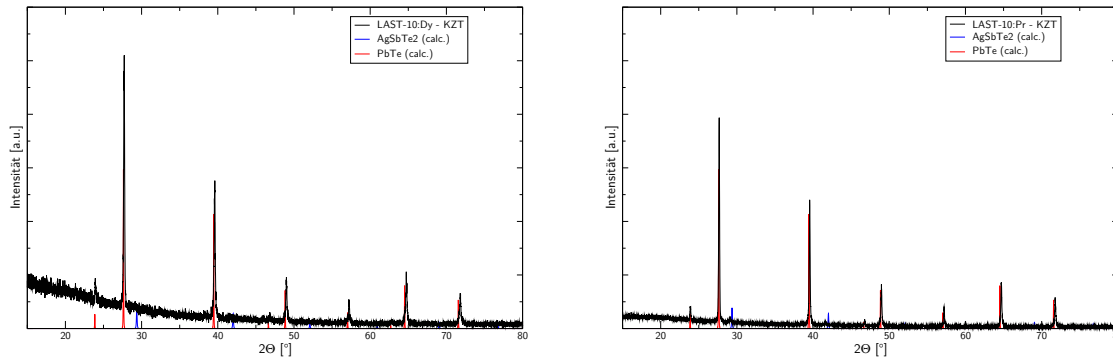


Abbildung B.40.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Dy im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.447(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT-LAST-10:Pr im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.448(1) \text{ \AA}$.

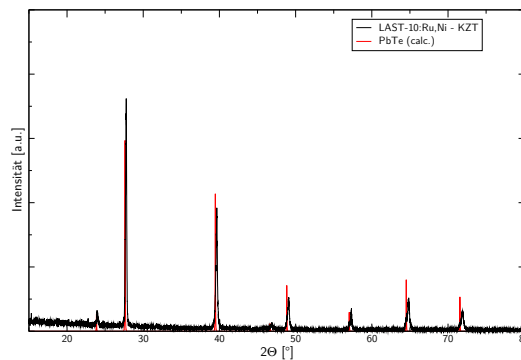


Abbildung B.41.: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Ru,Ni im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.463(1) \text{ \AA}$.

B.2.5. Kurzzeitsintern

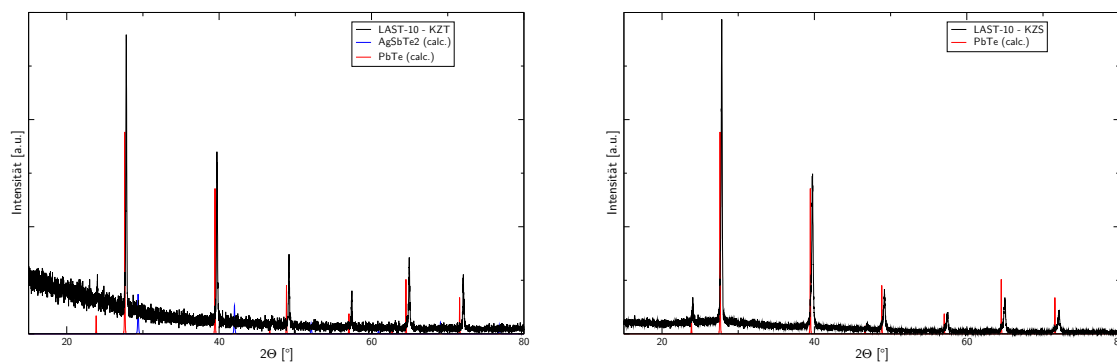


Abbildung B.42.: Links: Pulverdifraktogramm von KZT-LAST-10 im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe₂ [115], $a = 6.448(1)$ Å; Rechts: Pulverdifraktogramm von KZS-LAST-10 im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.454(1)$ Å.

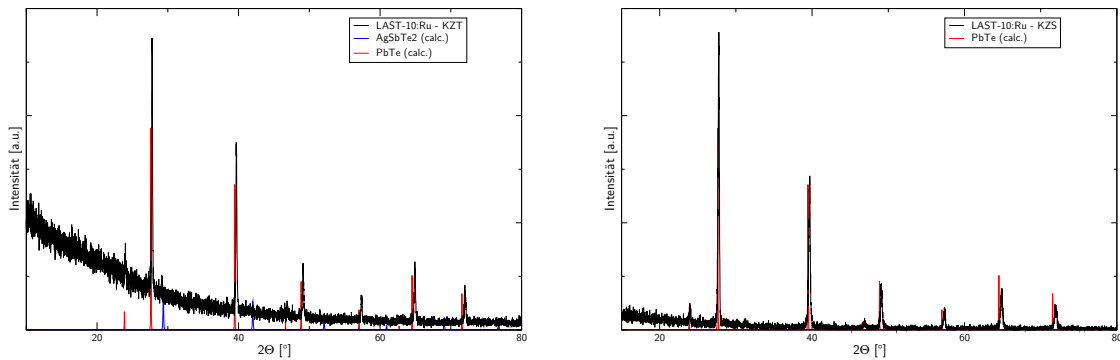


Abbildung B.43.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Ru im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.428(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZS-LAST-10:Ru im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.421(1) \text{ \AA}$.

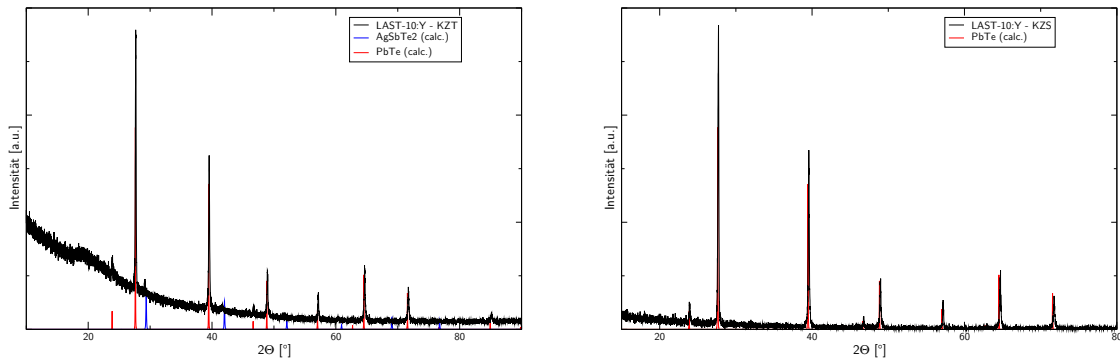


Abbildung B.44.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Y im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.440(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZS-LAST-10:Y im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.436(1) \text{ \AA}$.

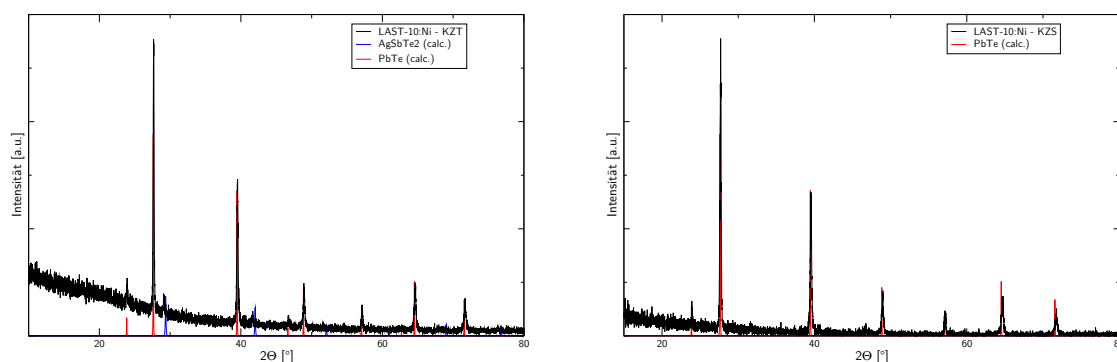


Abbildung B.45.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Ni im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.443(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZS-LAST-10:Ni im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.438(1) \text{ \AA}$.

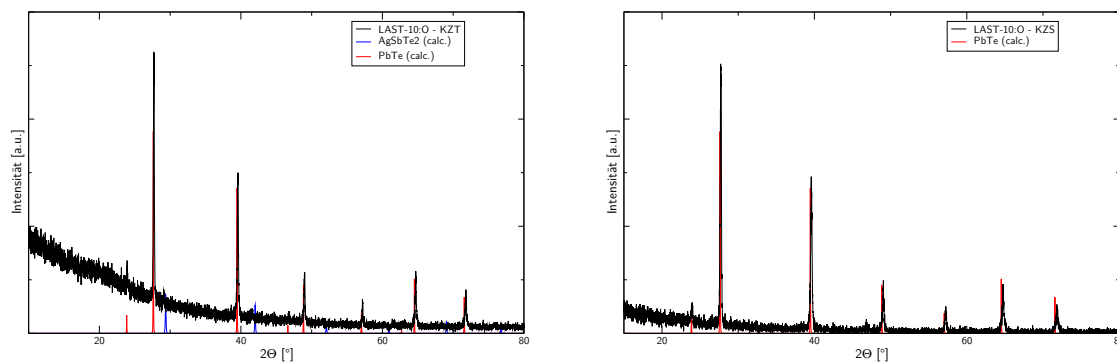


Abbildung B.46.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:O im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.453(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von KZS-LAST-10:O im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.445(1) \text{ \AA}$.

B.2.6. Spark-Plasma-Sintern

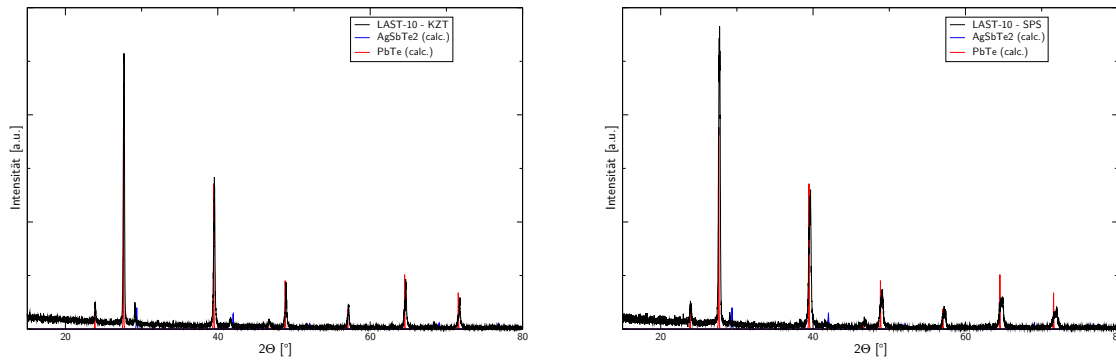


Abbildung B.47.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe₂ [115], $a = 6.439(1)$ Å; Rechts: Pulverdiffraktogramm von SPS-LAST-10 im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe₂ [115], $a = 6.426(1)$ Å.

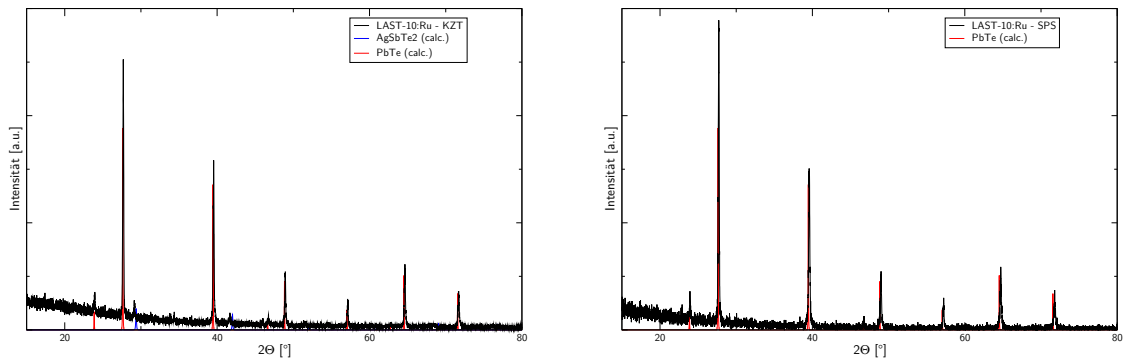


Abbildung B.48.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Ru im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.441(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von SPS-LAST-10:Ru im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.437(1) \text{ \AA}$.

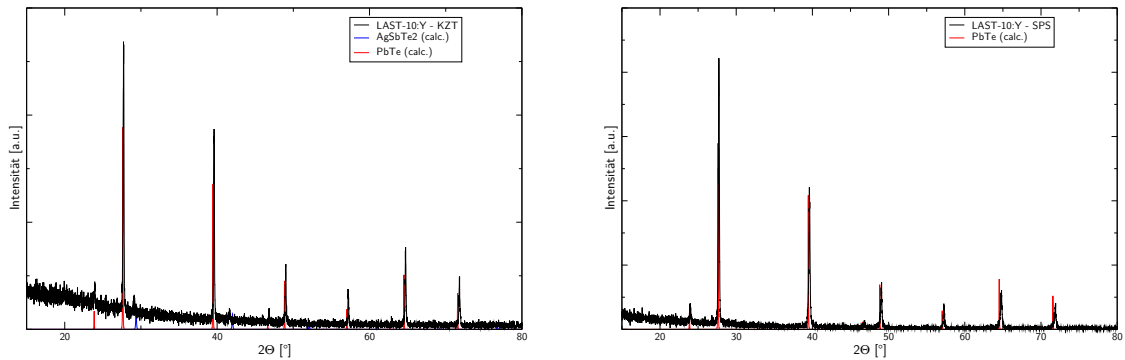


Abbildung B.49.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Y im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.434(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von SPS-LAST-10:Y im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.428(1) \text{ \AA}$.

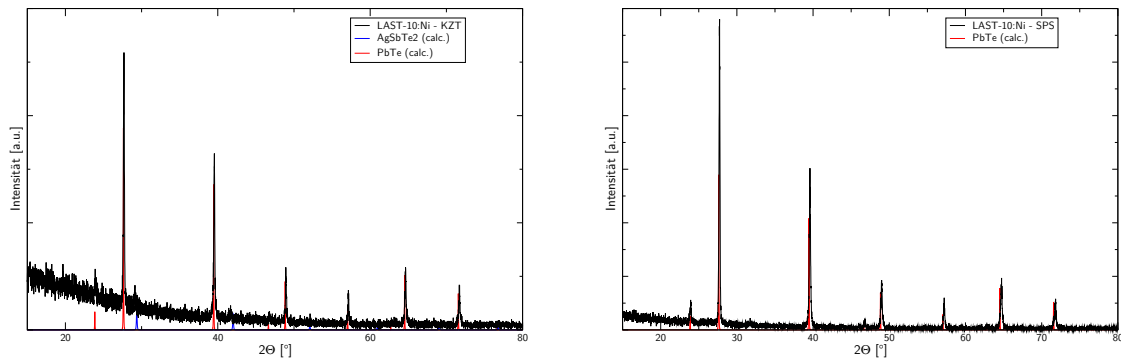


Abbildung B.50.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:Ni im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.441(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von SPS-LAST-10:Ni im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.432(1) \text{ \AA}$.

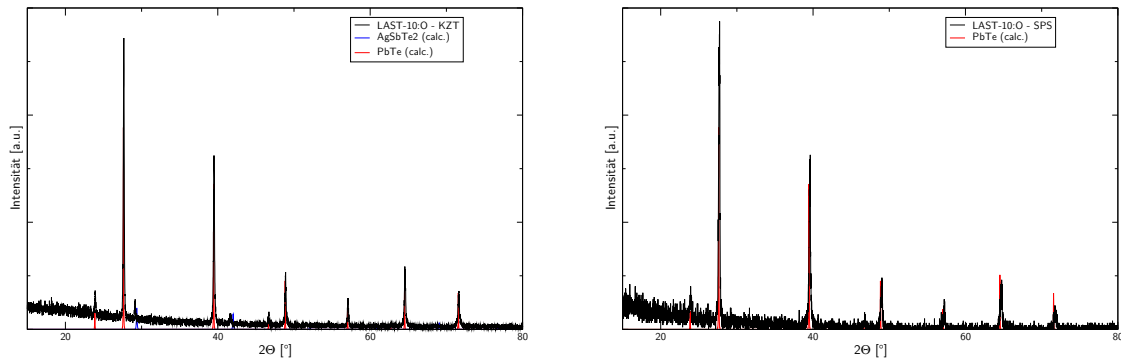


Abbildung B.51.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT-LAST-10:O im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und AgSbTe_2 [115], $a = 6.447(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von SPS-LAST-10:O im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099), $a = 6.437(1) \text{ \AA}$.

B.2.7. $(\text{PbTe})_{10}(\text{M}_2^{15}\text{Te}_3)$

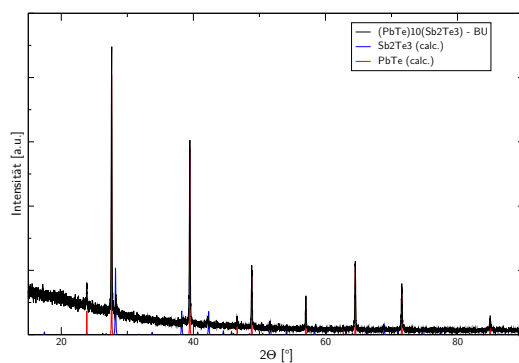


Abbildung B.52.: Pulverdiffraktogramm von BU- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Sb_2Te_3 (ICSD #2084), $a = 6.453(1) \text{ \AA}$.

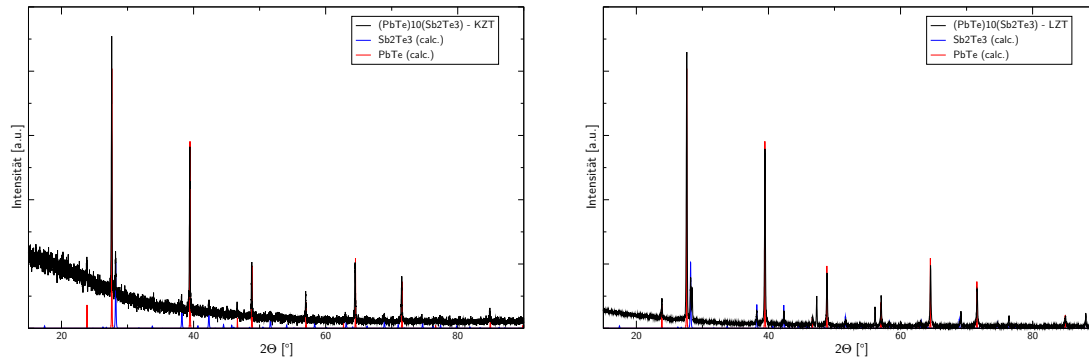


Abbildung B.53.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Sb_2Te_3 (ICSD #2084), $a = 6.459(1)$ Å; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Sb_2Te_3 (ICSD #2084), $a = 6.467(1)$ Å; zusätzliche Reflexe: Silizium.

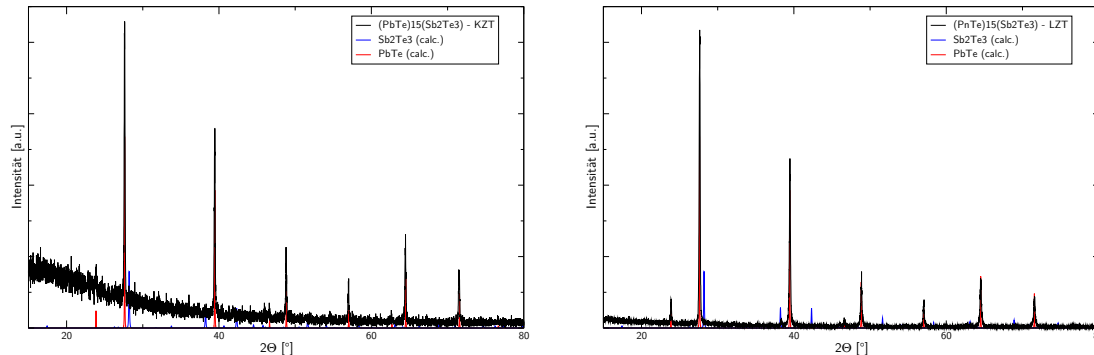


Abbildung B.54.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT- $(\text{PbTe})_{15}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Sb_2Te_3 (ICSD #2084), $a = 6.482(1)$ Å; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT- $(\text{PbTe})_{15}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Sb_2Te_3 [140], $a = 6.487(1)$ Å.

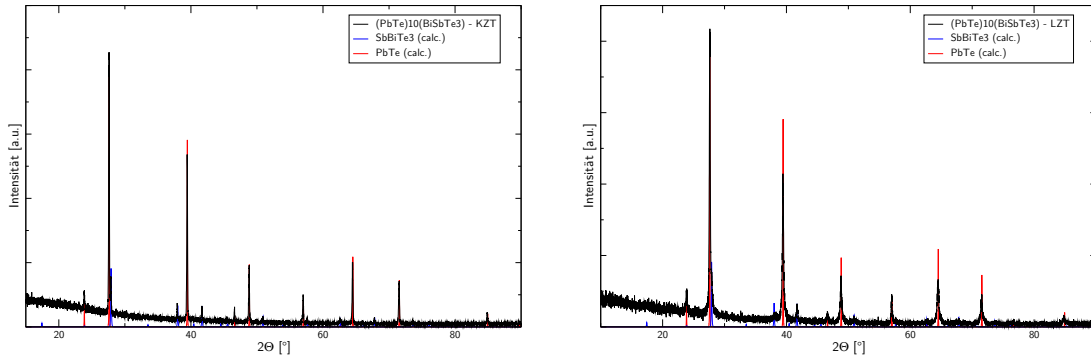


Abbildung B.55.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT- $(\text{PbTe})_{10}(\text{BiSbTe}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und BiSbTe_3 [140], $a = 6.458(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT- $(\text{PbTe})_{10}(\text{BiSbTe}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und BiSbTe_3 [140], $a = 6.485(1) \text{ \AA}$.

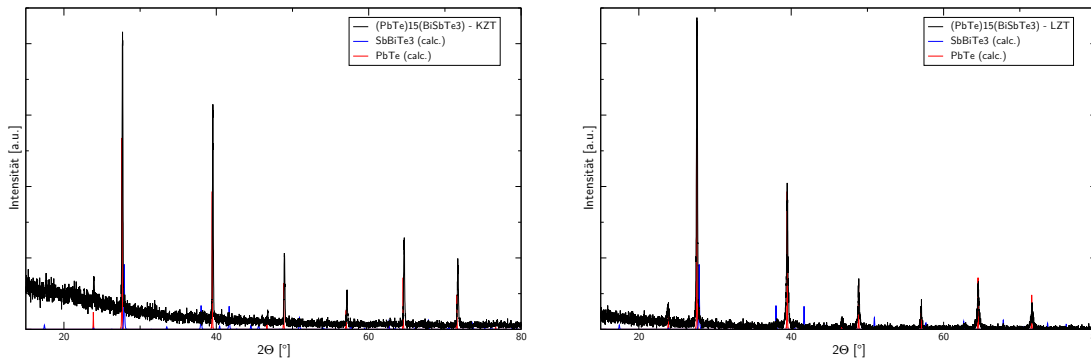


Abbildung B.56.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT- $(\text{PbTe})_{15}(\text{BiSbTe}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und BiSbTe_3 [140], $a = 6.469(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT- $(\text{PbTe})_{15}(\text{BiSbTe}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und BiSbTe_3 [140], $a = 6.476(1) \text{ \AA}$.

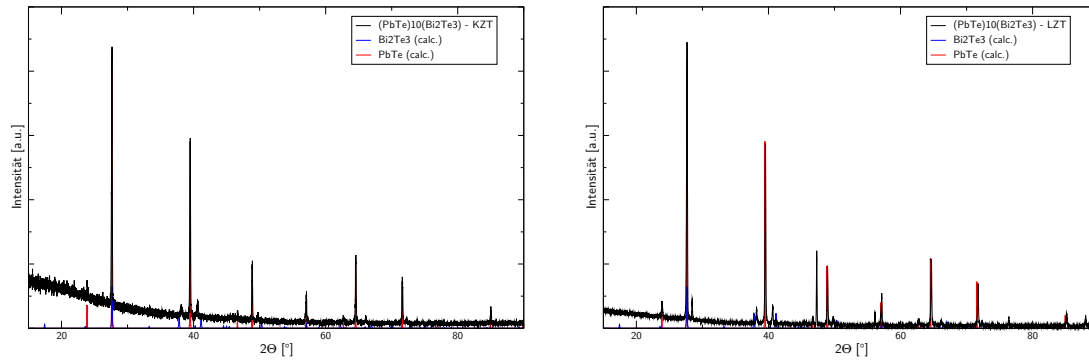


Abbildung B.57.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Bi_2Te_3 [140], $a = 6.465(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT- $(\text{PbTe})_{10}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Bi_2Te_3 [140], $a = 6.588(1) \text{ \AA}$; zusätzliche Reflexe: Silizium.

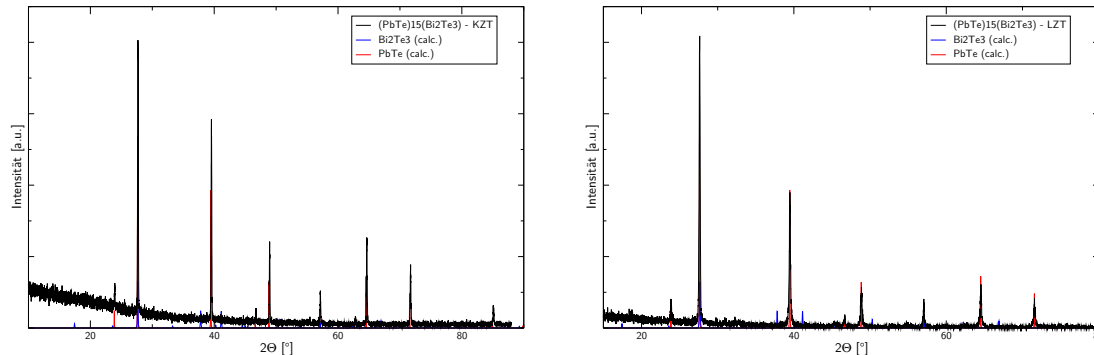


Abbildung B.58.: Links: Pulverdiffraktogramm von KZT- $(\text{PbTe})_{15}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Bi_2Te_3 [140], $a = 6.469(1) \text{ \AA}$; Rechts: Pulverdiffraktogramm von LZT- $(\text{PbTe})_{15}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdiffraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Bi_2Te_3 [140], $a = 6.479(1) \text{ \AA}$.

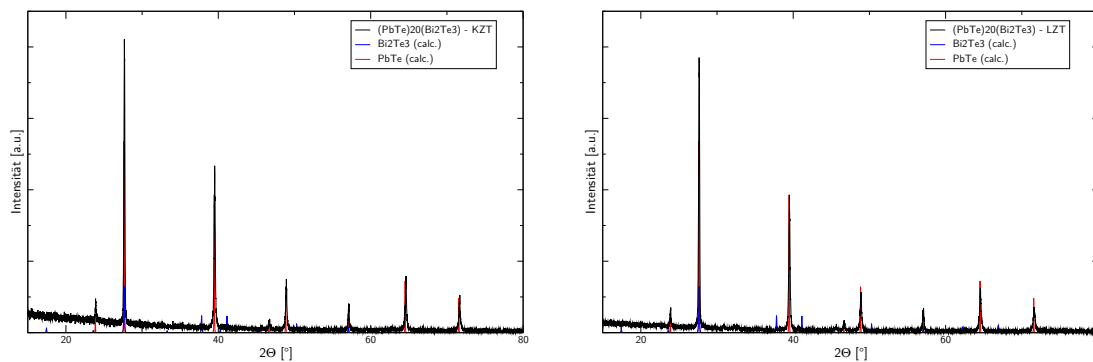


Abbildung B.59.: Links: Pulverdifraktogramm von KZT- $(\text{PbTe})_{20}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Bi_2Te_3 [140], $a = 6.474(1)$ Å; Rechts: Pulverdifraktogramm von LZT- $(\text{PbTe})_{20}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ im Vergleich mit berechnetem Pulverdifraktogramm von PbTe (ICSD #63099) und Bi_2Te_3 [140], $a = 6.480(1)$ Å.