



<b>I. KURZDARSTELLUNG</b> .....	<b>4</b>
1. Aufgabenstellung.....	4
2. Voraussetzungen .....	4
3. Planung und Ablauf des Vorhabens .....	5
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	6
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	8
<b>II. EINGEHENDE DARSTELLUNG</b> .....	<b>9</b>
1. Einleitung und Zielsetzung .....	9
2. Materialherstellung und experimentelle Verfahren.....	12
2.1 Syntheserouten und Wärmebehandlung .....	12
2.2 Pulverherstellung und Kompaktierung.....	15
2.3 Potential- & Seebeck-Mikrosonde (PSM) bei Raumtemperatur .....	16
2.4 Gradiententempere.....	16
2.5 Thermoelektrische Materialcharakterisierung .....	19
2.6 Mikrostrukturcharakterisierung und Elementaranalyse .....	19
3. Wissenschaftliche Ergebnisse und Diskussion .....	20
3.1 Phasenanalyse .....	20
3.2 Temperung im T-Gradienten, Phasenbestand, Mikrostruktur, Gitterstruktur.....	37
3.3 Thermoelektrische Eigenschaften der $\text{Ag}_{1-y}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$ -Verbindungen bei Variation der Zusammensetzung.....	49
4. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	63
5. Notwendigkeit und Angemessenheit .....	63
6. Zusammenfassung und Ausblick .....	64
7. Während der Projektlaufzeit bekannt gewordene, relevante FE-Ergebnisse Dritter .....	69
8. Im Projektverlauf entstandene Zeitschriften- und Tagungsbeiträge.....	70
8.1 Zeitschriftenbeiträge .....	70
8.2 Tagungsbeiträge .....	70

9. Literaturverzeichnis ..... 72

# I. Kurzdarstellung

## 1. Aufgabenstellung

Zur direkten thermoelektrischen (TE) Wandlung von Abwärme in nutzbare elektrische Leistung werden thermoelektrische Generatoren für mittlere Betriebstemperaturen (bis ca. 400–500 °C), benötigt. In diesem Temperaturbereich fallen große Abwärmemengen aus technischen Prozessen und in Energieanlagen an. In diesem Kontext widmet sich das Projekt „NanoKoCh“ der Entwicklung hocheffektiver TE Wandlermaterialien und einer darauf aufbauenden Identifizierung skalierbarer Technologien zu ihrer industriellen Herstellung.

Zu den TE Mitteltemperatur-Materialien mit den höchsten erreichten Gütewerten sowie hoher Anwendungsnähe gehören komplexe Chalkogenide auf Basis von PbTe, darunter Pb-Sb-Ag-Te-Verbindungen (Lead-Silver-Antimony-Tellurium = „LAST“). Sie bilden selbstorganisierende Nanostrukturen aus, die die Wärmeleitfähigkeit stark absenken und damit die TE Güte des Materials entscheidend zu erhöhen. Das „NanoKoCh“-Projekt verfolgte die Zielsetzung, hocheffektive TE Halbleiter auf Basis der LAST-Verbindungen zu untersuchen und die Bildungsbedingungen vorteilhafter Nanostrukturen aufzuklären und wesentliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erkennen. Im einzelnen wurden folgende Teilziele bearbeitet:

- Entwicklung einer kombinatorischen Methodik zur Aufklärung der schmelztechnischen Herstellungsrouten für phasenhomogenes Material und zur Güteoptimierung
- Entwicklung einer Mikroscanning-Methode zur lokalen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (IWM Freiburg); Anwendung in Kombination mit der unikalen Technik der Seebeck-Sonde zur mikroskopisch ortsauflösenden Bestimmung der TE Güte
- Detaillierte strukturelle Analytik von Mikro- und Nanostrukturen (IOM Leipzig) und Korrelation der Beobachtungen mit der Herstellung und den funktionellen Eigenschaften
- Formulierung einer Strategie zu produktionsrelevanten Aspekten des Herstellungsprozesses für hochwertige LAST-Materialien (Upscaling).

## 2. Voraussetzungen

Zur Bearbeitung des Projekts stand am DLR ein umfangreich ausgestattetes thermoelektrisches Charakterisierungslabor bereit, das während der Anfangsphase des Projekts durch weitere experimentelle Ausstattung im Rahmen der DLR-Großinvestition GI „TEG Line“ ergänzt wurde. Im Zuge dessen wurden auch ein benötigter Ampullen-Abschmelzplatz sowie ein Wiegeofen für die Schmelzsynthese errichtet. Die Arbeitsgruppe konnte auf langjährige Vorerfahrungen bei der Entwicklung von TE Funktionsmaterialien sowie ihrer Charakterisierung zurückblicken. Als wesentliches Instrument zur Kompaktierung thermoelektrischer Pulver als Element der zu entwickelnden Herstellungsrouten war eine leistungsstarke Kurzzeitsinterpresse (Direktsinterpresse – DSP) verfügbar. Unikale Messtechnik aus langjährigen Eigenentwicklungen bildete die Voraussetzung für die ortsauflösende bzw. temperaturabhängige Funktionscharakterisierung der erzeugten Proben. Eine besondere Rolle spielte

dabei die Messung mikroskopisch-lokaler Verteilungen des Seebeck-Koeffizienten auf interessierenden Probenoberflächen mit der Potential- & Seebeck-Mikrosonde (PSM; DLR-Eigenentwicklung). Für die thermoelektrische Eigenschaftsmessung von 300 K bis 800 K im Vakuum stand ein Eigenbau-Testsystem in Vier-Spitzen-Technik bereit. Essentielle Instrumente zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit waren eine Laser-Flash-Apparatur zur Messung der thermischen Diffusivität sowie ein Differenzscanningkalorimeter.

Die Projektidee beinhaltete einen kombinatorischen Ansatz zur Temperaturbehandlung der Materialien, für den die Entwicklung und konstruktive Realisierung eines Gradientofens erforderlich wurde. Dieser wurde im Projekt umgesetzt, erprobt und schließlich in der vorgesehenen Weise für die Materialentwicklung eingesetzt.

### **3. *Planung und Ablauf des Vorhabens***

Durch Schmelzsynthese hergestellte gesinterte thermoelektrisch vorcharakterisierte makrohomogene bzw. funktionell gradierte Proben wurden für die detaillierte abbildende und strukturelle Analytik von Nanostrukturen mit Elektronenstrahlmethoden (REM, TEM, STEM, HRTEM), die Analyse der Gitterstruktur und Gitterdynamik und für ortsabhängige Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei IOM, FZJ bzw. FhG-IWM vom DLR bereitgestellt; identisches Vergleichsmaterial wurde im DLR thermoelektrisch-funktionell durch Messung des Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit und punktueller Hall-Messungen charakterisiert. Daraus wurde zur summarischen Materialbewertung die TE Gütezahl berechnet. In zahlreichen Iterationen zwischen Materialherstellung und Charakterisierung wurden die Syntheseparameter (Zusammensetzung und Temperaturführung) mit dem Ziel variiert, zunächst mikrostrukturell homogenes Material herzustellen und seine Güte sukzessive zu steigern. Umfangreiche Parameterstudien wurden durchgeführt, die darauf abzielten, die Prozessbedingungen mit den erzielbaren Leistungsparametern (elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie Seebeck-Koeffizient) in ihrer Korrelation zur Mikro- und Nanostruktur zu optimieren.

Mit einer verfeinerten Herstellungsrouten, die gute Homogenität lieferte, wurden Variationen zur Zusammensetzung vorgenommen, um die TE Eigenschaften zu steuern. Der bestimmende Einfluss der Temperaturführung auf die Eigenschaften wurde durch kombinatorische Gradiententemperexperimente untersucht. Die Interpretation der Funktionseigenschaften und ihres Zusammenhangs mit der Komposition und Prozessführung stützte sich auf die Korrelation der funktionellen und strukturellen Analyseergebnisse aller Partner. Nach Fertigstellung der Entwicklung des IWM zur TDTR-Sonde wurden korrelierte Seebeck- und Wärmeleitfähigkeits-Scans an extrem gering wärmeleitendem LAST mit konsistenten Ergebnissen durchgeführt und ausgewertet.

Alle Arbeitspakete im Projekt werden im wesentlichen planungsgerecht und nur mit geringen Verzögerungen erfüllt. Die untersuchte Materialproblematik stellte sich als so komplex, aber auch wissenschaftlich anspruchsvoll und ertragreich heraus, dass die ursprünglich in Aussicht genommene Einbeziehung weiterer Materialsysteme zugunsten der Detailuntersuchungen am System LAST zurückgestellt wurde. Gerätetechnische Probleme bei der Errichtung der TDTR-Sonde führten zu unbeeinflussbaren Verzögerungen, so dass eine sechsmonatige kostenneutrale Projektverlängerung erforderlich war, um wie vorgesehen bis zur Einsetzbarkeit der Methode zu kommen.

#### **4. *Wissenschaftlicher und technischer Stand***

Bleitellurid ist einer der ältesten bekannten TE Verbindungshalbleiter und war lange unangefochten das beste verfügbare Material für Thermogenerator-Anwendungen bei mittleren Temperaturen (ca. 200 °C bis 550 °C). Bis heute wird PbTe kommerziell und in der Raumfahrt eingesetzt. Es zeichnet sich, untypisch für gute TE Materialien, durch eine sehr einfache Stöchiometrie und Gitterstruktur (Steinsalz-Typ) aus, ist durch einfache Schmelzpräparation, aber auch pulvertechnisch herstellbar, p- und n-leitend dotierbar mit guter Einstellbarkeit der elektrischen Eigenschaften, mechanisch ausreichend stabil und funktionell isotrop.

Ein neuartiger theoretischer Ansatz für eine teilweise Entkopplung der für Bulk-Thermoelektrika festkörperphysikalisch begründeten wechselseitigen Abhängigkeit zwischen den TE Eigenschaften beruht auf Quanten-Confinement-Effekten elektronischer Zustände in niederdimensionalen Materialien. Er eröffnet den Zugang zu einer erheblichen Verbesserung der TE Effektivität durch eine partiell unabhängige Steuerung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit. Dieser Ansatz stimulierte weltweit intensiviert Forschungsaktivitäten zu nanostrukturierten TE Materialien, wobei die Wirkungsmechanismen sich im Detail als äußerst vielgestaltig erwiesen und die Rolle verminderter Dimensionalität und Nanostrukturierung bei der Verbesserung der thermoelektrischen Effizienz nicht abschließend geklärt sondern hinsichtlich der speziellen Wirkungsmechanismen unvermindert Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion und Forschung ist.

Seit 2004 sind Pb-Sb-Ag-Te-Verbindungen (Lead-Silver-Antimony-Tellurium = „LAST“) erneut in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses getreten. Amerikanische Arbeiten zeigten, dass sie unter geeigneten Bedingungen selbstorganisierende kohärente Nanostrukturen (Nanodots) ausbilden. Zugleich wurde eine sehr niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit gemeinsam mit hoher elektrischer Leitfähigkeit berichtet. Stark erhöhte Werte der TE Güte wurden so realisiert, konnten jedoch von anderen Forschungsgruppen nicht reproduziert werden.

Experimentelle Untersuchungen des LAST-Materials gestalten sich kompliziert wegen der empfindlichen Abhängigkeit der Mikrostruktur, Matrixzusammensetzung und auch der funktionellen Eigenschaften einzelner Phasen von der thermischen Prozessführung bei der Synthese. Maßgebliche Faktoren sind hier, bedingt durch das komplizierte Phasendiagramm, Entmischungstendenzen beim Erstarren und der Abkühlung, als auch die vielgestaltigen Nanostrukturen sowie ein offensichtlicher Einfluss der Gitterfehlordnung. Dies stellt für die Reproduzierbarkeit eine große Herausforderung dar.

Klar darstellbar hinsichtlich Neuheit und wissenschaftlichem Fortschritt sind methodische Ergebnisse des Projekts, zuallererst die Entwicklung der TDTR-Sonde am FhG IWM Freiburg, die erstmalig für thermoelektrische Materialien mikroskopisch orts aufgelöste Informationen zur Wärmeleitfähigkeit an mikroskopisch verteilten Phaseneinschlüssen im direkten Vergleich mit der umgebenden Matrix liefern kann. Eine Ortskorrelation zu ergänzenden Seebeck-Scans und REM-Bildern konnte hergestellt werden.

Auch das neu errichtete und demonstrierte Verfahren zur kombinatorischen Temperaturbehandlung bedeutet einen substantiellen Fortschritt für die Untersuchung der Materialklasse sowie ähnlicher Substanzen.

Die zentrale festkörperphysikalische Interpretation konnte neue Erkenntnisse und Klärung in vielen Detailfragen erreichen, jedoch blieben auch wesentliche Fragen unverstanden. Wegen fehlender direkter experimenteller Information zur Gitterfehlordnung konnte ihr theoretisch begründeter und wahrscheinlich maßgeblich mitbestimmender Einfluss auf die TE Eigenschaften nicht separiert werden. Auch fordert das Verständnis der starken Variation der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der thermischen Prozessführung eingehendere Untersuchung.

Letztlich steht auch nach wie vor die Korrelation der hervorragenden berichteten Materialeigenschaften zum LAST mit Nanostrukturen, insbesondere nanoskaligen Einschlüssen in der Matrix von wenigen  $\mu\text{m}$  Größe (Nanodots) auf dem Prüstand; auch die spinodale Entmischung des Materialsystems wurde vielmals als zentraler Mechanismus hinter der dramatischen Senkung der Wärmeleitfähigkeit genannt. Zwar wurden auch im Projekt NanoKoCh derartige Nanodots beobachtet und auch feinskalige Entmischungsstrukturen in verschiedenen Morphologien beobachtet, jedoch konnte eine Korrelation mit den ebenfalls erzielten extrem niedrigen, glasartigen Wärmeleitfähigkeitswerten nicht stringent belegt werden; auch Proben mit höherer, typisch PbTe-artiger Wärmeleitfähigkeit zeigten typische Nanostrukturen.

Eine Klärung der unstrittig maßgeblichen Rolle der Gitterfehlordnung wird durch ihre weitgehende analytisch-methodische Unzugänglichkeit auf direktem Wege erschwert. Sekundäre Indikatoren wie die exakte Dotierungskonzentration in der Matrix, Gitterkonstante,

Ladungsträgerdichte, Beweglichkeit und mechanischen Eigenschaften sind heranzuziehen, um über ihre Korrelationen und den Vergleich mit theoretischen Rechnungen belastbare Schlüsse zu ziehen. Essentiell dazu ist die Zugänglichkeit zuverlässiger temperaturabhängiger Hall-Messungen von tiefen bis zu hohen Temperaturen, um zu Trägerdichte und Beweglichkeit eine breite Datenbasis zu erhalten.

Die zentrale Frage nach Optionen zur Upscaling-Fähigkeit der Modultechnologie konnte grundsätzlich positiv beantwortet werden; gute thermoelektrische Materialhomogenität konnte erreicht werden und verfügbare Hochdurchsatz-Verfahren erscheinen geeignet.

## **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Kerngedanke bei der Formierung des Konsortiums war es, im Sinne einer Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit einem umfassenden Methodenspektrum die TE Funktionscharakterisierung mit einer detaillierten Strukturaufklärung zu verbinden. Zur Darstellung und Analytik der komplexen Mikrostruktur sowie der Abbildung nanoskaliger Präzipitate waren hoch- und höchstauflösende Elektronenmikroskopie mit angeschlossener Element- und Strukturanalytik einzubinden, die vom IOM Leipzig in den Verbund eingebracht wurden.

Sowohl die elastischen Konstanten als auch die Schallgeschwindigkeit (relevant für den Wärmetransport) werden über Ultraschallspektroskopie erfasst. Damit wird ein direkter Bezug zwischen den relevanten thermischen und mechanischen Eigenschaften hergestellt. Synchrotronmessungen zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten sowie die temperaturabhängige in-situ-Verfolgung von Phasenübergängen, aber auch zur Aufnahme partieller Phononen-Zustandsdichten, die Bestimmung von Paarverteilungsfunktionen in der Schmelze und im Festkörper sowie die Messung lokaler Mikroverteilungen der Gitterkonstante in Transmission sind Spezialverfahren, die über die Beteiligung des FZ Jülich in das Projekt eingeflossen sind.

Besondere Erwähnung verdient die vom Projektpartner FhG IWM Freiburg im Projekt entwickelte ortsauflösende Wärmeleitfähigkeitsbestimmung, weil sie erstmalig eine Korrelation von TE und thermischen Eigenschaften auf der Mikroskala zugänglich macht. Damit soll es in Zukunft auch möglich werden, flächige Verteilungen der TE Gütezahl  $ZT$  auf der Mikrometerskala abbildbar zu machen.

Insgesamt erwies es sich als Erfolgsrezept, die Thematik in interdisziplinärer Zusammenarbeit zwischen Festkörperphysik, Materialwissenschaften, Messtechnik/Methodenentwicklung, Strukturanalytik und Elektronenmikroskopie unter Beteiligung des DLR Köln, des Fraunhofer IWM Freiburg, des FZ Jülich und des IOM Leipzig zu bearbeiten.

## II. Eingehende Darstellung

### 1. Einleitung und Zielsetzung

Ein effizientes thermoelektrisches (TE) Material zeichnet sich durch eine hohe Gütezahl  $ZT = T S^2 \sigma / \kappa$  aus ( $T$  – absolute Temperatur,  $S$  - Seebeck-Koeffizient,  $\sigma$  - elektrische Leitfähigkeit,  $\kappa$  - thermische Leitfähigkeit,  $Z$  – TE Effektivität). Die Gütezahl  $ZT$  ist bestimmend für den Anteil des Carnot-Wirkungsgrads, der theoretisch bei der thermisch-elektrischen Energiewandlung in einem Thermogenerator mit einem bestimmten TE-Material erreicht werden kann. Die einzelnen in die Gütezahl eingehenden Materialeigenschaften,  $S$ ,  $\sigma$  und  $\kappa$  können durch Variation der Materialzusammensetzung und Dotierung in weiten Bereichen variiert werden, jedoch ist die separate Optimierung einer einzelnen dieser Größen nicht zielführend, um hohe Werte  $ZT > 1$  zu erreichen. Die festkörperphysikalisch begründete Verknüpfung dieser Größen führt zu einer Kopplung ihrer Werte, die sich z.T. (so bei  $S$  und  $\sigma$ ) bei Variation der Dotierung (bzw. Ladungsträgerdichte) gegenläufig verändern, so dass optimale mittlere Werte unter Berücksichtigung der Reaktion aller drei Eigenschaften gefunden werden müssen. Nur für sehr wenige Materialien ist es in diesem Zuge gelungen, Gütewerte  $ZT$  größer als Eins zu erhalten.

Ein neuartiger theoretischer Ansatz für eine teilweise Entkopplung dieser für Bulk-Thermoelektrika festkörperphysikalisch begründeten wechselseitigen Abhängigkeit zwischen den TE Eigenschaften [1] beruht auf Quanten-Confinement-Effekten elektronischer Zustände in niederdimensionalen Materialien und eröffnet den Zugang zu einer erheblichen Verbesserung der TE Effektivität durch eine verstärkt unabhängige Steuerung von  $S$  und  $\sigma$ . Die schmalen Bänder der Trägerenergie in einer Quantenconfinement-Struktur sind mit einer hohen effektiven Masse und damit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit verbunden, ohne dass damit eine Beeinflussung des Seebeck-Koeffizienten einhergeht [2, 3], und erreichen damit hohe  $ZT$ . Dieser Ansatz stimulierte weltweit intensiviertere Forschungsaktivitäten zu komplexen nanostrukturierten TE Materialien [4], wobei die Wirkungsmechanismen sich im Detail als äußerst vielgestaltig erwiesen und die Rolle verminderter Dimensionalität und Nanostrukturierung bei der Verbesserung der thermoelektrischen Effizienz nicht abschließend geklärt sondern unvermindert Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion ist.

Zahlreiche experimentelle Belege über verbesserte TE Güte in niederdimensionalen Strukturen liegen vor [5], wobei die  $ZT$ -Erhöhung in der großen Überzahl der Arbeiten nicht dominierend auf die erwarteten Effekte des Quantenconfinement sondern vielmehr auf die Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit ( $\kappa_L$ ) zurückzuführen ist. Eine Verringerung der (Gesamt-)Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , die neben dem Gitter-(Phononen-)Anteil auch einen elektronischen Anteil ( $\kappa_e$ ) enthält (der über das Wiedemann-Franz'sche Gesetz eng mit der elektri-

schen Leitfähigkeit verkoppelt ist), ist vorteilhaft für eine hohe TE Güte. Neben geeignet skalierten Nanostrukturen (günstige Abmessungen liegen bei einigen wenigen nm bis einigen 10 nm) tragen zur Senkung der Gitterwärmeleitfähigkeit auch Gitterdefekte bei.

Oberhalb der Debye-Temperatur setzt sich das Phononenspektrum eines Materials typischerweise aus einem breiten Bereich von Wellenlängen zusammen, die in sehr unterschiedlichem Maße zum Wärmetransport durch das Kristallgitter beitragen. Langwellige Phononen leisten den Hauptbeitrag zur Gitterwärmeleitung. Während sie bevorzugt an Korngrenzen und anderen Grenzflächen, so z. B. an Ausscheidungen von Sekundärphasen in der Matrix des TE Halbleitermaterials gestreut werden, werden kurzwellige Phononen stärker gewichtet in Legierungen bzw. Mischkristallen an den statistisch auf den Gitterpositionen verteilten Atomen unterschiedlicher Masse gestreut, wodurch eine drastische Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit erzielt wird [6]. Mit der Absicht zur Ausnutzung der Grenzflächenwirkung sind viele Versuche zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch Reduktion der Korngröße (Ausbildung eines nanokristallinen Gefüges) unternommen worden, u.a. durch Zugabe von nicht löslichen bzw. thermisch sehr stabilen (z. B. keramischen) nanoskalierten Beimengungen oder Ausbildung von lamellaren Mikro-/Nanostrukturen durch spinodale bzw. eutektische Entmischung [6, 7, 8]. Weiterhin kann man durch gezielte Bildung von Ausscheidungen im Bereich von wenigen Nanometern bis Mikrometern die Wärmeleitfähigkeit des Gitters stark reduzieren, wobei an einer breiten Größenverteilung verschiedene Phononenmodi mit unterschiedlichen mittleren freien Weglängen effektiv gestreut werden können [4, 9]. Komplizierend wirkt hier jedoch, dass gleichzeitig schädliche (reduzierende) Wirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit, die von diesen nano-/mikroskopisch heterogenen Strukturen grundsätzlich ebenfalls verursacht werden können, vermieden werden müssen, da sonst der TE Leistungsfaktor  $S^2 \sigma$  reduziert würde und die angestrebte Zunahme des ZT kompensieren würde. Tatsächlich deuten jüngere Studien darauf hin, dass Nano-Ausscheidungen mit kohärenten Interfaces zur Matrix Phononen verstärkt streuen, dabei aber nur geringen Einfluss auf die Beweglichkeit der Ladungsträger haben [6]. Damit gelingt es, die Wärmeleitfähigkeit zu reduzieren ohne gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit zu verändern, so dass die Gütezahl effektiv steigt.

Vor fast zehn Jahren sind Pb-Sb-Ag-Te-Verbindungen (Lead-Silver-Antimony-Tellurium = „LAST“) erneut (nach ersten punktuellen Untersuchungen mehr als vierzig Jahre zuvor) stark in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses getreten. Es wurde gezeigt, dass sie unter geeigneten Bedingungen selbstorganisierende kohärente Nanostrukturen (Nanodots) ausbilden, welche die Gitterwärmeleitfähigkeit stark absenken. Phononen werden von deren Spannungsfeldern stark gestreut, die in der Umgebung der Nanoeinschlüsse das Gitter stark deformieren. Stark erhöhte Werte der TE Güte wurden so realisiert [10],

konnten jedoch trotz vielfältiger Versuche in zahlreichen anderen Forschungsgruppen nicht reproduziert werden.

Der Grund dafür muss zuallererst in der extremen Empfindlichkeit der ausgebildeten Gitter-, Nano- und Mikrostrukturen und folglich der effektiven Zusammensetzung und TE Eigenschaften des LAST-Materials gegenüber der Prozessführung bei der Synthese und nachfolgenden Temperaturbehandlungen, insbesondere der Abkühlrate nach der Herstellung [11, 12, 13] gesucht werden. So ist es nicht ohne weiteres möglich, die chemische Zusammensetzung des hergestellten Materials vorzugeben; im Zuge der schmelztechnischen Herstellung resultieren vielgestaltige Inhomogenitäten auf verschiedenen Längenskalen infolge sich vollziehender Phasenseparation, die im komplexen Phasendiagramm begründet ist. Dies stellt für die Reproduzierbarkeit der Synthese eine Herausforderung dar und macht die großen Unterschiede der berichteten ZT-Werte von LAST nach vermeintlich gleicher Syntheseroute plausibel.

Um den Einfluss der Temperaturführung auf die Struktur und Funktionseigenschaften systematisch an breiten Mannigfaltigkeiten zu untersuchen, wurde im Projekt „NanoKoCh“ ein Gradiententemperverfahren entwickelt, mit dem in wirtschaftlicher Weise optimale Temperaturregime bestimmt werden sowie die temperaturinduzierte Variation / Entwicklung der Mikrostruktur verfolgt werden können. Dadurch sollten Synthesewege für die gewünschte Produktstabilität identifiziert und schließlich reproduzierbare thermoelektrische Eigenschaften erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die mikrostrukturelle Entwicklung und die damit einhergehende Veränderung der chemischen Zusammensetzung der LAST-18-Matrixphase der bestimmende Faktor für die Ausbildung der thermoelektrischen Eigenschaften in den Legierungen ist [12]. Konform zu unseren Ergebnissen erbrachte die Studie von Zhou [14] über  $\text{Ag}_{0,8}\text{Pb}_{22,5}\text{SbTe}_{20}$ -Verbindungen, dass verschiedenen Temperzeiten zu verschiedenen Morphologien der nanostrukturellen Auscheidungen in der Matrix in Bezug auf Größe und Verteilung führen (Tempern bei 653 K bis zu 30 Tagen). Dabei wurde eine drastische Abnahme der Wärmeleitfähigkeit beobachtet, die zu hohen ZT-Werten von 1,5 bei 700 K führten. Mit unserem Gradientenexperiment an stöchiometrischem LAST-18 ( $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ) wurde demonstriert, dass auch lang andauerndes Tempern oberhalb 500 °C zu einer recht niedrigen Wärmeleitfähigkeit (0.9 W/mK) führt, womit eine Gütezahl  $ZT = 1,1$  erreicht wurde [12]. Dabei lag die erhaltene elektrische Leitfähigkeit allerdings unterhalb von entsprechenden Literaturwerten [10]; auch der Leistungsfaktor war entsprechend geringer.

Die Maximierung des Leistungsfaktors erfordert die Optimierung der Ladungsträgerkonzentration ( $n$ ), die wiederum durch eine Nichtstöchiometrie in den Ag- und Sb-Anteilen gesteuert werden kann [4, 5]. Weitere Studien variieren gezielt die Konzentration des ternären Systems in der Nähe von LAST-18, wobei sowohl unterschiedliche  $m$  im LAST- $m$  als auch eine gezielte Variation des Ag:Sb-Verhältnisses sowie eine Verstimmung des Me-

tall:Te-Verhältnis untersucht wurden, um die TE Eigenschaften zu optimieren [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Jedoch fehlen in der Literatur bisher klare Ergebnisse zur Korrelation zwischen der Zusammensetzung und den TE-Funktionseigenschaften, da eine solche Korrelation durch die komplexen Entmischungs- und Strukturierungsprozesse des quaternären Ag-Pb-Sb-Te-Systems und ihre sensible Reaktion auf Änderungen der Herstellungsrouten verdeckt wird. Zudem werden keine präzisen elementanalytischen Angaben zur wirklichen Zusammensetzung der funktionell untersuchten Proben angegeben; man beschränkt sich auf die Angabe der Einwaage-Konzentration.

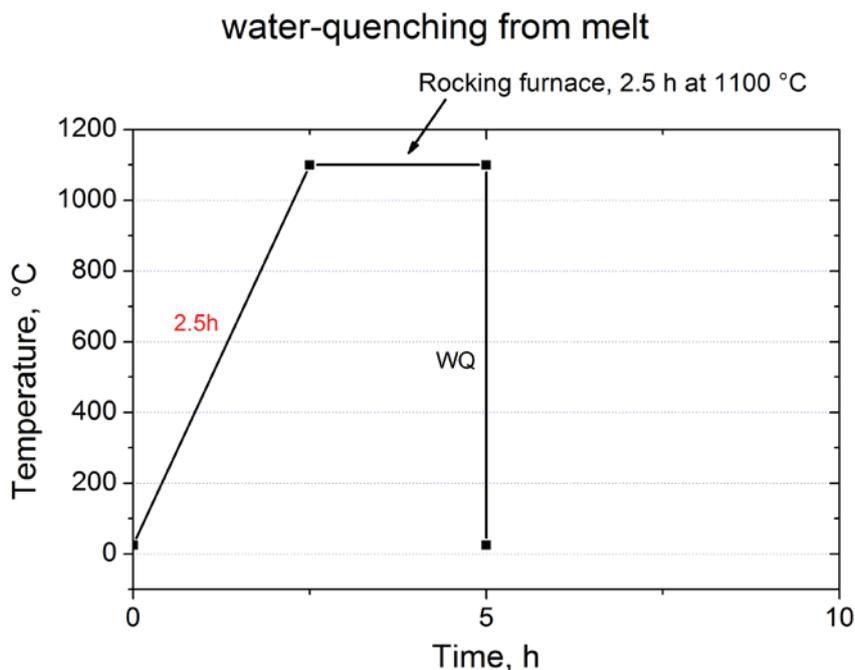
Im „NanoKoCh“-Projekt wurde ein Schwerpunkt der Arbeit darauf gelegt, den Einfluss des Ag:Sb-Verhältnisses auf die elektrischen Eigenschaften zu erfassen. Dies geschah durch systematisches Variieren der Konzentrationen von Ag und Sb im  $\text{Ag}_{1-y}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$ -System. Es zeigt sich, dass mit einer Verstimmung der Ag:Sb-Stöchiometrie die weitgehende Kompensation der gleichstarken Dotierung mit Ag und Sb abgebaut wird und die Ladungsträgerdichte ( $n$ ) erhöht wird. Damit ergibt sich eine unmittelbare Steuergröße für die TE Optimierung; auch ein erhöhter Leistungsfaktor wurde so erhalten. Sb-übersättigte Kompositionen mit einem Ag:Sb-Verhältnis zwischen 0,3 bis 0,4 führen zu erhöhten Werten der Ladungsträgerdichte, wobei bereits nichtlösliche Anteile des zugesetzten Sb als elementares Sb und/oder als Antimontellurid ausfallen, während das verbleibende Sb zur Ladungsträgerdichte und damit zur  $n$ -Leitung beiträgt. Werte bis  $n = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  wurden für die Sb-reiche Verbindung  $\text{Ag}_{0,46}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,533}\text{Te}_{20}$  (Ag:Sb = 0,3) gemessen. Im Projekt wurde vor allem in der Anfangsphase der Untersuchung der Phasenzusammensetzung im Zusammenhang mit einer Variation der Herstellungsbedingungen sowie der Klärung des Ursprungs der Bildung der verschiedenen Fremdphasen breiter Raum gewidmet. Die Entwicklung des Phasenbestandes während der Abkühlung einer LAST-Schmelze wurde ausgehend von den bekannten pseudobinären Diagrammen zwischen den Randkomponenten  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{AgSbTe}_2$  interpretiert.

## **2. Materialherstellung und experimentelle Verfahren**

### **2.1 Syntheserouten und Wärmebehandlung**

Stöchiometrisches  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (LAST-18) wurde durch Schmelzsynthese einer Mischung präzise eingewogener Ausgangsmaterialien hoher Reinheit (99,999%) – vorlegiertes  $\text{PbTe}$  sowie elementares Ag, Sb und zusätzliches Te – hergestellt. Die Materialien wurden in einer evakuierten und versiegelten Quarzampulle in einem Schaukelofen bis auf 1050–1100 °C aufgeheizt und schließlich aufgeschmolzen, s. Abb. 1. Die Schmelze wurde für 1–2 h bzw. alternativ für 24 Stunden geschaukelt (die Notation R-xh bezeichnet ein Schaukeln der Schmelze für x Stunden). Die mikrostrukturelle Analyse hat in einem empirischen Vergleich

gezeigt [21], dass das Schaukeln der Schmelze über 1–2 Stunden ausreichend ist; längere Dauer führt nicht zu einer weiteren Verbesserung der Homogenität des Ingots. Damit reduziert sich für die Herstellung dieses Materials die Prozesszeit und damit die Kosten. Nachfolgend wurde die Schmelze in Wasser oder Öl abgeschreckt, um LAST-18-Ingots zu produzieren (WQ: abgeschreckt in Wasser, OQ: in Öl). Das Abschrecken sollte durch ein sehr rasches Durchlaufen des Zweiphasengebietes die Phasensegregation während des Erstarrens minimieren und die daraus resultierende Bildung von größeren zusammenhängenden Bereichen sekundärer Phasen unterdrücken, die beim kontrollierten langsamen Abkühlen nicht vermieden werden kann [21]. Einschränkend muss angemerkt werden, dass mit dem Abschrecken der Ampulle, in die die Schmelze eingeschlossen ist, keine wirkliche Rascherstarrung der Schmelze erreicht werden kann, da sich zunächst die Ampullenwand sowie wandnahe Bereiche der Schmelze abkühlen bzw. ihre Schmelzwärme freisetzen, bevor innere Bereiche des Ingots erstarren können. Zwar kühlt sich die Außenseite der Ampullenwand in Sekundenbruchteilen ab, wenn die Ampulle in das Bad eintaucht; für die inneren Bereiche des Ingots kann man aber annehmen, dass bis zum Erkalten durchaus mehrere Sekunden vergehen. Die Erstarrungsfront läuft dabei gerichtet von außen nach innen durch den Stab, so dass typische Segregationseffekte erwartet werden können. Zur Verbesserung der Homogenität des Materials wurden verschiedene nicht-isotherme Wärmebehandlungen, bezeichnet



**Abbildung 1: Temperatur-Zeit-Regime zur Herstellung von LAST-Proben durch Abschrecken aus der homogenisierten Schmelze. WQ: Abschrecken der Ampulle im Wasser (water quenching). Diese Prozessführung wird im Text mit R-2,5h-WQ bezeichnet.**

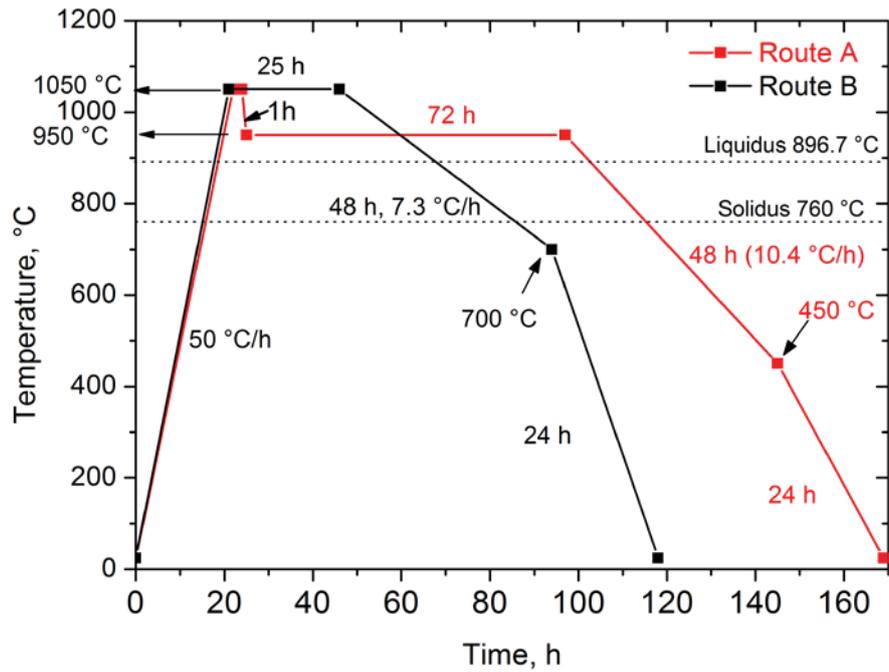


Abbildung 2: Temperatur-Zeit-Regime der Routen A und B. Die liquidus- und solidus-Temperatur von LAST-18 wurden zum Vergleich mit angegeben.

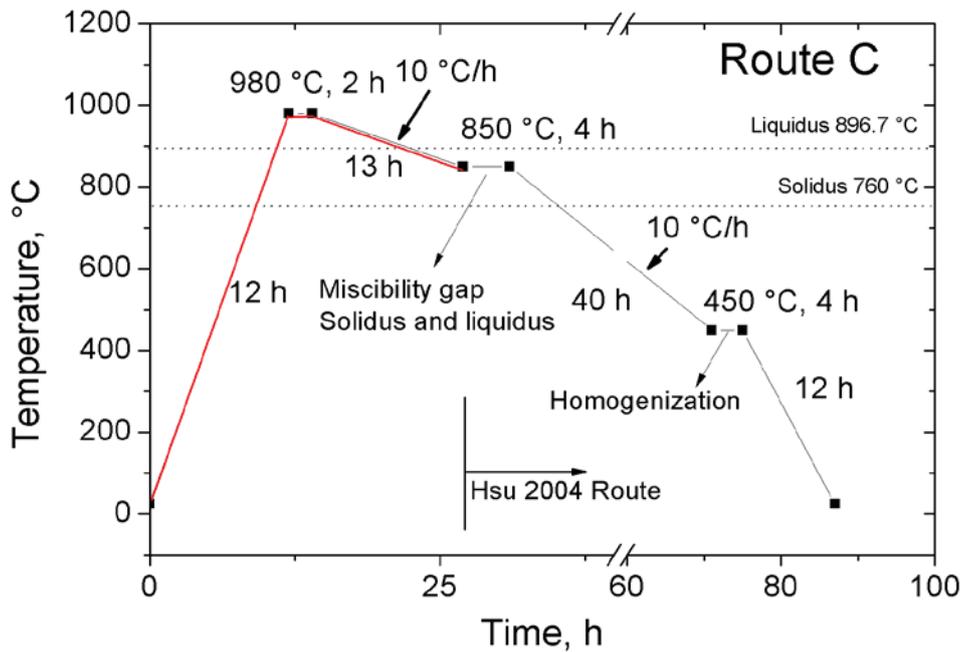
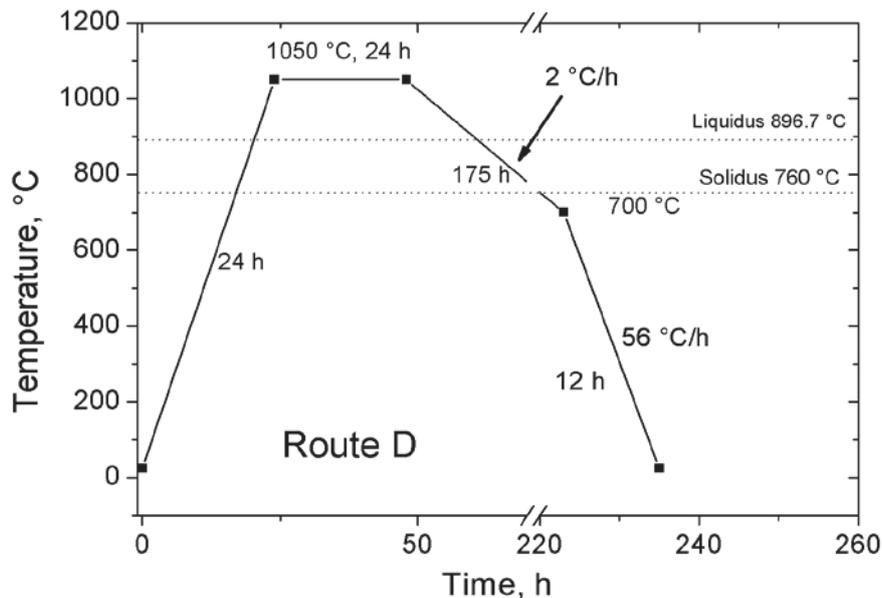


Abbildung 3: Temperatur-Zeit-Regime der Route C. Eine Besonderheit liegt in den kurzen Haltezeiten in der Schmelze und im Zweiphasengebiet.



**Abbildung 4: Temperatur-Zeit-Regime der Route D**

als Routen A, B, C und D (s. Abb. 2, 3 bzw. 4) erprobt, die in verschiedenen Literaturquellen beschrieben wurden [6, 10, 18, 22], in denen über die Beobachtung von selbstorganisierenden Nanostrukturen in LAST berichtet wurde.

Eine isotherme Temperaturbehandlung von LAST-18 wurde im Temperaturbereich von 350–700 °C angeschlossen. Die Materialien wurden dabei in evakuierten und versiegelten Quarzampullen im geschlossenen Ofen getempert. Die Ampullen wurden vor dem Versiegeln mit Argon gefüllt, um das Abdampfen und Kondensieren von flüchtigen Elementen wie Tellur, Antimon und Blei zu hemmen. Die einzelnen mit Material gefüllten Ampullen wurden zum Tempern aus Sicherheitsgründen jeweils in eine größere bzw. verstärkte Ar-gefüllte Ampulle eingeschlossen. Ein Austreten von Dampf der genannten Elemente sollte aus Gründen der Arbeitssicherheit auf jeden Fall verhindert werden.

Eine andere Anordnung basiert darauf, dass die materialgefüllte Ampulle in einer evakuierten mit Ar gefluteten rohrförmigen Quarzkammer gehalten wird, die von einem vertikal beweglichen Rohrofen äußerlich erwärmt wird. Durch eine asymmetrische Positionierung des Ofens kann dabei ein stabiler Temperaturgradient in der Probe eingestellt und langfristig aufrechterhalten werden. Dazu ist allerdings eine gute Wärmeabführung von der Ampulle erforderlich, die ebenfalls ggf. asymmetrisch ausgelegt sein muss.

## 2.2 Pulverherstellung und Kompaktierung

Die mechanischen Eigenschaften des in der Ampulle homogenisierten Schmelzkörpers genügen erfahrungsgemäß den Anforderungen einer erfolgreichen Probenpräparation und

Charakterisierung nicht (Sprödigkeit, Blasen, Lunker, Rissbildung während des Abkühlens). Das abgeschreckte Material wurde deshalb mit einem Mörser aufgemahlen und in einer geeigneten Geometrie mit einer Kurzzeitsinterpresse (Direktsinterpresse – DSP) bei 450 °C und 56 MPa heißgepresst (in Stabform bzw. als stapelbare Zylinder). Material aus diesem und dem vorangegangenen Schritt wurde, nachdem es öl- bzw. wasserabgeschreckt und/oder in einer der Routen A, B, C & D getempert wurde, als Vergleichsproben in die Funktions- und Mikrostruktur-Charakterisierung eingespeist. Die Probenbezeichnungen sind dabei folgendermaßen zu lesen: z. B. Abschrecken ohne weiteres Tempern – R-2,5h-WQ, Abschrecken und Wärmebehandlung nach Route C – R-2,5h-WQ-Route C, zusätzlich gemörsert und pulverkompaktiert – R-2,5h-WQ-Route C-PC, usw.

### **2.3 Potential- & Seebeck-Mikrosonde (PSM) bei Raumtemperatur**

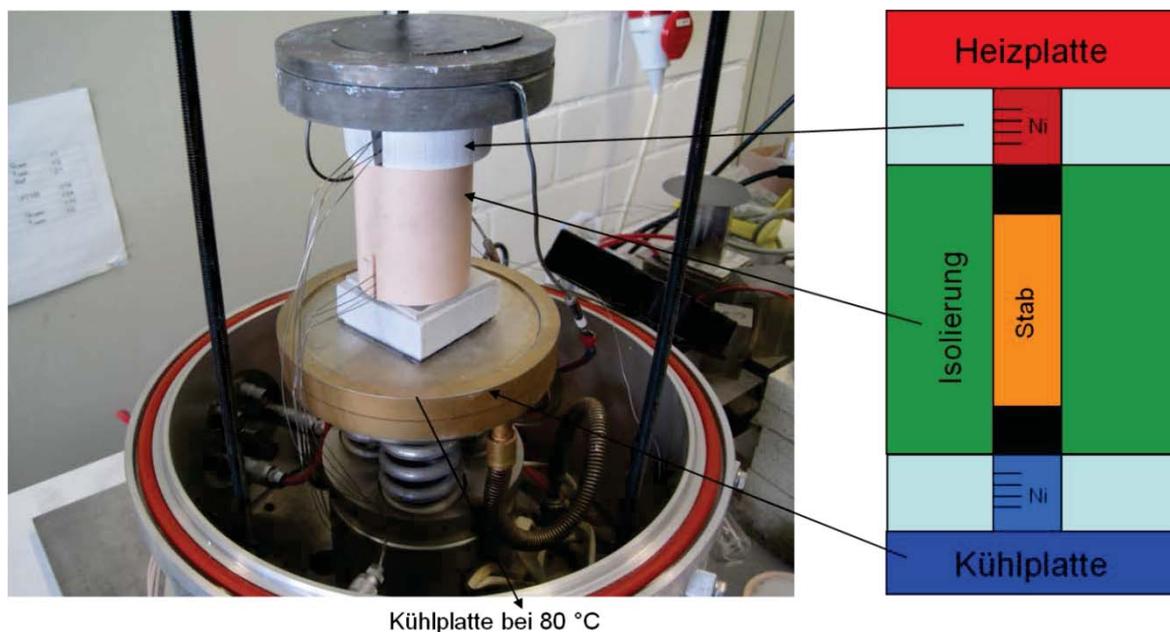
Die lokale Verteilung des Seebeck-Koeffizienten  $S(x,y)$  wurde auf interessierenden Probenoberflächen bei Raumtemperatur mit einer Potential- & Seebeck-Mikrosonde (PSM; DLR-Eigenentwicklung) gemessen. Um Informationen über den Inhomogenitätszustand des Materials, das im oben beschriebenen Syntheseprozess dargestellt wurde, zu erhalten und diese Information auch mit der axialen Position des Stabes, die in der Schrittfolge R-2,5h-WQ-PC für das Gradientenexperiment produziert wurde, in Beziehung zu setzen, wurde die Mantelfläche des Materials / Stabes bei Raumtemperatur mit der PSM gescannt. Mit diesem Vorgehen kann bei schichtenweisem Abtrag einer Volumenprobe oder Zertrennen in Scheiben im Prinzip bei entsprechendem Aufwand auch eine tomographische Auswertung des Inhomogenitätszustandes des Materials realisiert werden.

### **2.4 Gradiententempern**

Das methodische Grundkonzept des Projekts beinhaltete, einen kombinatorischen Ansatz zur Materialentwicklung zu erproben und einzusetzen. Dazu wurde eine Gradientenmethode als ein zentrales Element dieses Ansatzes zur Aufklärung der Bildungsbedingungen förderlicher Nanostrukturen entwickelt und angewendet. Eine stabförmige Probe, die aus dem Versuchsansatz hergestellt wurde, wurde dabei langfristig in einem Temperaturgradienten gehalten. So kann man mit einem einzigen Syntheseansatz und nur einem Ofenprozess simultan eine Vielzahl von definierten benachbarten Versuchsbedingungen realisieren. An den im Gradienten getemperten Stäben kann nachfolgend eine lokale Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten erfolgen, etwa durch das Abtasten schmaler Flächenscans in axialer Richtung entlang der Mantelfläche. Aus einem solchen Scan können Abschnitte mit charakteristischen, besonders guten bzw. typischen Eigenschaften lokalisiert werden. Für stabförmige Proben mit gut ausgebildetem Längsgradienten lassen sich mit entsprechendem mess-

technischem Aufwand repräsentative lokale Werte der Wärmeleitfähigkeit auch in herkömmlicher Weise durch integrale Messungen an einzelnen Scheiben bereitstellen, die quer zur Achse aus dem Stab geschnitten wurden. Diese sind prinzipiell zum Vergleich mit den Mittelwerten der Wärmeleitfähigkeits-Scans der am IWM entwickelten TDTR-Sonde nutzbar.

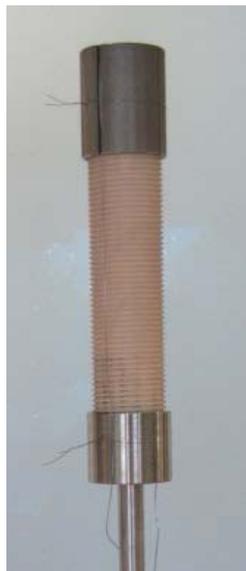
Zum Nachweis des Funktionierens der Gradientenmethodik und zur Bereitstellung von Gradientenproben für die Nachfolgeanalytik wurden die ersten Gradientenbehandlungen in einer vorhandenen Zweiplatten-Apparatur (Abb. 5) durchgeführt, die normalerweise der Charakterisierung von Thermogeneratoren in realitätsnahen Betriebssituationen dient. Ein Stab bestehend aus LAST-18-Material von 40 mm Länge und 15 mm Durchmesser wurde so im Temperaturgradienten getempert. Die Mantelfläche des Stabes war dabei komplett thermisch isoliert, so dass die Wärme den Stab nur in axialer Richtung durchströmen konnte und sich damit ein sehr homogenes, nahezu ideal eindimensionales Temperaturfeld längs der Stabachse ausbildete. Der ganze Versuchsaufbau war in einer geschlossenen Kammer untergebracht, die zunächst evakuiert und mehrfach inert gespült wurde. Danach wurde während der experimentellen Durchführung ein kontinuierlicher Fluss von Argon unter einem Druck von einigen mbar aufrecht erhalten. Der Austritt des Argons aus der Kammer erfolgt direkt über einen Laborabzug (Emissionsschutz).



**Abbildung 5: Versuchsaufbau zum Gradiententempern in der Zwei-Platten-Apparatur**

Aufbauend auf der experimentellen Erfahrung dieser ersten erfolgreichen Gradienten-Temperversuche und zur Bereitstellung von experimenteller Kapazität für folgende Wiederholungen auch unter wechselnden Temperaturbedingungen wurde ein neuer angepasster

Aufbau für das Gradiententempeln entworfen und aufgebaut. Abb. 6 zeigt den neuen Halter, der in einem vertikalen Rohrofen betrieben wird, in Abb. 7 sind Konstruktionsskizzen dargestellt. Das Funktionsprinzip dieses Setups ist ähnlich dem in Abb. 5, allerdings ist die Probe nicht direkt durch Wärmeleitung mit einer Wärmequelle und -senke (metallische Heiz- und Flüssigwärmetauscher-Kühlplatte in Abb. 5) verbunden sondern über Strahlung angekoppelt, was die erreichbaren Temperaturgradienten limitiert. Der Nickel-Block oberhalb der Probe wird durch den vertikal beweglichen Rohrofen erhitzt, während der untere Metallblock die einströmende Wärme über einen Strahlungswärmetauscher durch das Schutzrohr an die Umgebung abführt. Durch geeignete Positionierung des Ofens sowie Wahl der Ofentemperatur kann ein vorgegebener Temperaturgradient entlang des Stabes eingestellt werden. Die aktuelle Temperaturdifferenz zwischen dem wärmeren und kälteren Block wird durch Thermoelemente gemessen, die in den Metallblöcken nahe der Ober- und Unterseite der Gradientenprobe fixiert sind. In diesem neuen Setup können auf diese Weise die gewünschten Temperaturgradienten durch die Position und die voreingestellte Temperatur des Ofens und die Probenlänge wählbar gestaltet werden.



**Abbildung 6: Gekapselter Einsatz für einen vertikalen Rohrofen zur Temperung von TE Halbleiterstäben im Temperaturgradienten.**



**Abbildung 7: Konstruktionsskizzen zur thermisch asymmetrisch gestalteten Probenkapsel der Gradientenapparatur – Außenansicht, Schnittdarstellung, Detail Wärmesenke, Detail Verspannung des Stabes im Keramikrohr**

## 2.5 Thermoelektrische Materialcharakterisierung

Die integralen thermoelektrischen Eigenschaften (Seebeck-Koeffizient, elektrische und thermische Leitfähigkeit) wurden an kristallisierten oder gesinterten und geeignet geometrisch präparierten Proben im Vakuum im Temperaturbereich von 300 K bis 800 K bestimmt. Der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit wurden dazu im Temperaturgradienten bzw. mittels einer Vier-Spitzen-Methode in einem Eigenbau-Testsystem charakterisiert. Die Wärmeleitfähigkeit wurde als Produkt der Materialdichte, der thermischen Diffusivität (gemessen in der Netzsch LFA 427 Laser-Flash-Apparatur) und der spezifischen Wärmekapazität (Netzsch DSC 404 Differenzscanningkalorimeter) bestimmt.

## 2.6 Mikrostrukturcharakterisierung und Elementaranalyse

Die Mikrostruktur der Proben wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) im Rückstreumodus bei 20 kV Beschleunigungsspannung abgebildet. Eine erste Analyse der Zusammensetzung wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, als Analysetool im REM verfügbar) durchgeführt. Die Proben für diese Untersuchungen wurden durch Schleifen mit Standard-Siliziumkarbid-Papier bis zur Körnung 4000 präpariert. Danach wur-

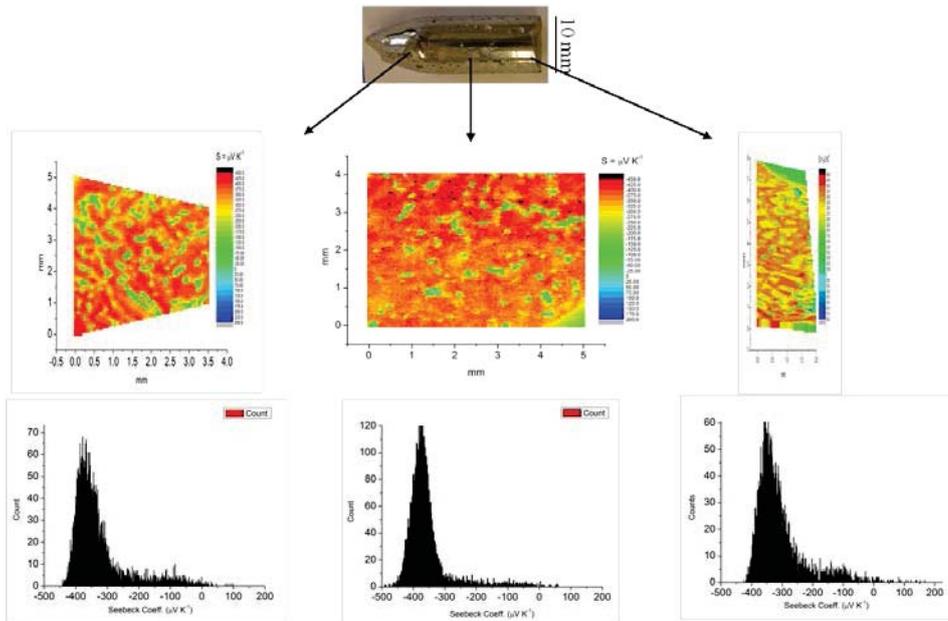
den sie mit 3  $\mu\text{m}$ -Diamantpasten und anschließend mit 0,2  $\mu\text{m}$ -Siliziumdioxid-Suspension (OPS) poliert.

### **3. Wissenschaftliche Ergebnisse und Diskussion**

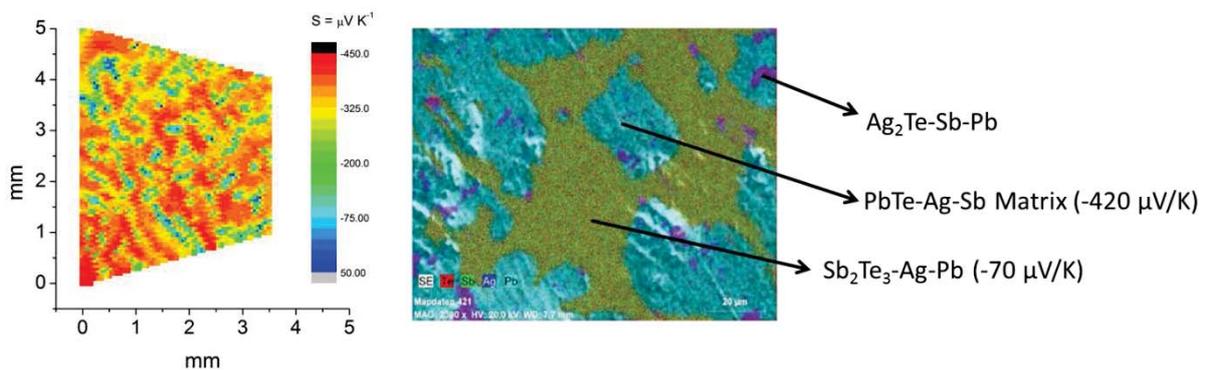
#### **3.1 Phasenanalyse**

Abbildung 8 zeigt PSM-Scans an Probenscheiben, die an verschiedenen Querschnittspositionen aus einem Ingot entnommen wurden, der durch Route A produziert wurde. Die PSM-Scans weisen eine offensichtliche Mehrphasigkeit der Proben aus und zeigen typische Mikrostrukturen, die durch eine Vielzahl von Inhomogenitäten in Gestalt runder und länglicher Ausscheidungen von einigen 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  Größe gekennzeichnet sind, die überall im Ingot, relativ unabhängig von der axialen oder radialen Position, angetroffen werden. Die Verschiedenartigkeit der Peakwerte des Seebeck-Koeffizienten und der Standardabweichungen der Histogramme der PSM-Scans weisen auf einen Makrogradienten in axialer Richtung des Ingots hin, wie er aufgrund von Entmischungsprozessen bei der Erstarrung in einer vertikalen stationären Ampulle im Ofen erwartet werden kann (Route A & B). Die PSM-Topographie der Proben steht im Einklang mit dem EDX-Mapping in Abb. 9; prinzipiell können damit auch charakteristische Werte des Seebeck-Koeffizienten mit der Phaseninformation korreliert werden. Abb. 9 zeigt ein kombiniertes EDX-Mapping für die elementaren Bestandteile von LAST, Ag, Sb, Te und Pb. Auffällig sind unter anderem kleine, violett abgebildete Te- und Ag-reiche Ausscheidungen sowie ausgedehnte Pb-reiche Phasenbereiche. Auf Basis der EDX-Analyse wurden diese Phasen als  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (mit geringen Anteilen an Ag und Pb) und  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (mit Anteilen von Pb und Sb) als Ausscheidungen in der Matrix-Phase PbTe-Ag-Sb identifiziert. Die entsprechenden Seebeck-Koeffizienten der Phasen, die anhand der Korrelation von der PSM- und EDX-Scan zugeordnet werden können, betragen ca.  $-420 \mu\text{V/K}$  und  $-70 \mu\text{V/K}$  für die Matrixphase bzw.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Phase.

In den REM-Abbildungen und PSM-Scans zu beiden Routen wurden ähnliche mehrphasige mikrostrukturelle Morphologien beobachtet. Auf Basis der EDX-Analyse wurden neben der Matrix, deren Zusammensetzung der LAST-18-Stöchiometrie nahe kommt, etwa zwanzig weitere unterschiedlich zusammengesetzte Sekundärphasen mit teilweise sehr kleinem Volumenanteil identifiziert. Dabei wurden nicht alle Phasen in jeder Probe angetroffen.



**Abbildung 8:** PSM-Scans an Querschnitts-Scheiben aus einem Ingot, der nach Route A produziert wurde.



**Abbildung 9:** PSM-Scan und EDX-Mapping. Eine korrelierte Betrachtung gestattet die Zuordnung charakteristischer Seebeck-Werte zu homogen erscheinenden Phasen- bzw. Konzentrationsbereichen (Route A, erster Scan in Abb. 8)

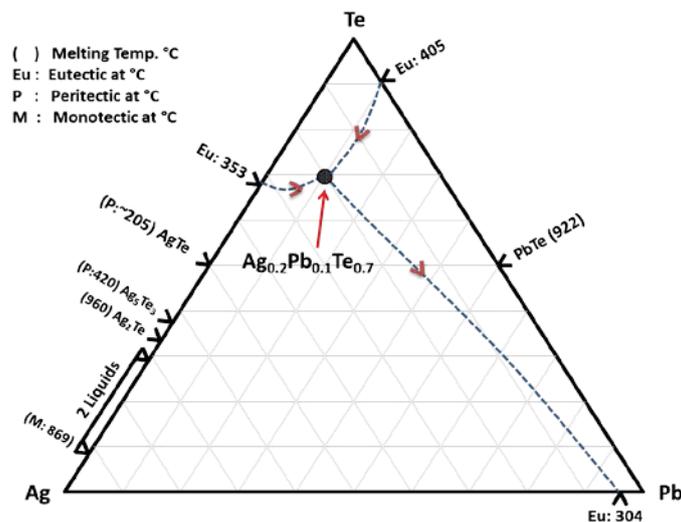
Die Ergebnisse sowie eine Zuordnung häufig angetroffener lokaler Konzentrationen zu den Routen A und B sind in Tabelle 1 dargestellt. Soweit als möglich wurde in der Tabelle eine Zuordnung der gefundenen Phasen zu Verbindungen vorgenommen, die aus den binären Phasendiagrammen der elementaren Bestandteile von LAST bekannt sind [23]. So findet man die Zusammensetzung der Phase 1 im Bereich des  $\gamma$ -SbTe im binären Sb-Te Phasendiagramm mit geringen Mengen an gelösten Ag (5,5 at.%) und Pb (6 at.%).

Aus den Liquidusprojektionen und eutektischen Strukturen an den Grenzen des ternären Ag-Pb-Te Phasendiagramms, siehe Abbildung 10, kann man die Zusammensetzung der zweiten Phase als Gleichgewichtszusammensetzung am ternären eutektischen Punkt

auf der Tellur-reichen Seite des Ag-Pb-Te-Diagramms interpretieren. Diese Phase enthält auch sehr kleine Mengen an gelöstem Antimon (Sb 1,56 at.%).

**Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener beobachteter Ausscheidungen aus Proben, die über Routen A und B hergestellt wurden. Die Bezeichnung als „Phase“ ist nicht in allen Fällen exakt (Bsp. No. 2 – Eutektikum), z. T. wurden abgegrenzte Ausscheidungen mit mikrohomogener Zusammensetzung darunter kategorisiert, die erst bei höherer Auflösung als nochmals zweiphasig substrukturiert erkannt wurden.**

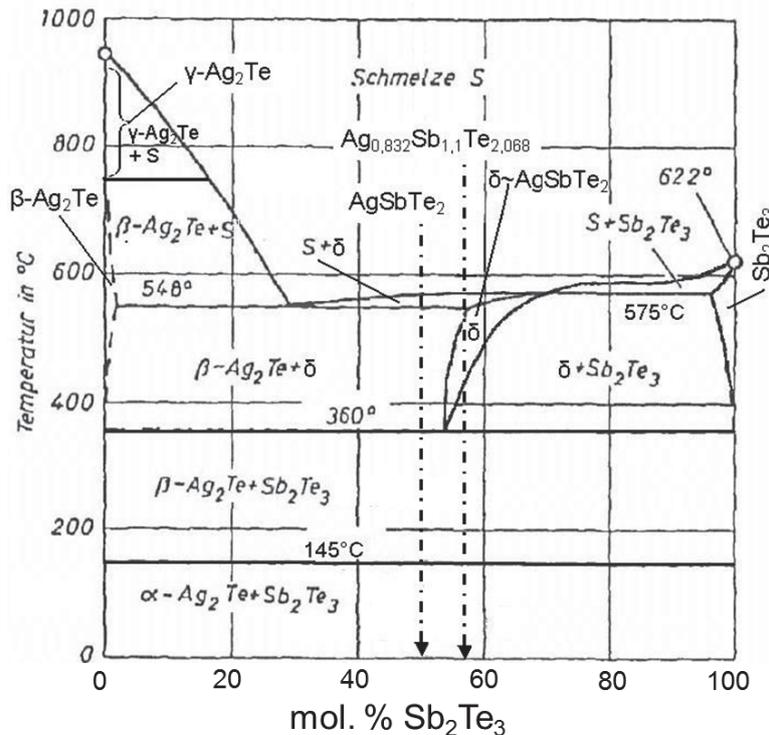
Bezeichnung	Ag at.%	Sb at.%	Te at.%	Pb at.%	Route A	Route B	Hauptbestandteile
Matrix	3,05	4,03	50,81	42,12	x	x	LAST- <i>m</i> mit $m < 18$ ; Sb-angereichert
Sek. Phase 1	5,54	33,5	54,9	6,06	x	x	$\gamma$ -SbTe
Sek. Phase 2	20,14	1,56	69,02	9,28	x	x	Eutektikum im ternären Phasendiagr. Ag-Pb-Te
Sek. Phase 3	0,54	1,58	97,46	0,42	x	x	Te
Sek. Phase 4	60,83	0,93	37,93	0,30		x	$\alpha/\beta$ -Ag <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>
Sek. Phase 5	14,15	18,74	61,81	5,29		x	(Ag <sub>2</sub> Te) <sub>0,424</sub> (Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0,576</sub> + PbTe + Te
Sek. Phase 8	17,70	22,47	49,80	10,03	x		(Ag <sub>2</sub> Te) <sub>0,45</sub> (Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0,55</sub> + PbTe + Pb



**Abbildung 10: Ternäres Phasendiagramm Ag – Pb – Te mit schematischer Angabe plausibler Verläufe eutektischer Linien und ihrer Neigung sowie der Lage eines vermuteten ternären Eutektikums, als dessen Zusammensetzung die gefundene Sekundär-„Phase 2“ angenommen wird.**

Die Anwesenheit von Tellur-Ausscheidungen (Phase 3, Tabelle 1) in der Nachbarschaft von Ag- und Sb- reichen Phasen gibt einen Hinweis auf den Verlauf des Erstarrungspfad, der sich in Richtung der bei niedrigen Temperaturen liegenden eutektischen Punkte der binären Phasendiagramme Ag<sub>2</sub>Te – Te bzw. Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – Te bewegt [1], wobei als Produkt der Entmischungsvorgänge als Ergebnis niedrigerstarrender Restschmelze (wahrscheinlich

unterhalb 350 °C) auch Te-reiche (eutektische) bzw. Te-Ausscheidungen (möglicherweise als Zerfallsprodukt des Eutektikums) auftreten können. Die Zusammensetzung der Phase 4 liegt stöchiometrisch nahe  $\alpha\text{-Ag}_5\text{Te}_3$ .



**Abbildung 11: Quasibinäres Zustandsdiagramm  $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  nach [24, 25].**

Abbildung 11 zeigt das quasibinäre Gleichgewichtsphasendiagramm  $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Bemerkenswert ist, dass die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{AgSbTe}_2$  thermodynamisch nicht stabil existiert; sie zerfällt in  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und  $\delta\text{-AgSbTe}_2$ , wobei letztere Phase bei 360 °C in einer eutektoiden Reaktion weiter in  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zerfällt. Einphasiges  $\delta\text{-AgSbTe}_2$ , das gegenüber der nominellen Stöchiometrie wesentlich antimonreicher vorliegt (von 26,5 bis 32,1 at.% Antimonanteil, d. h. ca. 54% bis 70 mol.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) kann bei der Abkühlung von hohen Temperaturen mit geeigneten Abkühlraten beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass es bei der Abkühlung zur Ausscheidung von Sb aus der  $\delta\text{-AgSbTe}_2$ -Phase kommt, das sich entweder elementar oder als Telluride ausscheidet. Die Form des Existenzgebiets zeigt, dass die Antimonlöslichkeit in der  $\delta\text{-AgSbTe}_2$ -Phase mit steigender Temperatur zunimmt; die Löslichkeit von Sb in  $\delta\text{-AgSbTe}_2$  ist retrograd.

Die Mischung der  $\delta\text{-AgSbTe}_2$ -Phase mit  $\text{PbTe}$  führt jeweils zu einem Mischkristall (Phasen 5 und 8, Tab. 1), der die Stöchiometrieabweichung der  $\delta$ -Phase hinsichtlich des Ag:Sb-Verhältnisses reproduziert. An anderer Stelle wurde durch theoretische Berechnungen gezeigt, dass die Löslichkeit von  $\text{PbTe}$  in  $\delta\text{-AgSbTe}_2$  bis zu 10 mol.% erreichen kann,



und die statistische Unordnung des Gitters angenommen, die verschiedene Punktdefekte wie Zwischengitteratome und Substitutionsstörstellen beim Abschrecken erzeugen, sowie metastabile sekundäre Phasen, die von der Temperaturhistorie abhängen und in deren unmittelbarer Nachbarschaft die Bandstruktur des Materials verändert werden kann [27, 28, 29, 30, 31].

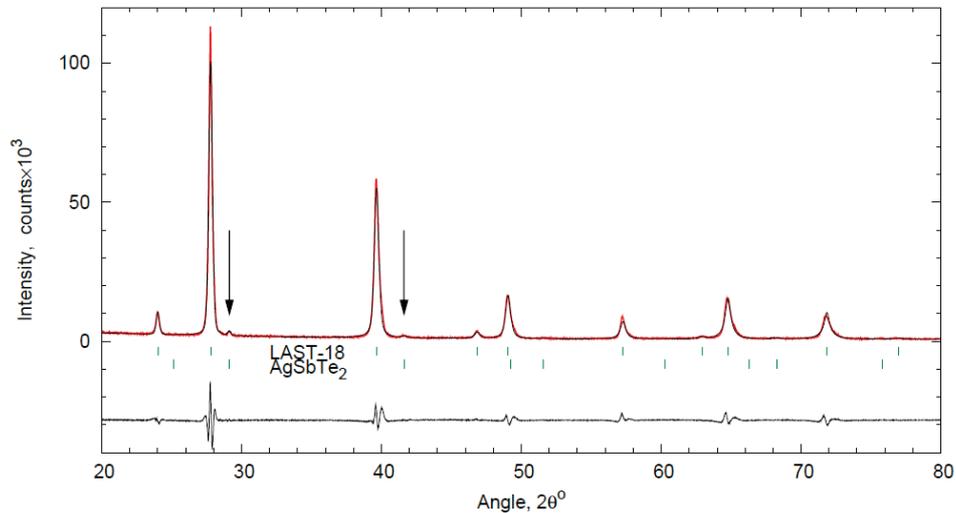


Abbildung 13: XRD-Messung des abgeschreckten Ingots (R-2h-WQ). Die Pfeile markieren Beugungspeaks einer sekundären AgSbTe<sub>2</sub>-reichen Phase, während die Haupt-Peaks zur LAST-18-Phase gehören [12].

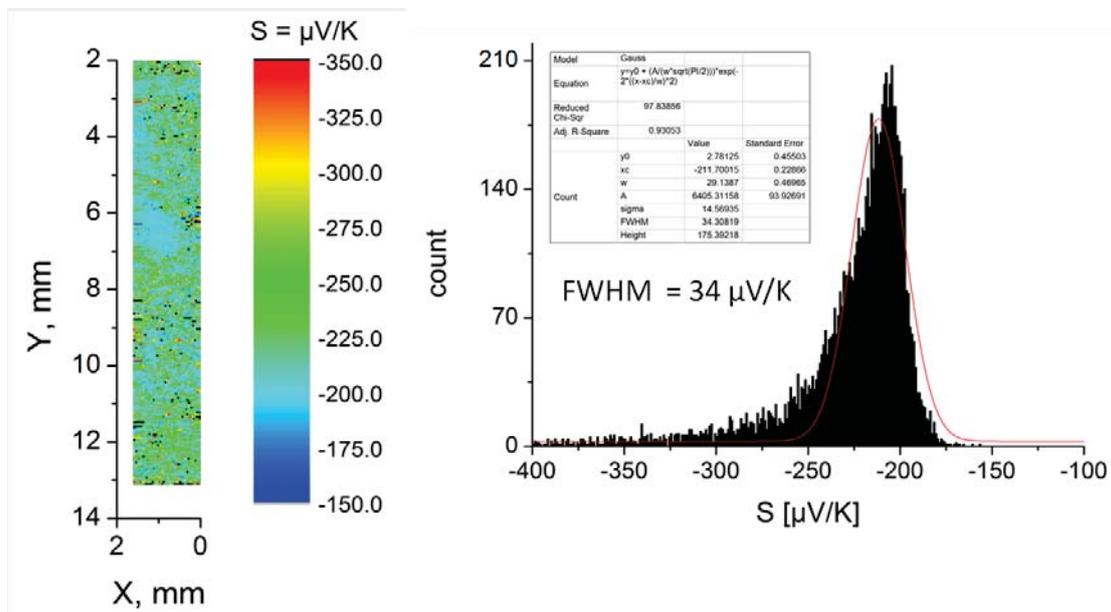


Abbildung 14: PSM-Scan des abgeschreckten Ingot-Materials (R-1h-WQ) mit gegenüber den Routen A und B verbesserter TE Homogenität.

Die Diffusionskoeffizienten (temperaturunabhängiger Vorfaktor) von Pb und Te im PbTe-Gitter betragen  $D_0^{Pb} = 2,9 \times 10^{-5}$  bzw.  $D_0^{Te} = 2,7 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>sec, so dass die Diffusion von Pb-Atomen statistisch etwa zehnmal stärker ist als die des Te. Entsprechend folgt, dass Pb-Atome viel leichter als Te ihre ursprünglichen Gitterpositionen verlassen können, was in Frenkel-Fehlordnung oder Frenkel-Paaren resultiert [32, 33, 34]. Die Diffusion von Ag und Sb

im  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ag}_x\text{Sb}_y\text{Te}$ -Gitter erfolgt vermittelt durch die Bildung von Pb-Zwischengitteratomen und Pb-Leerstellen im Gitter [33, 35]. Aus theoretischen Berechnungen (Monte-Carlo-Simulation) haben Barabash et al [36] die Bildung von Sb-Antistruktur-Defekten in Gegenwart von Pb im  $\text{AgSbTe}_2$ -Kationenuntergitter gefolgert, wodurch die Löslichkeit von Pb in  $\text{AgSbTe}_2$  auf bis zu 8 mol% zunimmt. Solche Punktdefekte würden die Bandstruktur des Materials in Abhängigkeit von den Temperaturverhältnissen und der thermischen Historie der Probe ändern [29], so dass die TE Eigenschaften nicht reproduzierbar erscheinen, auch wenn die Proben dieselbe nominale Zusammensetzungen besitzen und durch nahezu die gleiche Syntheseroute produziert wurden. Aus diesem Grund wurden (isotherme oder nicht-isotherme) Langzeit-Wärmebehandlungen mit den abgeschreckten Ingots durchlaufen, um die Materialeigenschaften durch Einstellung einer Gleichgewichts-Fehlorderungsstruktur zu stabilisieren. Dazu wurden basierend auf verschiedenen Literaturquellen veränderte Routen der Temperaturführung beim Abkühlen (Routen C und D) zum Vergleich mit den zunächst erprobten Routen A bzw. B eingeführt.

**Tabelle 2: Zusammenfassung der PSM-Scans an LAST-Proben aus verschiedenen Herstellungsrouten und Ausgangszusammensetzungen.**

Syntheseroute	Zusammensetzung	Peakposition im Histogramm, $\mu\text{V}/\text{K}$	Standardabweichung, $\mu\text{V}/\text{K}$	Gestalt der Verteilung
Route A	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-454	$\pm 76$	asymmetrisch
Route B	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-376	$\pm 54$	asymmetrisch
R-1h-WQ	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-209	$\pm 29$	asymmetrisch
R-2,5h-WQ-Route C	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-255	$\pm 9,5$	symmetrisch
R-2,5h-WQ-505 °C-2,5d-pulv-Route C	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	-259	$\pm 7,5$	symmetrisch
R-2,5h-WQ-Route C	$\text{Ag}_{0,53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{20}$	-204	$\pm 11$	symmetrisch
R-2,5h-WQ-Route D	$\text{Ag}_{0,53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{20}$	-205 & -175	$\pm 29$ & $\pm 16$	Verteilung mit zwei Peaks

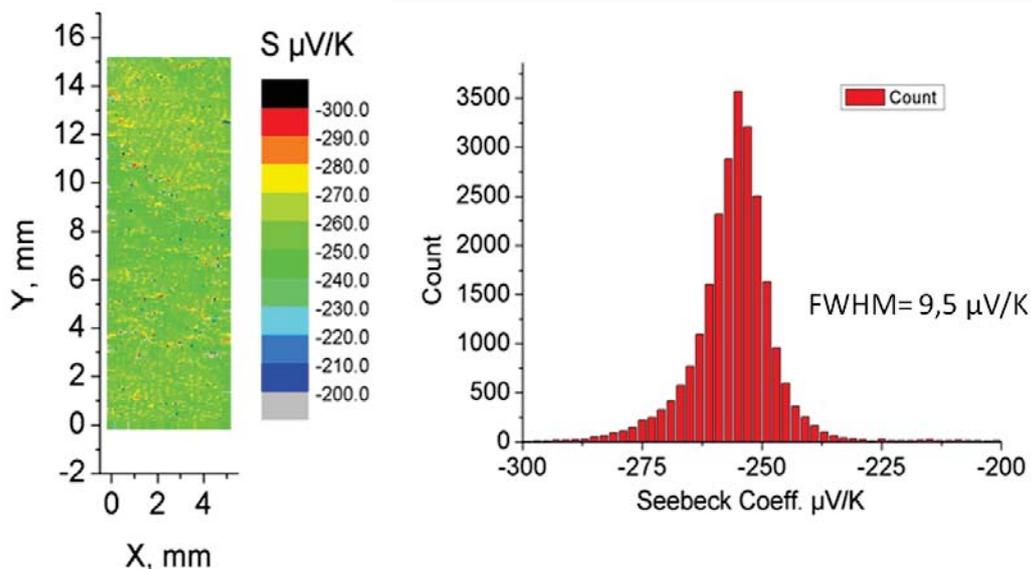
Ein primäres Kriterium für die Bewertung des Syntheseweges ist die erreichte Homogenität des Materials. Dazu wurden als summarische quantitative Daten neben den PeakSeebeck-Werten der Histogramme zu den PSM-Scans deren Standardabweichungen bei unterschiedlichen Materialien und Syntheserouten verglichen. Sie sind in

**Tabelle 2 zusammengefasst. Abbildung 14, Abbildung 15 und die Ergebnisse in**

Tabelle 2 lassen erkennen, dass die Zusammensetzungen  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  und  $\text{Ag}_{0,53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{20}$ , die mit der Route R-2,5 h-WQ-Route C produziert wurden, mit Mittelwerten von -255  $\mu\text{V}/\text{K}$  bzw. -204  $\mu\text{V}/\text{K}$  bei einer Standardabweichung von nur 9,5  $\mu\text{V}/\text{K}$  bzw. 11  $\mu\text{V}/\text{K}$  sehr gute Homogenität erreichen. Die Homogenität dieser Materialien ist weitaus besser als diejenige des lediglich abgeschreckten Materials (R-1h-WQ, s. Abbildung 14) sowie

des LAST-18, das mit den ersten Syntheserouten A bzw. B produziert wurde. Die Homogenität konnte durch Einführung eines verlängerten Temperschritts (2,5 Tage bei 505 °C) nach dem Abschrecken, bevor das gemahlene Material für die Weiterbehandlung in der Ampulle eingeschmolzen wurde, weiter verbessert werden. Diese ergänzte Prozessroute wird als R-2,5h-WQ-505°C-2,5d-pulv-Route C bezeichnet. Das Material zeigt im Seebeck-Scan sehr gute Homogenität mit einem Mittelwert bei  $-259 \mu\text{V/K}$  und einer Standardabweichung von nur  $7,5 \mu\text{V/K}$  (Abbildung 16 und

Tabelle 2). Diese Ergebnisse demonstrieren, dass mit der entwickelten Schmelzsynthese sehr gut homogenisierte stöchiometrische LAST-18-Verbindungen hergestellt werden können. Dieses Ergebnis hat für die weiteren Arbeiten sowie die Interpretation der Funktionseigenschaften besondere Bedeutung als Referenzmaterial. Die Beobachtung, dass sich eine Homogenisierung durch Festkörperdiffusion nachweislich auf die Homogenität des Produktes nach einem zwischenzeitlichen erneuten Aufschmelzen und Wiedererstarren auswirkt, führt zu dem Schluss, dass Nahordnungseigenschaften wie die Konfiguration der Nachbarschaftsbeziehung zwischen Metall- und Te-Atomen im Schmelzzustand nicht gelöscht werden. Man muss davon ausgehen, dass molekulare Assoziate oder sogar größere Kristallcluster in der Schmelze erhalten bleiben und die Vorgänge bei der Erstarrung und Entmischung wesentlich mitbestimmen.



**Abbildung 15: PSM-Scan einer Probe, die nach der R-2,5h-WQ-Route C prozessiert wurde.**

Abbildung 13 zeigt ein Röntgendiffraktogramm, auf dem als Hauptbeugungsmuster die Peaks der LAST-18-Verbindung enthalten sind. Die markierten kleinen Peaks stimmten am besten mit einem  $\text{AgSbTe}_2$ -Fit überein, wurden aber von Sootsmann et al [11] einer PbTe-armen Phase zugeschrieben. Leider können alle anderen sekundären Phasen aus Tabelle 2 nicht unabhängig im Röntgenbeugungsbild unterschieden werden, zum einen we-

gen deren ähnlicher Kristallstruktur aber auch wegen ihres sehr geringen Volumenanteils, so dass ihre geringen Intensitäten nicht durch Röntgenbeugung aufgelöst bzw. vom LAST-18-Muster abgetrennt werden können.

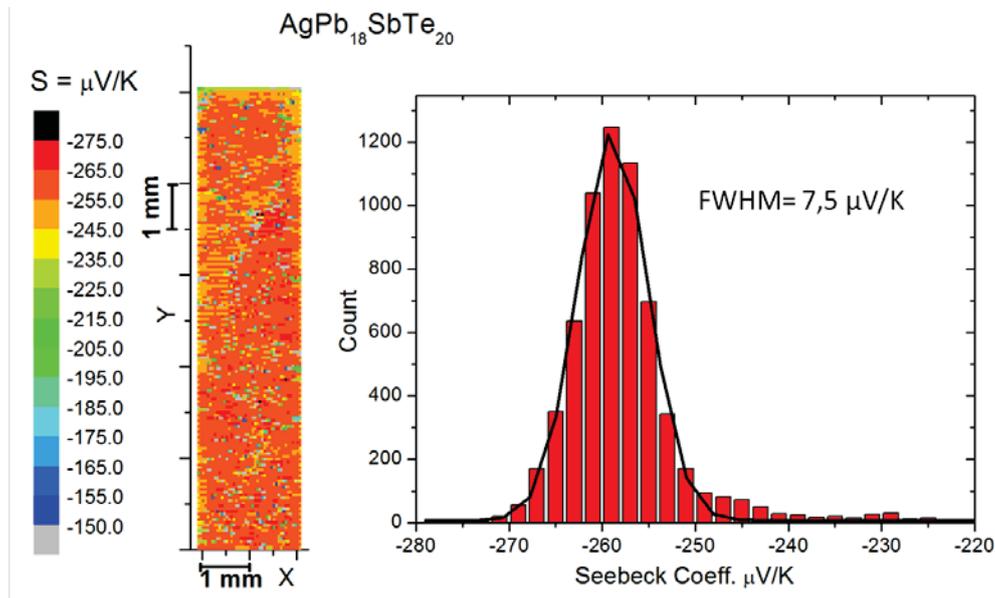


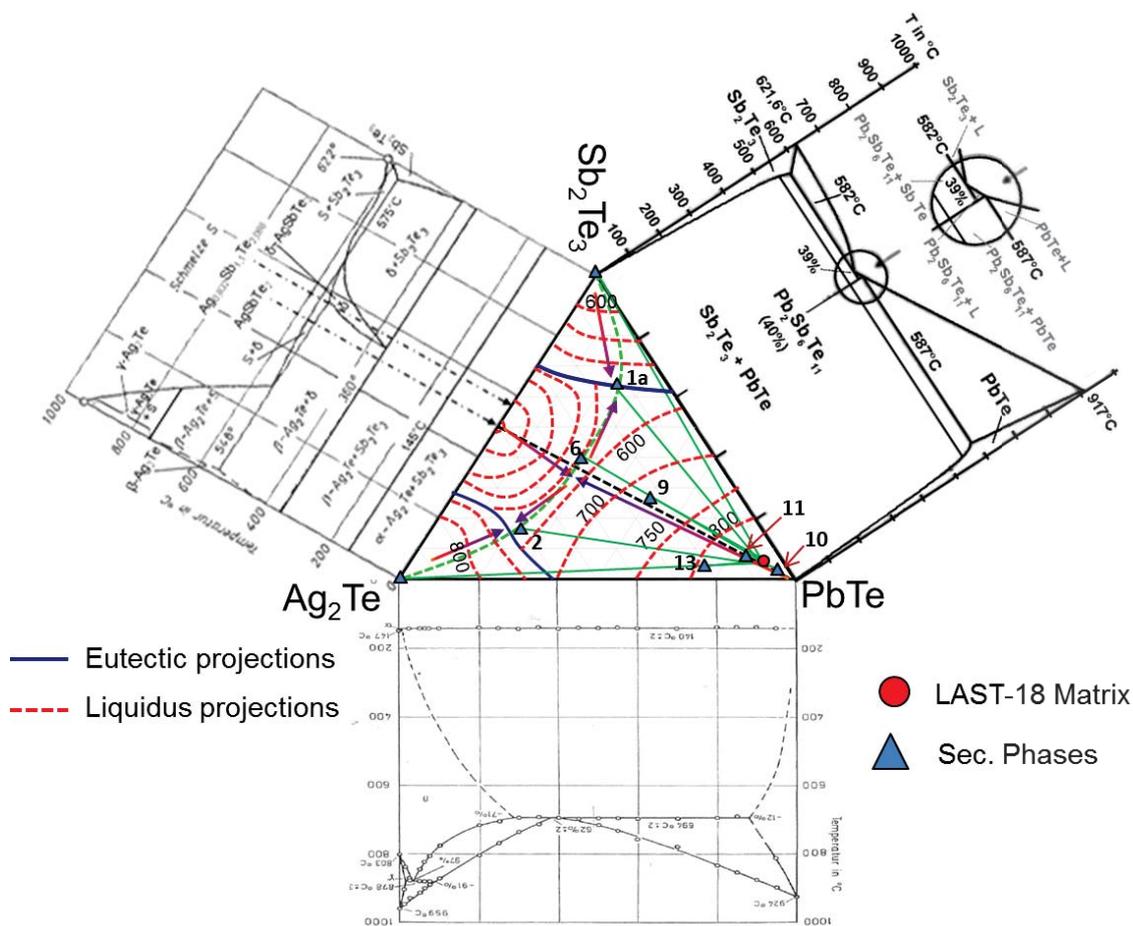
Abbildung 16: Flächenscan des Seebeck-Koeffizienten mit Histogramm des LAST-18 Materials, das durch die Prozessroute R-2,5h-WQ-505°C-2,5d-pulv-Route C hergestellt wurde

Tabelle 3: Übersicht beobachteter Sekundärphasen aus verschiedenen Prozessrouten mit Abschreck-Schritt in quasi-ternärer Notation (soweit in diesem Schnitt gelegen)

	at. %	Quasi-ternäre Notation
AgPb <sub>18</sub> SbTe <sub>20</sub> (LAST-18)	Ag <sub>2,5</sub> Pb <sub>45</sub> Sb <sub>2,5</sub> Te <sub>50</sub>	(PbTe) <sub>0,9</sub> (AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>0,05</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>0,05</sub>
Phase 1a	Ag <sub>6,2</sub> Sb <sub>31,9</sub> Te <sub>56,2</sub> Pb <sub>5,7</sub>	(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>14,16</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>72,83</sub> (PbTe) <sub>13,01</sub>
Phase 1b	Ag <sub>7,2</sub> Sb <sub>26,4</sub> Te <sub>55,9</sub> Pb <sub>10,6</sub>	(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>16,29</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>59,73</sub> (PbTe) <sub>23,98</sub>
Phase 6	Ag <sub>18,2</sub> Sb <sub>22,7</sub> Te <sub>49,9</sub> Pb <sub>9,1</sub>	(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>36,40</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>45,40</sub> (PbTe) <sub>18,20</sub>
Phase 9	Ag <sub>13,7</sub> Sb <sub>18,5</sub> Te <sub>50,7</sub> Pb <sub>17,1</sub>	(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>27,79</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>37,53</sub> (PbTe) <sub>34,69</sub>
Phase 10	Ag <sub>0,70</sub> Sb <sub>1,30</sub> Te <sub>47,80</sub> Pb <sub>50,20</sub>	(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>1,34</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>2,49</sub> (PbTe) <sub>96,17</sub>
Phase 11	Ag <sub>5,70</sub> Sb <sub>7,30</sub> Te <sub>51,10</sub> Pb <sub>35,90</sub>	(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>11,66</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>14,93</sub> (PbTe) <sub>73,42</sub>
Phase 13	Ag <sub>17,50</sub> Sb <sub>1,60</sub> Te <sub>46,0</sub> Pb <sub>34,90</sub>	(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>32,41</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>2,96</sub> (PbTe) <sub>64,63</sub>
Te-reiche Phasen:		
Phase 2a		(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>28,32</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>6,94</sub> Te <sub>64,74</sub>
Phase 2b		(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>26,24</sub> (PbTe) <sub>12,09</sub> Te <sub>61,67</sub>
Phase 5		(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>25,07</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>32,57</sub> Te <sub>42,36</sub>
Phase 7		(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>8,30</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>10,47</sub> Te <sub>81,24</sub>
Phase 17		(AgTe <sub>0,5</sub> ) <sub>50,97</sub> (SbTe <sub>1,5</sub> ) <sub>5,26</sub> Te <sub>43,77</sub>

Tabelle 3 listet die Zusammensetzungen der wiederholt in verschiedenen Proben, die auf unterschiedlichen Synthesewegen mit Abschreckschritt hergestellt wurden, gefundenen

Ausscheidungen. Die primäre Zielphase LAST-18 (Steinsalz-Kristallstruktur) ist nominell aus 95 mol% (2 PbTe), 2,5 mol%  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und 2,5 mol%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zusammengesetzt. Zusätzlich sind auch die am häufigsten gefundenen sekundären Phasen bzw. Ausscheidungszusammensetzungen im quasiternären Diagramm, das zwischen den drei quasibinären Randdiagrammen der binären Telluride [24, 25, 37, 38] aufgespannt wird, eingetragen (Abbildung 17). Die grünen Linien in Abbildung 17 zeigen die sekundären Phasen in Koexistenz mit der LAST-18-Zusammensetzung. Der von der LAST-18-Position ausgehende Pfeil deutet an, dass zu Beginn des Erstarrens PbTe-reiche Anteile ausgeschieden werden, wodurch die Schmelze an Blei verarmt und ihre Konzentration entlang der Liquiduskurve von der PbTe-reichen zur PbTe-armen Seite des Diagramms wandert (vgl. auch Abbildung 12), ggf. bis ein Temperatur-Minimum der Liquiduslinie oder eine Löslichkeitsgrenze erreicht ist.



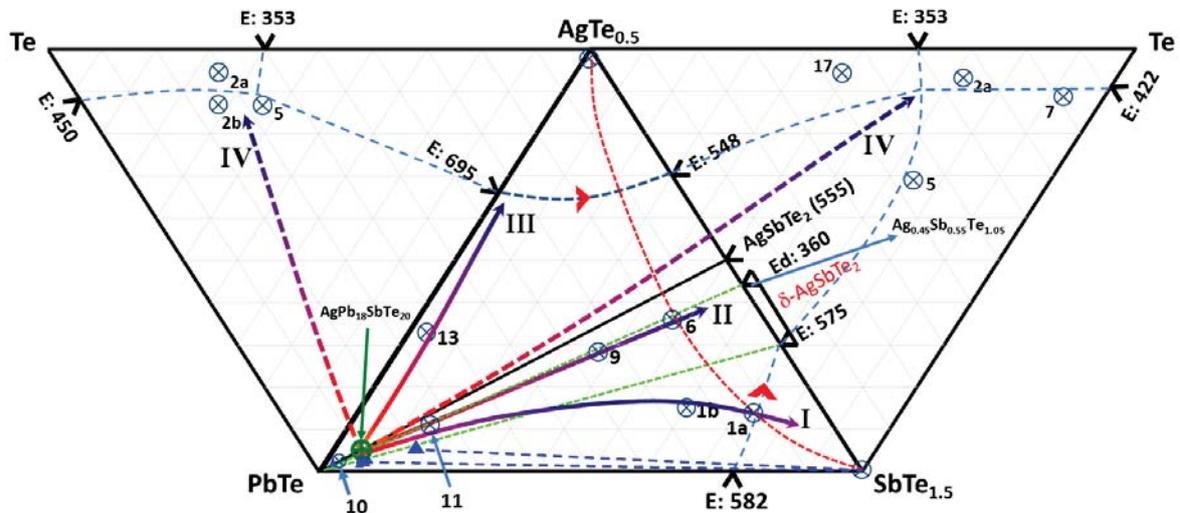
**Abbildung 17: Schematischer Entwurf zum quasi-ternären Phasendiagramm  $\text{PbTe} - \text{Ag}_2\text{Te} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit Angabe wahrscheinlicher Verläufe der Isothermen in den liquidus-Flächen und eutektischer Linien.**

Laut dem quasibinären System  $\text{PbTe} - \text{AgSbTe}_2$  (Abb. 12) fällt die solidus-Linie mindestens bis zu einem Restanteil von  $<10$  mol% PbTe. Es wird jedoch eine recht häufig auftretende Sekundärphase (Phase 6) bereits bei ca. 25 mol% PbTe beobachtet, die im Rah-

men des Phasendiagramms (Abb. 12) infolge des Erreichens der Löslichkeitsgrenze des LAST-Mischkristalls erklärbar ist. Später (s.u.) wird erläutert, dass sich eine sehr ähnliche Konzentration infolge der Mischungslücke im quasibinären System  $\text{PbTe} - \delta\text{-AgSbTe}_2$  bildet. Entsprechend muss gefolgert werden, dass das Existenzgebiet des LAST-Mischkristalls jenseits der Mischungslücke nur sehr schmal ist, möglicherweise eine „geneigte Strichphase“ (Strichphase mit temperaturabhängiger Gleichgewichtszusammensetzung) bildet.

Wir vermuten, dass die nach oben konvexe Form der liquidus-Fläche im Zusammenwirken mit lokalen Konzentrationsfluktuationen die Ursache dafür bildet, dass sich die Schmelze beim Abkühlen lokal auch weit abseits der nominellen LAST-Linie, sowohl zur Sb- als auch Ag-reichen Seite bewegt. Bei rascher Abkühlung wird die nivellierende Wirkung der konvektiven und diffusiven Durchmischung unterdrückt, so dass entmischte Restschmelze in eutektische Taschen mit relativ hohem Verhältnis  $\text{Sb:Pb}$  (Phase 1) bzw.  $\text{Ag:Pb}$  (Phase 2) läuft. Auch die beobachtete lokale Te-Anreicherung ist in diesem Zusammenhang erklärbar: in Bereichen mit Ag-Anreicherung wird bevorzugt das stabile  $\text{Ag}_2\text{Te}$  gebildet; die Te-Bilanz erfordert dann eine Te-Anreicherung in der Restschmelze, die in niedrig gelegene Eutektika läuft. In analoger Weise erzwingt die Te-Bilanz auf dem Sb-reichen Zweig der Entmischung die Ausscheidung von elementarem Sb in Nachbarschaft zu Phase 1.

Die Position der quasiternären Eutektika ist aus der Lage der Eutektika der Randdiagramme  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{PbTe}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{PbTe}$  plausibel, die sich vermutlich mit fallender Temperatur ins Innere des ternären Feldes fortsetzen; jedenfalls werden keine Ausscheidungen der binären Eutektika in den Proben gefunden. Die Phasen 1 und 2 werden entsprechend als die zuletzt erstarrende Restphasen verstanden, wobei vermutet werden kann, dass Phase 2 die niedrigste eutektische Temperatur aufweist. Vor allem dort lagert sich ein verbliebener Te-Überschuss der Restschmelze ab. Die Bildung der stabilen Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Te}$  bzw. benachbarter Stöchiometrien aus der Schmelze, die im Mittel ein Metall-Te-Verhältnis von 1:1 aufweist, geht notwendigerweise mit einer Te-Übersättigung einher, die zur Absenkung der eutektischen Temperatur beiträgt. Phase 2 bewegt sich damit außerhalb des bisher diskutierten quasiternären Phasendiagramms der Telluride. Ihre Lage wird graphisch im quasiternären System  $\text{PbTe} - \text{AgTe}_{0.5} - \text{Te}$  veranschaulicht (Abbildung 18). Ihre enge Nachbarschaft zum binären Eutektikum auf der Te-reichen Seite des Systems  $\text{Ag} - \text{Te}$  bei  $353\text{ °C}$  lässt annehmen, dass die eutektische Temperatur von Phase 2 noch unterhalb jener liegt. Dies steht im Einklang mit einer Studie aus jüngster Vergangenheit [39], in der eine Pb-arme eutektische Zusammensetzung im  $\text{Ag-Sb-Te-Pb}$ -System mit nur 2 bis 5 mol% Pb und niedriger Schmelztemperatur gefunden wurde. Die niedrige eutektische Temperatur dieser Ausscheidung ist auch der Grund dafür, dass kein rascher Konzentrationsausgleich der Te-Anreicherung erfolgen kann; dazu ist die Festkörperdiffusion nahe  $300\text{ °C}$  oder darunter zu träge.



**Abbildung 18: Schematische Veranschaulichung zur Entmischung von LAST im quasi-quaternären Phasenraum PbTe – SbTe<sub>1,5</sub> – AgTe<sub>0,5</sub> – Te mit dem prinzipiellen Verlauf verschiedener Erstarrungswege und resultierender Sekundärphasen**

Abbildung 18 zeigt weitere Te-reiche Phasen (Nr. 5, 7 und 17), die alle auf der Ag-reichen Seite des Diagramms gelegen sind. Dies bestätigt die dominierende Rolle der Bildung Ag<sub>2</sub>Te-reicher Ausscheidungen für eine Te-Übersättigung. Bei der Analyse des Phasenbestandes der untersuchten Proben werden vier verschiedene Erstarrungswege I, II, III und IV unterschieden, die durch Pfeile in Abbildung 18 veranschaulicht werden. Die Erstarrung beginnt mit der PbTe-reichen Steinsalz-Phase (LAST-18) und durchläuft simultan, aber lokal getrennt die eutektischen Umwandlungen L → Sb-angereicherte Schmelze → LAST + Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Pfad I) und L → Ag-angereicherte Schmelze → LAST + Ag<sub>2</sub>Te (Pfad III). Grundsätzlich lassen sich diese Erstarrungspfade I und III gut im Rahmen der quasibinären Randsysteme PbTe – Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und PbTe – Ag<sub>2</sub>Te, jeweils mit kleinen Anteilen von Ag<sub>2</sub>Te bzw. Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> erklären. Jedoch stellt sich zunächst die Frage nach dem ursächlichen Mechanismus, der zu einer Aufspaltung des Prozesspfades und damit in der Folge zu einer ungewünschten Entmischung im Produkt führt. Grundsätzlich konkurriert der homogene LAST-Mischkristall mit den Basisverbindungen PbTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Ag<sub>2</sub>Te sowie möglichen weiteren stabilen Mischphasen; dabei wird der vorgezogene Bildungsprozess von der Mischungsenthalpie und der Reaktionskinetik bestimmt.

Die Mischungsenthalpie der Pb/Sb/Ag–Te-Schmelzen variiert überwiegend in dreieckförmigen Funktionen der Konzentration mit exothermen Minima in der Nähe der Zusammensetzung kongruent schmelzender Verbindungen wie PbTe, Ag<sub>2</sub>Te und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in den binären Systemen Pb–Te, Ag–Te bzw. Sb–Te [40, 41, 42, 43, 44, 45]. Dieses Verhalten kann durch die Bildung von stöchiometrischen Verbindungen im flüssigen Zustand mittels Elektronentransfer vom Metall auf das Chalkogen oder die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen diesen Elementen erklärt werden [44, 45], was darauf hindeutet, dass es starke Wechselwir-

kungen in der Schmelze gibt, die zur Ausbildung einer charakteristischen Nahordnung führen, durch die sehr wahrscheinlich die Keimbildung während der Erstarrung geprägt und damit der Phasenbestand des kristallisierten Materials erheblich mitbestimmt wird. Der Wechselwirkungsgrad in der Schmelze dürfte wesentlich durch die Absolutwerte der Mischungsenthalpien ausgedrückt werden. Da die Mischungsenthalpie des  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (-20 kJ / mol bei 1000 °C), die nahezu temperaturunabhängig ist [46], in der Schmelze wesentlich höher ist als die des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (-10 kJ / mol bei 645 °C und -7 kJ/mol bei 900 °C), die zudem mit steigender Temperatur abnimmt [44], ist in der Schmelze die Bildung von Te-Ag-Assoziaten wahrscheinlicher als von Sb-Te-Assoziaten zusammen mit Pb-Te (-26 kJ/mol bei 937 °C [44]). Dies favorisiert ggf. die Bildung von  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Keimen und ihre Einlagerung in die erstarrende LAST-Phase, aber auch die Agglomeration größerer Ag-Te-reicher Cluster in der Schmelze als Startpunkt einer spontanen Entmischung und Erstarrung lokaler Bereiche der Schmelze entsprechend Pfad III. Hierbei können auch kleinere Anteile an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  enthalten sein (s. Phase 13 in Tabelle 3, die bis zu 1,6 at.% Sb enthält). Entsprechend der Bilanz der Einwaagekonzentration muss eine lokale Ag-Anreicherung global ausgeglichen werden; dies realisiert sich durch die Ausbildung Ag-verarmter und damit Sb-angereicherter Bereiche der Schmelze, die in grundsätzlich ähnlicher Weise zum Ag-reichen Pfad einem niedrigen Sb-reichen Pb-verarmten Eutektikum zustreben, dessen Temperatur unterhalb 575 °C liegen dürfte.

Bei guter Durchmischung folgt die Schmelze Erstarrungspfad II in Richtung der Zusammensetzung der nicht-stöchiometrische Phase  $\delta\text{-Ag}_{0,45}\text{Sb}_{0,55}\text{Te}_{1,05}$  (Abbildung 12), die unterhalb 360 °C durch eutektoide Umwandlung in  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zerfällt. Sollte sich die  $\delta$ -Phase in Richtung PbTe fortsetzen, dann mit so geringer Ag-Löslichkeit, dass die LAST-Linie zunächst nicht erreicht wird. Andererseits gibt es (s.o.) markante Anhaltspunkte für die Annahme, dass die festkörperchemischen Mechanismen, der für die Stöchiometrieabweichung der Ag-Sb-Te-Phase einerseits sowie die retrograde Sb-Löslichkeit andererseits verantwortlich sind, durch das Hinzutreten von PbTe auch in größerer Konzentration nicht aufgehoben werden. Indizien dafür sind einerseits die Lage der Sekundärphasen 6, 9 und 11, die nicht auf der LAST-Linie liegen, sondern nahezu exakt auf einer Geraden von PbTe zum Fußpunkt des Existenzgebietes der  $\delta$ -Phase mit der eutektoiden Zusammensetzung  $\text{Ag}_{0,45}\text{Sb}_{0,55}\text{Te}_{1,05}$ . Mit einem LAST-18-Ansatz wurden keine Sekundärphasen in der Nähe der (PbTe-freien)  $\delta$ -Phase gefunden; die höchsten Ag- bzw. Sb-Anteile auf diesem Pfad zeigt Phase 6 gefunden, deren Zusammensetzung nominell als  $\delta$ -Phase + PbTe darstellbar ist. Plausibel wäre ihr Auftreten im Kontext eines in Ag-Sb-Richtung schmalen aber in PbTe-Richtung ausgedehnten Existenzgebietes der  $\delta$ -Phase, das bis zur Zusammensetzung der Phase 6 reicht. Dabei erhebt sich die interessante Frage, ob auch die PbTe-angereicherte  $\delta$ -Phase peritektisch zerfällt oder bis zur Raumtemperatur stabil bleibt. Dann wäre ein Zerfall

von Phase 6, die aus 80 mol%  $\delta\text{-Ag}_{0,45}\text{Sb}_{0,55}\text{Te}_{1,05}$  und 20 mol% PbTe besteht, in  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sowie PbTe-reiches LAST zu erwarten. Tatsächlich wurden reines  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bei Raumtemperatur in mehreren Fällen in mikroskopischen Untersuchungen in dieser Studie gefunden; sie können jedoch in vielfältigen Prozessen entstehen. Ein eutektoider Zerfall von Phase 6 müsste entsprechend der niedrigen Temperaturen zu nanoskaligen Entmischungsstrukturen führen, sehr lange Temperzeiten wären erforderlich.

Ein weiteres Indiz zur geäußerten Hypothese der Fortsetzung der  $\delta$ -Phase bzw. ihrer Charakteristika bis zu PbTe-reichen Zusammensetzungen ist die auch bei LAST-18 gefundene retrograde Sb-Löslichkeit (s.u.).

In den Experimenten zur Prozessführung in Gegenüberstellung zur erreichten Homogenität erwies sich Route C als die günstigste. Im Zuge der Diskussion zu den konkurrierenden Erstarrungspfaden I und III versus II führt dies zu der Interpretation, dass der Haltepunkt in Route C bei 850 °C offensichtlich eine entscheidende Rolle spielt. Das System befindet sich hier im Zweiphasengebiet; die Haltezeit ermöglicht es der Restschmelze, sich diffusiv zu homogenisieren. Die Konzentration an Ag und Sb in der Restschmelze ist hier gegenüber der Startkonzentration bereits auf das 2,5fache angestiegen (75% PbTe, LAST-8), so dass auch die Gradienten zwischen Ag- und Sb-reichen Bereichen in der Schmelze stärker sind und einen rascheren diffusiven Ausgleich fördern. Der Haltepunkt unterstützt auch die Annäherung an das Gleichgewicht zwischen PbTe-reichem Festkörper und der Schmelze; diese wird aus einer Überkonzentration von Sb und Ag zurückgeführt in Richtung der Gleichgewichts-Konzentration. Wegen der Unterschiede in den Bildungsenthalpien kann eine spontan bevorzugte Erstarrung Ag-reichen Tellurids vermutet werden, die während der Haltzeit verringert wird. Insgesamt verringert sich der Metallanteil in der Restschmelze und folglich der Volumenanteil der schließlich eutektisch erstarrenden Ausscheidungen. Es ist auch denkbar, dass der solchermaßen verstärkte Einbau von Sb und Ag in den Festkörper vermittelt verstärkter Diffusion im Festkörper infolge der verstärkten Fehlordnung in der Pb-Position eine katalysierende Wirkung für die weitere diffusive Homogenisierung des Mischkristalls nach sich zieht. Im Zweiphasengebiet sind auch die Unterschiede in der Bildungsenthalpie von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{Te}$  temperaturbedingt geringer, so dass sich die Präferenz zur Bildung von  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Assoziaten in der Schmelze abschwächt.

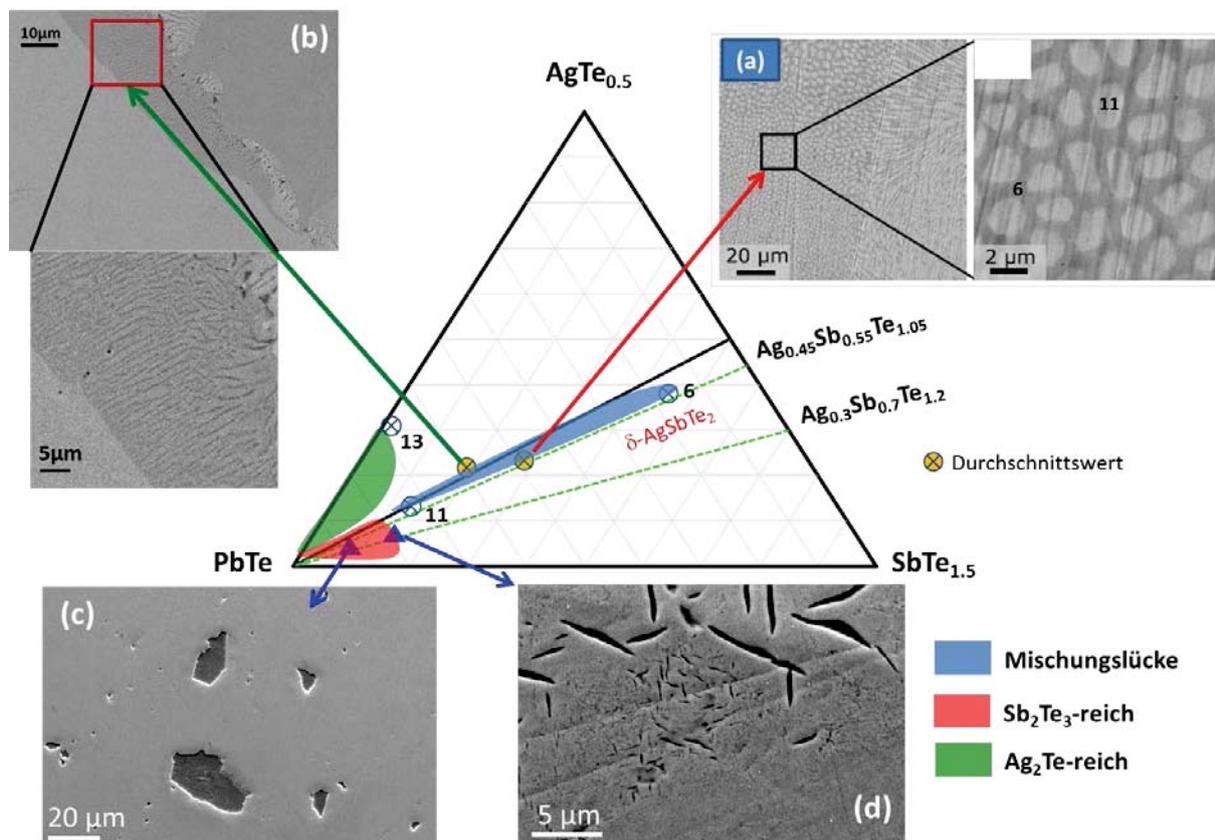
Die Wechselwirkungen zwischen Te und den Telluriden,  $\text{Te} \leftrightarrow \text{PbTe}$ ,  $\text{Te} \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Te} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Te}$  sind bestimmt von der leicht ausgeprägten Tendenz Polytelluride zu bilden. Dies wird durch das negative Vorzeichen der theoretisch berechneten Wechselwirkungsparameter [43, 44] gestützt. REM-Beobachtungen zeigten die Koexistenz von Te,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in einigen Regionen der untersuchten Proben.

Die blauen Dreiecke in der Abbildung 18 stellen Sb-reiche LAST-Verbindungen (s. Tabelle 4) dar, die im Projekt präpariert wurden und außerhalb des in Ag-Sb-Richtung relativ

schmalen LAST-Homogenitätsgebietes liegen. Hier werden  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Ausscheidungen in der LAST-Phase beobachtet. Die ausgebildeten Mikrostrukturen können hinsichtlich des Typs und der Größe der Ausscheidungen durch die Auswahl der Einwaagezusammensetzung sowie die Prozessführung variiert werden.

**Tabelle 4 Sb-reiche LAST-Verbindungen und deren quasiternäre Notation**

Stöchiometrie	Quasiternäre Notation
$\text{Ag}_{0,46}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,533}\text{Te}_{20}$	$(\text{AgTe}_{0,5})_{2,3} (\text{SbTe}_{1,5})_{7,66} (\text{PbTe})_{90,04}$
$\text{Ag}_{0,442}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	$(\text{AgTe}_{0,5})_{2,27} (\text{SbTe}_{1,5})_{5,13} (\text{PbTe})_{92,59}$
$\text{Ag}_{0,55}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	$(\text{AgTe}_{0,5})_{2,81} (\text{SbTe}_{1,5})_{5,10} (\text{PbTe})_{92,09}$



**Abbildung 19: Mapping typischer Mikrostrukturen mit Zuordnung zum pseudoternären Phasendiagramm  $\text{PbTe} - \text{SbTe}_{1,5} - \text{AgTe}_{0,5}$**

Abbildung 19 zeigt die beobachteten Mikrostrukturen aus lokalen Regionen der LAST-18-Proben mit mittleren Zusammensetzungen der mikroskopischen Ausscheidungen nahe LAST-2, LAST-3 (a,b) sowie aus Ansätzen zu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -übersättigtem LAST-8 und LAST-18 (c,d; s. Markierungen im Diagramm). Aus der zellularen Entmischung von LAST-2 (Abb. 19a) lässt sich das Vorliegen einer Mischungslücke zwischen Phasenzusammensetzung 11

(nahe LAST-6) und Phase 6 folgen, wobei sowohl die mittlere Zusammensetzung der Mikrostruktur (a) als auch die Phasenbestandteile der entmischten Struktur (Sekundärphasen 6 und 11) nicht exakt auf der LAST-Linie sondern auf der Verbindungslinie PbTe –  $\text{Ag}_{0,45}\text{Sb}_{0,55}\text{Te}_{1,05}$  (eutektoider Zusammensetzung der  $\delta$ -Phase) liegen. Als mikrostrukturelle Besonderheit zeigt Abb. 19b (inset) eine Lamellenstruktur innerhalb einer Phasenausscheidung der mittleren Zusammensetzung von LAST-3.

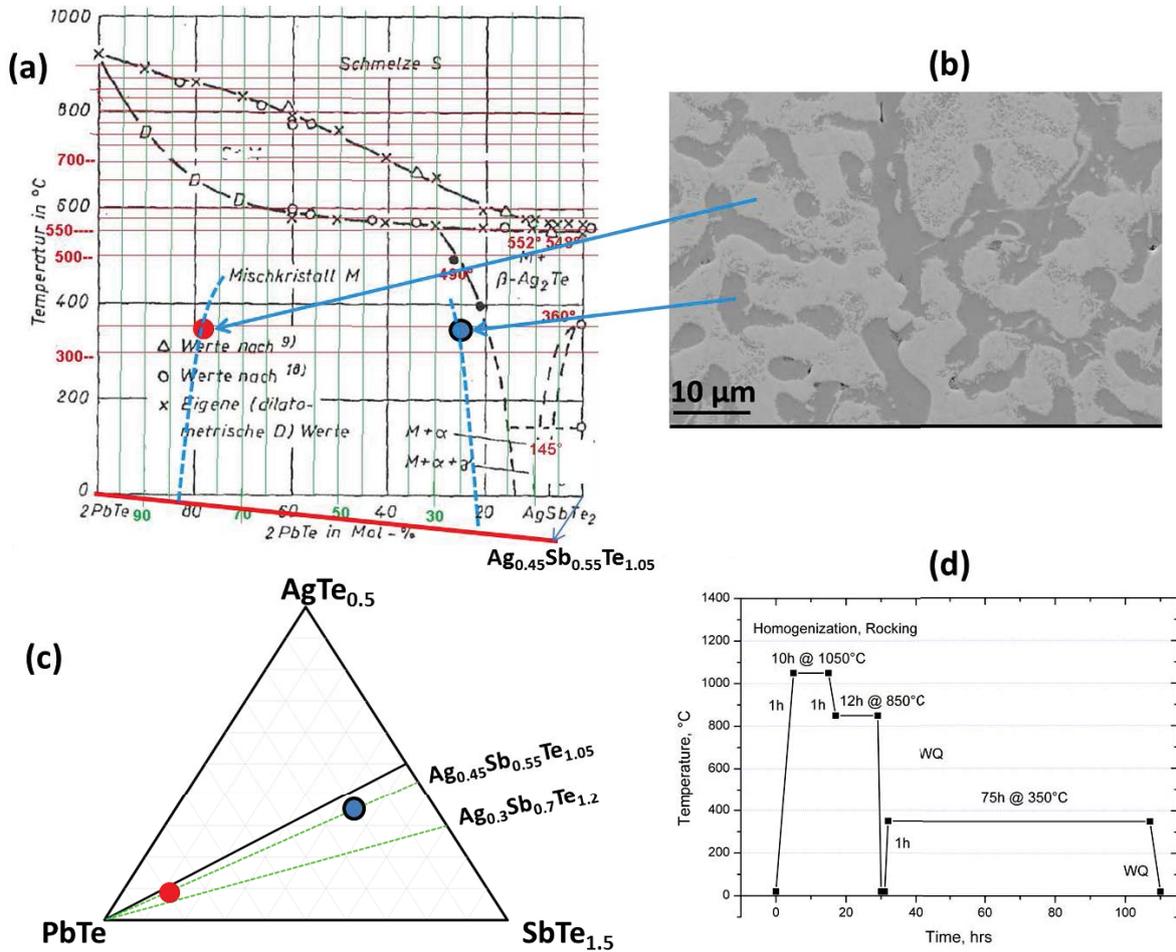


Abbildung 20: Darstellung der Entmischungszusammensetzungen (a) und -morphologie (b) nach längerem Tempern eines LAST-3-Ansatzes bei 350 °C in Bezug auf das überlieferte Phasendiagramm der LAST-Linie. Die reinphasigen Bestandteile des Gemisches ordnen sich auf der Linie zur eutektoiden Zusammensetzung der  $\delta$ -Phase an (c). Es kann gefolgert werden, dass die Mischungslücke in mindestens derselben Breite auch auf der LAST-Linie selbst besteht; andernfalls würde ein näher benachbarter LAST-Mischkristall bei der Entmischung entstehen. (d) Herstellungsrute: Aufschmelzen, Haltezeit im Zweiphasengebiet, Abschrecken, Tempern

Die Mikrostruktur in Abbildung 20b zeigt typische vergrößerte Entmischungsstrukturen, die in einem Ansatz der Einwaagestöchiometrie  $\text{AgPb}_3\text{SbTe}_5$  (LAST-3) nach Homogenisierung, Abschrecken sowie anschließender dreitägiger Temperaturbehandlung bei 350 °C (s. Abb. 20d) erhalten wurden. Aus der Zusammensetzung der Komponenten der entmischten Struktur können die Grenzen der Mischungslücke im Sb-angereicherten LAST-Misch-

kristall abgelesen werden (s. Abb. 20a, c). Diese Mikrostruktur kann sich bilden, wenn zunächst Probenbereiche mit einer mittleren Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke (bei Temperaturen oberhalb der Mischungslücke) entstehen, die nachfolgend mit niedriger Rate bis unter die eutektische Temperatur abgekühlt bzw. über längere Zeiten bei ausreichend hohen Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur gehalten werden, so dass genügend Zeit für eine diffusive Phasentrennung zur Verfügung steht.

Die Abbildungen 19c, d zeigen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Ausscheidungen in der LAST-Matrix, die ausgehend von mittleren Zusammensetzungen auf der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -reichen Seite des Phasendiagramms erhalten wurden. Die Morphologie in Abb. 19d ähnelt typischen Widmanstätten-Strukturen, die aus dem System  $\text{PbTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  bekannt sind und durch  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Ausscheidungen in der Matrix gebildet werden. Die Größe und Verteilung der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Ausscheidungen kann man durch die Wahl einer geeigneten Ausgangszusammensetzung (z. B. Grad der Übersättigung mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) und eine geeignete Wärmebehandlung steuern. Das Tempern bei niedrigen Temperaturen führt aufgrund der Löslichkeitsabnahme von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in  $\text{PbTe}$  zu größeren sekundären Phasen (Abb. 19c). Die blaue Region in Abb. 19 deutet die Lage der Mischungslücke an. In den grün und rot schraffierten Regionen werden feindisperse  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - bzw.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Ausscheidungen in der LAST-Matrix beobachtet. Die Grenzen dieser Bereiche werden durch die (Hochtemperatur-)Löslichkeitsgrenzen von  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in der  $\text{PbTe}$ - bzw. LAST-Matrixphase (ca. 12%  $\text{Ag}_2\text{Te}$  in  $\text{PbTe}$  bei 694 °C, ca. 5%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in  $\text{PbTe}$  bei 587 °C; Werte laut den quasibinären Phasendiagrammen s. Abb. 17) bestimmt. Man kann vermuten, dass sich die aus den quasibinären Diagrammen  $\text{PbTe} - \text{Ag}_2\text{Te}$  bzw.  $\text{PbTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  ablesbare retrograde Löslichkeit von  $\text{Ag}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in das quasiternäre Diagramm fortsetzt und dort etwa die rot und grün markierten Bereiche überstreicht. In diesem Bereich scheiden sich  $\text{Ag}_2\text{Te}$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bei langsamer Abkühlung im Festkörper aus, da ihre Löslichkeit im  $\text{PbTe}$  mit sinkender Temperatur abnimmt. Jenseits dieser Bereiche stehen ebenfalls  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Zweitphasen im Gleichgewicht mit der LAST-Matrix, der Ausscheidungsprozess (eutektisch) und damit die Morphologie (größer, lamellar, gerundete Formen) sind jedoch andere. Die Löslichkeit für  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in  $\text{PbTe}$  sind maximal bei den jeweiligen eutektischen Temperaturen und liegen dort bei 14 mol% bzw. 2 mol% [47, 48]. Mit sinkender Temperatur verringern sie sich stark. Die höhere Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{Te}$  in  $\text{PbTe}$  könnte in den ähnlichen Kristallstrukturen (kubisch,  $\text{Fm-3m}$ ) und der geringen Gitterfehlpassung zwischen  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  ( $a = 0,657 \text{ nm}$  [40]) und  $\text{PbTe}$  ( $a = 0,646 \text{ nm}$  [41]) begründet liegen. Demgegenüber kann die geringere Löslichkeit von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in  $\text{PbTe}$  mit deren nicht isostrukturellen Kristallsystemen und einer großen Gitterfehlpassung [45] in Verbindung gebracht werden. Die höheren Löslichkeiten in der quasiternären Verbindung, maximal 20 mol.% für  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und 7 mol.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , die als Ausscheidungskonzentrationen im System  $\text{PbTe} - \text{Ag}_2\text{Te} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  beobachtet wurden, kann durch die  $\text{Ag-Sb}$ -Wechselwirkungen erklärt

werden, die zu Ag-Sb-Konfigurationen auf Pb-Plätzen in nächster Nachbarschaft führen, die bei langen Interdiffusionszeiten Cluster im PbTe-Gitter bilden könnten. Eine Rolle spielen dabei auch kohärente Gitterverspannungen, die insgesamt die Löslichkeit in der Wirtsmatrix erhöhen, wie theoretische Berechnungen von Barabash et al [26] zeigen.

### 3.2 Temperung im T-Gradienten, Phasenbestand, Mikrostruktur, Gitterstruktur

Als ein wesentliches methodisches Element im Projekt wurde das Prinzip der Temperung im Temperaturgradienten implementiert und erprobt mit dem Ziel, optimale Mikro- / Nanostrukturen mit vorteilhaften TE Eigenschaften in LAST-18-Materialien zu identifizieren. Der innovative Kernpunkt dieser Methodik ist ein kombinatorischer Ansatz zur Materialentwicklung – im Gradienten wird das Material simultan einer Mannigfaltigkeit von verschiedenen Temperaturbedingungen ausgesetzt. Abbildung 21 zeigt die Herstellungsrouten des Materials für die Gradiententemperung: Stöchiometrisches  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (LAST-18) wurde durch Schmelzsynthese einer Mischung der Ausgangsmaterialien – vorlegiertes PbTe sowie elementares Ag, Sb und zusätzliches Te zur Kompensation des elementar zugegebenen Metallanteils – hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wurden in einer evakuierten und versiegelten Quarzampulle in einem Schaukelofen bis auf 1020 °C mit einer Heizrate von 200 K/h aufgeheizt und dabei aufgeschmolzen. Die Schmelze des LAST-Materials wurde bei 1020 °C für eine Stunde im Schaukelofen homogenisiert, dann in Wasser abgeschreckt. Das abgeschreckte Material wurde mit einem Mörser aufgemahlen und in einer geeigneten Geometrie mit einer Kurzzeitsinterpresse (Direktsinterpresse – DSP) bei 400 °C und 56 MPa zu einem 40 mm langen Stab von 15 mm Durchmesser kompaktiert. Dieser wurde im Gradientenofen positioniert und unter Argon-Atmosphäre wurde ein konstanter Temperatur-Gradient von 10 K/mm durch das Einstellen der Randtemperaturen von 200 °C bzw. 600 °C an den Enden des Stabes eine Woche lang aufrechterhalten. Mit diesen konstanten Randbedingungen wurde das Temperaturprofil des Stabes durch die Lösung der stationären Wärmeleitungsgleichung berechnet (Einzelheiten hierzu s. [49]). Mit einer Diamantsäge wurden nach dem Abkühlen scheibenförmige Querschnittsproben aus dem Stab präpariert (s. Abb. 22 Mitte), deren Charakteristika jeweils einer spezifischen Temperaturschnitttemperatur  $T_{\text{ann}}$  zugeordnet werden können.

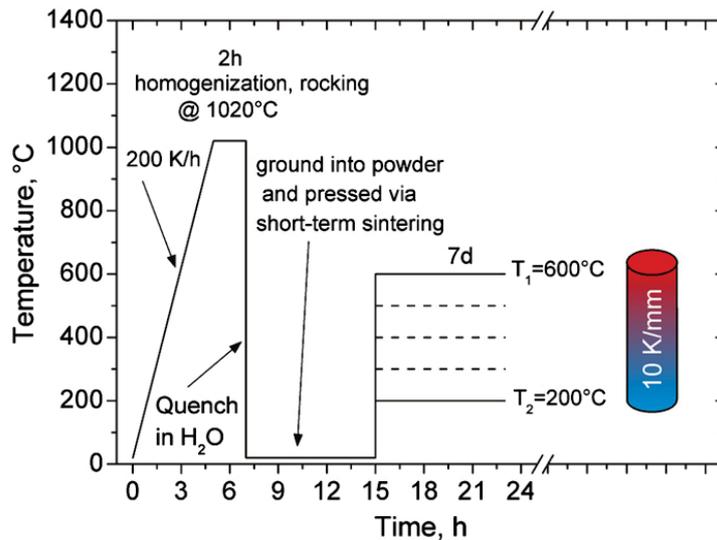


Abbildung 21: Prozessführung bei der Herstellung des Stabes für das Gradiententempern

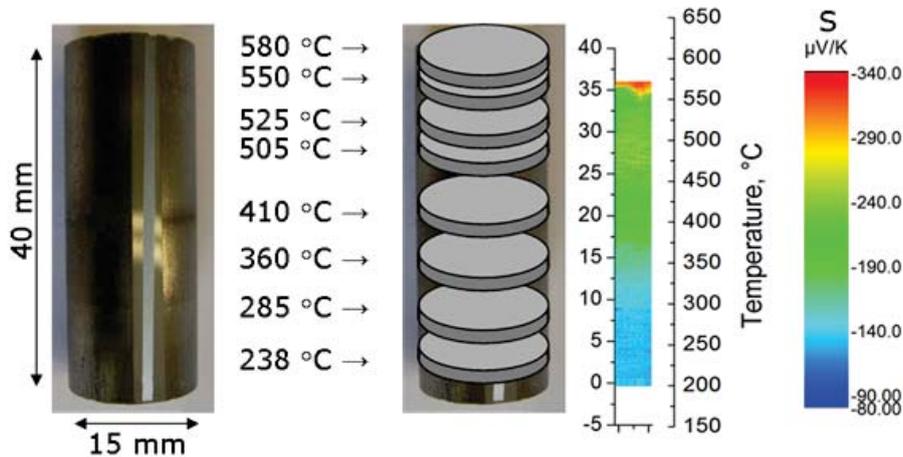
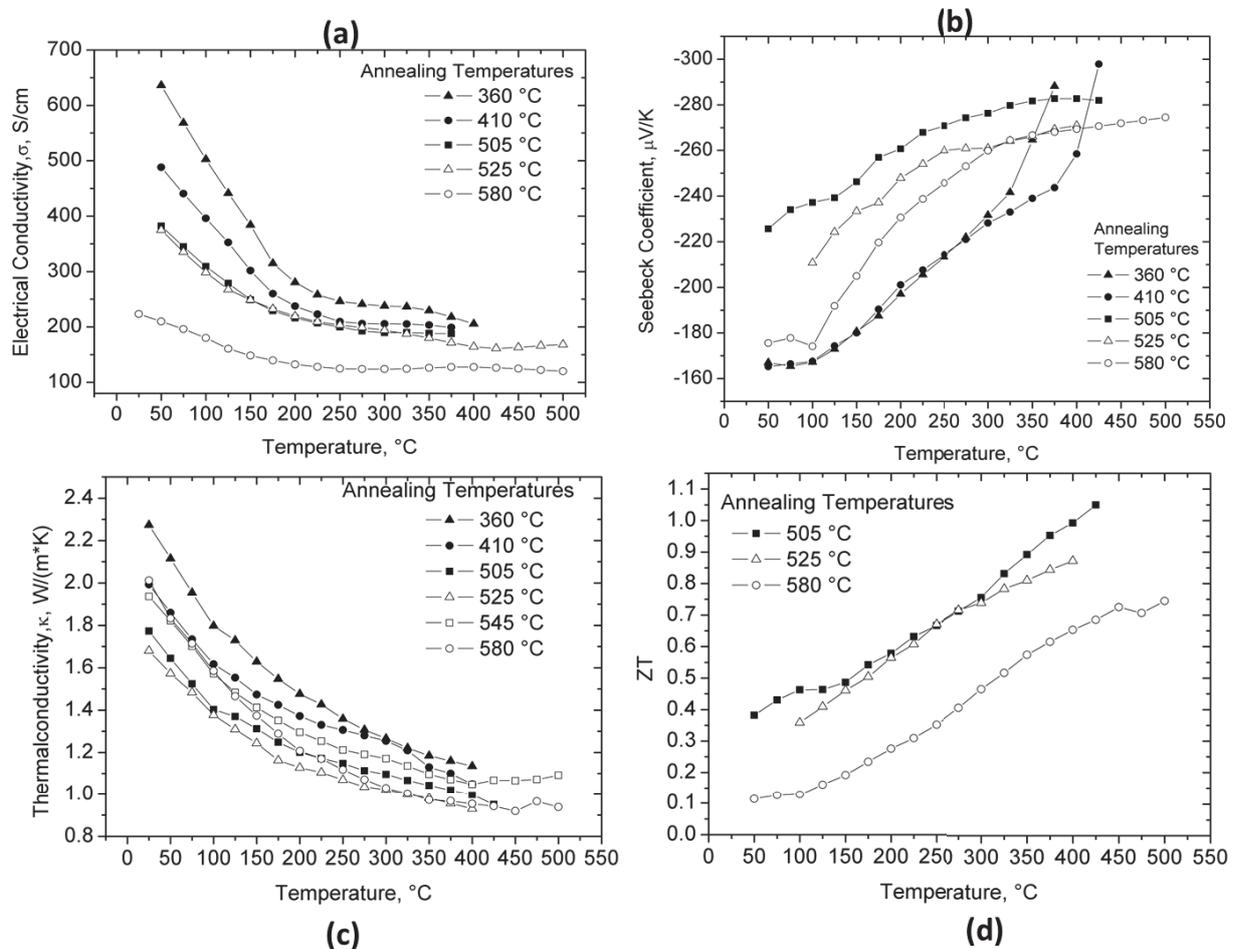


Abbildung 22: Gesinterter Stab, der der Gradiententemperatur unterzogen wurde. In der linken Abbildung ist eine angeschliffene Phase auf der Mantelfläche mit der Spur der Messsonde zu sehen, an der der Seebeck-Koeffizient (Flächenscan mit Farbskala rechts) nach der Behandlung im Temperaturgradienten gemessen wurde; in der Mitte sind schematisch die Position und die dazugehörigen Temperaturen der untersuchten Proben dargestellt.

Die thermoelektrischen Eigenschaften wurden an jeder der Scheiben temperaturabhängig gemessen. Abbildung 23 zeigt eine Übersicht über die erhaltenen Eigenschaften und ihren Gang mit der Tempertemperatur. Es wird sichtbar, dass die elektrische und thermische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung absinken, mit Ausnahme der höchsten Temperatur, bei der die Wärmeleitfähigkeit bei RT wieder anzusteigen beginnt. Infolge einer steileren Temperaturabhängigkeit ordnet sich diese Probe bei hohen Temperaturen aber immer noch in den Gesamttrend ein (Abbildung 23c). Die sichtbare Sättigung des Seebeck-Koeffizienten bei hohen Temperaturen kann durch eine Verminderung der Bandlücke infolge der Bildung von Ag-Sb-Paaren erklärt werden, in Übereinstimmung mit first-principle-Rechnungen von Hazama et al. [30]. Das Absinken der elektrischen Leitfähigkeit überrascht zunächst, da man infolge der steigenden Sb-Löslichkeit eine Zunahme der n-

Leitung erwarten würde. Tatsächlich wird dieser Effekt durch eine starke Abnahme der Beweglichkeit überdeckt (s.u.).



**Abbildung 23:** a) elektrische Leitfähigkeit, b) Seebeck-Koeffizient, c) Wärmeleitfähigkeit und d) TE Gütezahl von Proben aus dem LAST-Gradientenstab als Funktion der Temperatur. Parameter: Tempertemperatur. Bei den Proben mit den niedrigsten Temperaturen der Wärmebehandlung beginnen die Eigenschaften im Verlauf der Messung instabil zu werden, sobald die Mess-temperatur die Langzeit-Behandlungstemperatur überschreitet. Dies ist beim Seebeck-Koeffizienten besonders deutlich sichtbar.

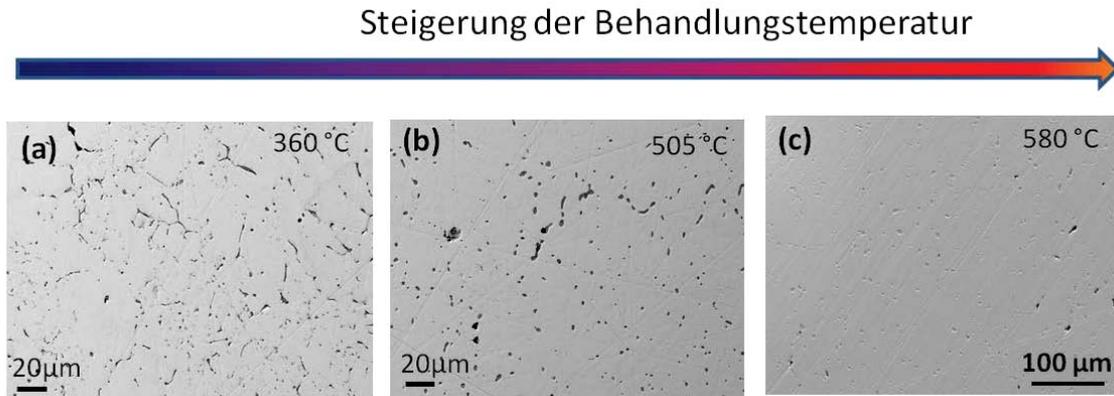
Um die beobachteten Trends der Funktionseigenschaften im Detail als eine Folge von Mikrostruktur- und Gitterstruktur-Effekten verbunden mit den verschiedenen Temperaturen der Wärmebehandlung zu verstehen, wurden Ergebnisse elektronenmikroskopischer, elementanalytischer sowie strukturanalytischer Untersuchungen, die bei den Verbundpartnern am IOM Leipzig und FZ Jülich durchgeführt wurden, in die Bewertung einbezogen. Wichtige Ergebnisse sind in den Tabelle 5 und 6 sowie den Abbildung 25, Abbildung 26 und Abbildung 28 zusammengestellt. Es ergeben sich folgende Erkenntnisse:

1. Entsprechend der gemessenen Matrixzusammensetzung nimmt der Sb-Gehalt in der Matrix mit der Temperatur der Wärmebehandlung zu (Tabelle 5). Dies wird als Folge der geringen, aber mit der Temperatur steigenden Sb-Löslichkeit verstanden. Dieser in der

Matrix gelöste Sb-Anteil wirkt elektrisch dotierend (Donator). Das nicht gelöste Sb scheidet sich in elektrisch weitgehend inaktiven Phaseneinschlüssen aus.

2. Eine generelle Abnahme des Volumenanteils der Sekundärphasen im Material wird mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung beobachtet (Abbildung 25) und ist ein Element der zunehmenden Homogenisierung des Materials bei höheren Temperaturen. Dieser Befund stützt sich auf die mikrostrukturelle Analyse mittels REM- und EDX-Untersuchungen, in denen  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und reine Sb-Ausscheidungen als final dominierende Sekundärphasen festgestellt wurden, die ihre Netzwerke entlang der Partikelgrenzen im Material ausbilden (Abbildung 24). Diese Netzwerke lösen sich mit zunehmender Temperatur der Temperbehandlung auf (Abbildung 24 b,c), wobei sich durch das Einlösen des Sb in die Matrix deren Sb-Gehalt nachweislich erhöht (Tabelle 5). Diese Tendenz wird auch belegt durch die Intensitätsverminderung des Sb-Peaks in den Diffraktogrammen der Proben zu höheren Behandlungstemperaturen (s. Abbildung 26).
3. Die Konzentration der beobachteten Nanoausscheidungen nimmt bei der untersuchten Gradientenprobe ebenfalls zu höherer Behandlungstemperatur hin ab, wie die TEM-Aufnahmen (Abbildung 27) zeigen. Diese nanoskaligen Ausscheidungen wurden als Ag-Te-reiche Phasen identifiziert, deren Bildung von einer Verarmung der Matrix an Ag and Te begleitet werden muss. Auch hier sind über die verminderte Dotierungswirkung des Ag Auswirkungen auf die Ladungsträgerkonzentration in der Matrix zu erwarten, die aber experimentell nicht so klar isoliert werden konnten wie die Effekte der Variation der Sb-Konzentration. Fraglich ist auch, ob es sich bei der Auflösung der nano-Ausscheidungen um einen generellen Trend handelt; Kanatzidis et al. berichteten von einer langzeitlichen (3 Monate) Stabilität beobachteter Nanostrukturen auch bei 600 °C [5]. (Wahrscheinlich besteht hier aber kein Widerspruch; die retrograde Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{Te}$  in PbTe erstreckt sich bis fast 700 °C; bei geeignet gewählter Zusammensetzung der Probe nahe der maximalen Löslichkeit ist im Gleichgewicht eine Restkonzentration an Ausscheidungen zu erwarten.)
4. Im Zusammenhang mit der Komplexität der Phasensituation sowie der Beobachtung thermisch hochwirksamer nano-Präzipitate in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -reicheren Proben, bei denen auch die temperaturabhängige Messung keine erkennbare Drift der Eigenschaften bei höheren Messtemperaturen zeigte, liegt der Schluss nahe, dass mehrere Mechanismen zur Bildung sichtbarer Nanostrukturen führen, unter denen es thermisch stabilere und weniger stabile gibt. Löslichkeitsgrenzen bzw. Mischungslücken bilden hier ein stabilisierendes Element.
5. In der Probenserie wird die restlose Auflösung von  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Ausscheidungen in der PbTe-basierten Matrix oberhalb einer Langzeitbehandlungstemperatur von 525 °C beobachtet, ersichtlich aus Tabelle 6. Sie ist aufgrund der oberhalb 500 °C rasch mit der Temperatur

steigenden Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{Te}$  in  $\text{PbTe}$  von 1 mol% bei 500 °C auf 4.8 mol% bei 600 °C und 13.86 mol% bei 694 °C [48] verständlich, sofern dieser Abhängigkeit auch für geringe Gehalte an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in der Schmelze prinzipiell fortbesteht. Dies scheint der Fall zu sein.



**Abbildung 24:** Entwicklung der Mikrostruktur im Gradientenstab mit der Behandlungstemperatur. Mit steigender Temperatur der Langzeitbehandlung sinkt der Fremdphasenanteil; das Material wird homogener.

**Tabelle 5:** Zusammensetzung der Matrix-Phase als Funktion der Temperatur; Zusammenfassung der Ergebnisse der EDX- und REM-Analyse. Die nominelle stöchiometrische Zusammensetzung von LAST-18 lautet  $\text{Ag}(2,5)\text{-Pb}(45)\text{-Sb}(2,5)\text{-Te}(50)$  at.%. Sie wird bei den höchsten Behandlungstemperaturen nahezu erreicht.

Temperatur, °C (Dauer: 7d)	Matrix-Phase			
	at%			
	Ag	Sb	Te	Pb
<b>238 °C</b>	3,1	1,8	49,1	46,0
<b>360 °C</b>	3,3	1,3	49,0	46,4
<b>505 °C</b>	3,3	2,1	49,2	45,4
<b>525 °C</b>	2,4	2,4	50,7	44,5
<b>580 °C</b>	2,3	2,4	49,4	45,0

6. Bei höheren Temperaturen der Temperung oberhalb 550 °C erreicht die Zusammensetzung der Matrix nahezu den nominellen Einwaagewert (Tabelle 5), und nur geringe Reste ausgeschiedener Sekundärphasen sind noch zu beobachten (Abbildung 24c). Damit kann durch Behandlung bei höheren Temperaturen eine gute Phasenhomogenität des Materials erreicht werden, jedoch ggf. zulasten der Funktionseigenschaften. Im Beispiel des Gradientenstabes erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit begleitend in unerwünschter Weise (s. Abbildung 23), wodurch die TE Güte des Materials sinkt.

Tabelle 6: Vorkommen der sekundären Phasen in Abhängigkeit der Temperatur der Langzeitbehandlung

T <sub>ann</sub> (°C)	238	285	360	410	505	525	550	580	Klassifikation
Phasen									
Matrix	x	x	x	x	x	x	x	x	Ag <sub>2,5</sub> Sb <sub>2,5</sub> Te <sub>90</sub> Pb <sub>45</sub>
10	x	x	-	-	x	x	-	x	Pb-Anreicherung
11	-	-	x	-	-	-	-	-	Ag-/Sb-angereicherte Matrix
12	x	x	x	x	x	x	x	x	Sb-Ausscheidung
19	x	x	x	x	x	x	-	-	Ag <sub>2</sub> Te

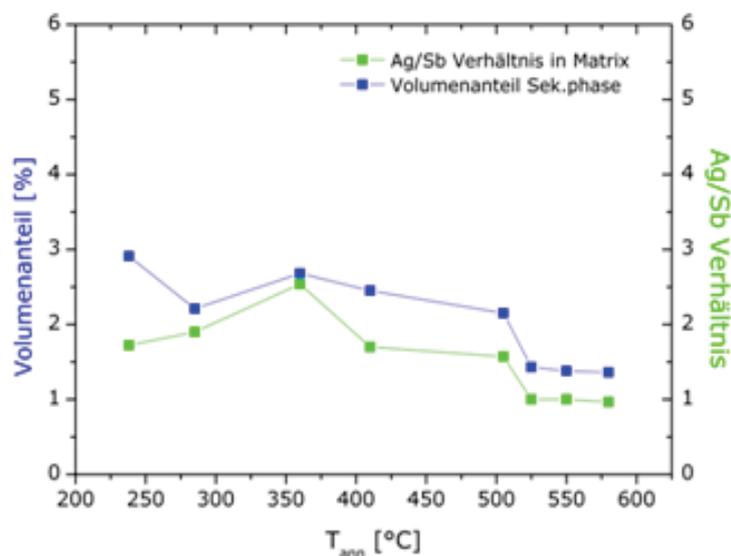
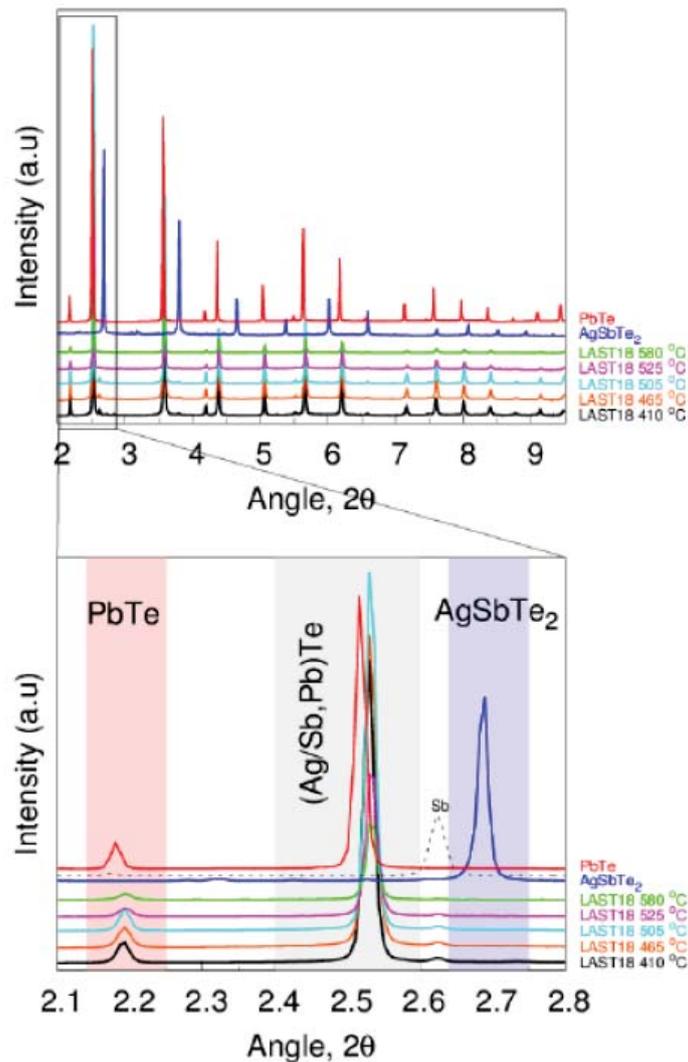


Abbildung 25: Ag:Sb-Verhältnis in der LAST-Matrix und Volumenanteil der Sekundärphasen in bei verschiedenen Temperaturen langfristig behandelten LAST-18-Proben aus dem Gradientenexperiment. Die beschleunigte Auflösung der Sekundärphasen oberhalb 500 °C korreliert mit der dort stark zunehmenden Ag<sub>2</sub>Te-Löslichkeit in der Matrix; andererseits steigt synchron der Sb-Gehalt in der Matrix stärker als die Ag-Konzentration. Dies deutet auf eine stark vom Ag-Gehalt abhängige Sb-Löslichkeit im PbTe hin – die sich auch in der Existenz homogener LAST-Mischkristalle im Kontrast zu den geringen Einzellöslichkeiten von Ag und Sb in PbTe äußert.

Abbildung 28 zeigt die Variation des diffraktometrisch (Abbildung 26) ermittelten Gitterparameters mit der Behandlungstemperatur in Gegenüberstellung mit Literaturwerten, die für variierende *m* in LAST-*m* Mischkristallen bestimmt wurden. Man beobachtet bei niedrigen Temperaturen der Langzeitbehandlung ein Absinken der Gitterkonstanten, oberhalb 525 °C ein Ansteigen mit der Behandlungstemperatur. Dabei sind die Faktoren, die die Gitterkonstante im LAST beeinflussen, vielfältig und reichen von der Pb:Te-Stöchiometrie über die Sb- und Ag-Konzentration bis hin zum Charakter der Gitterfehlordnung und dem Gehalt und der Ausprägung von Nanostrukturen.



**Abbildung 26:** Röntgendiffraktogramme der Proben aus dem Gradientenexperiment zu unterschiedlichen Behandlungstemperaturen im Vergleich mit den Basissubstanzen PbTe und AgSbTe<sub>2</sub>. Eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temperature wird gefolgt.

Reines PbTe besitzt ein sehr schmales Homogenitätsgebiet, das von 0.006 at.% Pb-Überschuss bis 0.013 at.% Te-Überschuss reicht. Die Löslichkeitsgrenzen zeigen auf beiden Seiten (Pb-reiche und Te-reiche Seite) des Existenzgebietes einen retrograden Verlauf [32, 41]. Die homogene Phase existiert sowohl mit Pb-Überschuss als auch mit Pb-Mangel, wobei als experimentell gesichert gilt, dass die Fehlordnung sich auf das Pb-Untergitter konzentriert; Te-reiches Material ist durch Pb-Leerstellen ( $V_{\text{Pb}}$ ), Pb-reiches durch Pb-Zwischengitterbesetzung ( $\text{Pb}_i$ ) dominiert, wobei möglicherweise auch zusätzliche neutrale Pb-Zwischengitteratome im Pb-reichen PbTe vorkommen [50]. Die Präferenz der Pb-Position bei der Ausbildung der Fehlordnung steht in ursächlichem Zusammenhang mit dem um eine Größenordnung höheren Interdiffusionskoeffizienten des Pb in PbTe verglichen mit dem des Te.

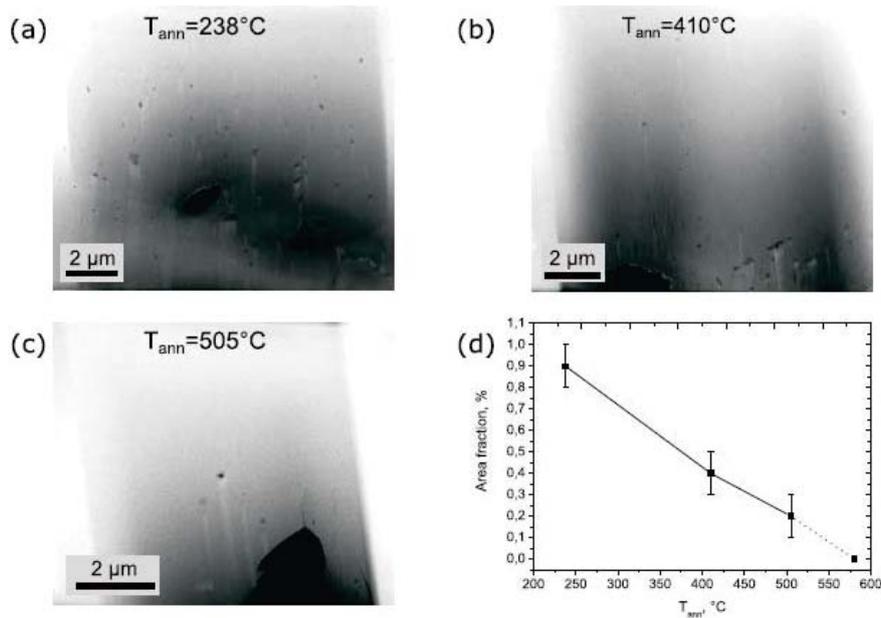


Abbildung 27: (a)-(c) Die Dichte beobachteter nano-Ausscheidungen in den getemperten Proben nimmt mit steigender Behandlungstemperatur ab. (d) Flächenanteil zweiter Phasen in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur

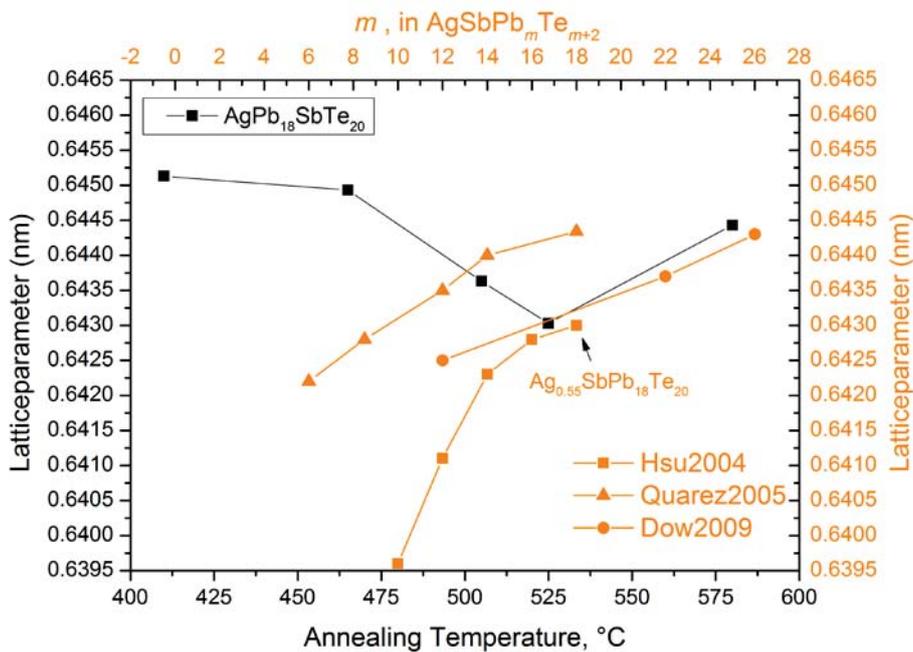


Abbildung 28: Gitterkonstante als Funktion der Temper-Temperatur (eigene Werte, schwarz) im Vergleich mit Literaturwerten für verschiedene  $m$  in LAST- $m$  (farbig).

Weiterhin wird berichtet, dass die Pb-Atome zu metallischen Pb-Ausscheidungen aggregieren können [34]; die verbleibenden Pb-Leerstellen können ebenfalls koalieren und bilden ebene Defekte, die energetisch gegenüber Einzel-Leerstellen bevorzugt sind. Sie wurden in TEM-Untersuchungen am IOM an reinem PbTe beobachtet [51]. Eine vorliegende

Stöchiometrieabweichung hat in Verbindung mit den beschriebenen Punktdefekten der Pb-Fehlordnung auch Auswirkungen auf die Gitterkonstante von PbTe [50]. Daneben beeinflusst auch die Anwesenheit von Ag und Sb sowie ihre Verteilung und Nachbarschaftskonfiguration die Gitterkonstante der Matrix [52]. So nimmt der Gitterparameter mit zunehmendem Gehalt an Ag und Sb im LAST-*m* linear entsprechend der Vegard'schen Regel ab [53, 15, 54], wobei auch abweichende Daten ermittelt [10] und theoretisch begründet wurden [55]. Ferner wurde berichtet, dass die Gitterkonstante im Bereich von 6,33 nm bis 6,46 nm in Abhängigkeit von der Größe, Kristallstruktur und Morphologie von nanoskaligen Einschlüssen variieren kann (Wu et al [52]).

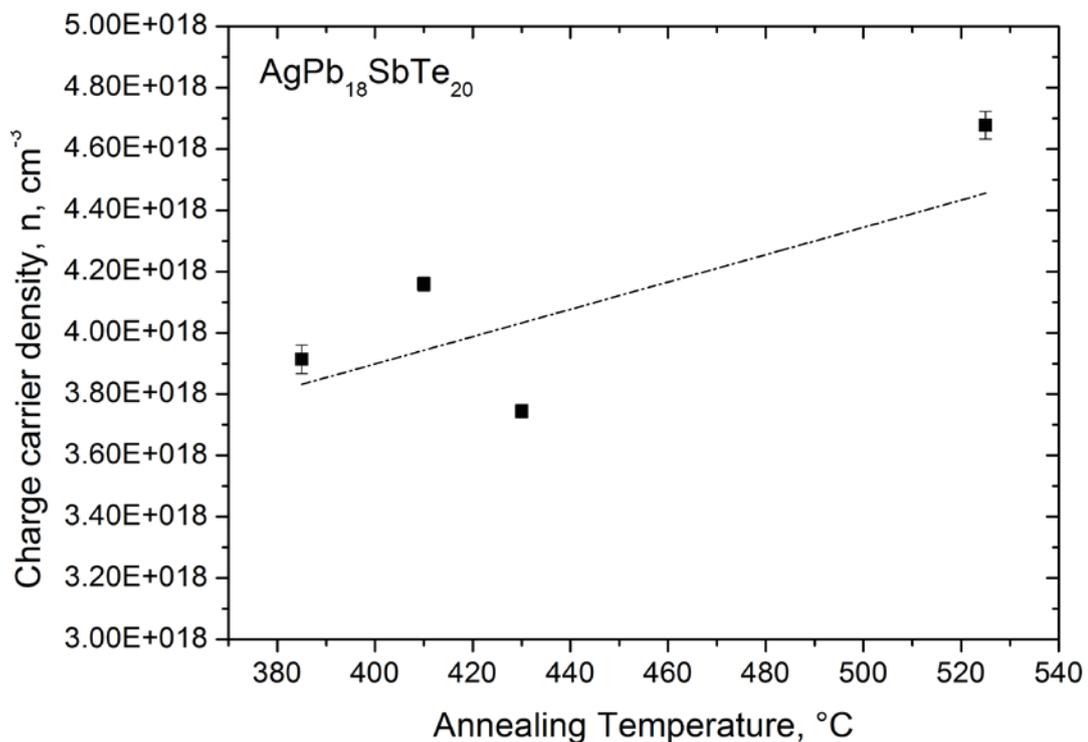
Bei den vorliegenden Untersuchungen wird die Abnahme des Gitterparameters mit der Tempertemperatur vermutlich überwiegend durch die ansteigende Löslichkeit von Sb im PbTe bestimmt. The Ionenradius nach Shannon [56] von Ag ist mit etwa 0,115 nm sehr ähnlich dem von Pb (0,119 nm), während Sb mit 0,076 nm wesentlich kleiner ist. Damit kann bei Sb-Substitution auf dem Pb-Platz eine Reduzierung des Gitterparameters erwartet werden, synchron zu einer Zunahme der Ladungsträgerkonzentration, die hier auch experimentell beobachtet wurde (Abbildung 29). Ein Anstieg der Ladungsträgerdichte von ca. 21% in Verbindung mit einer Erhöhung des Anteils an gelöstem Sb in der Matrix um 33% (s. Tabelle 5) lässt eine partielle Kompensation durch Ag-Substitution auf dem Pb-Platz im Zuge der steigenden Sb-Konzentration im Gitter und der damit verbundenen Donatorwirkung vermuten.

*Ab initio*-Berechnungen von Barabash et al. [26] geben die Energie, die erforderlich ist, um ein Pb-Atom am Pb-Gitterplatz durch Ag zu substituieren, mit 0,6371 eV an, während eine Substitution durch Sb 0,4028 eV erfordert. Damit benötigt die Substitution mit Ag mehr Energie als mit Sb; eine Sb-Substitution wäre also vom System priorisiert.

Für die pseudo-binären Mischkristalle PbTe – Ag<sub>2</sub>Te wird angenommen, dass die Hälfte der Ag-Atome Zwischengitterpositionen einnehmen, dort als einfache Donatoren wirken und damit die Dotierungswirkung der übrigen Ag Atome, die auf dem Pb-Platz substituieren, elektrisch kompensieren [33, 57]. Dies könnte der Fehlordnungsmechanismus sein, der der Auflösung der Ag<sub>2</sub>Te-Mikroausscheidungen in der Matrix (Tabelle 6) bei Tempertemperaturen oberhalb 525 °C zu Grunde liegt. Andererseits wurden nanoskalige Ag-Te-reiche Ausscheidungen mit Größen von 2-5 nm in fast allen Proben beobachtet. Ihr Volumenanteil im Material nimmt mit steigender Temperatur der Langzeitbehandlung ab (Abbildung 27).

Es besteht die Ansicht, dass die Diffusion von Ag-Atomen im PbTe über einen Zwischengittermechanismus abläuft, d. h. Ag-Dotierung in PbTe führt nach George et al. [33] zur Bildung von Pb-Zwischengitteratomen. Nach Schenk [50] kann sich die Gitterkonstante von PbTe auch durch das Auftreten von Pb-Zwischengitteratomen vergrößern, wenn deren Gitterposition von Dotierungsatomen, wie im vorliegenden Falle Ag, eingenommen wird. Dies

wäre eine Erklärung für den Anstieg der Gitterkonstanten bei Tempertemperaturen oberhalb 525 °C (s. Abbildung 28).



**Abbildung 29: Änderung der Ladungsträgerdichte von LAST-18-Proben bei Raumtemperatur mit der Temperatur der Langzeitbehandlung**

Den Abbildung 23a und Abbildung 29 entnimmt man, dass die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  mit der Temperatur der Temperung abnimmt, während die Ladungsträgerdichte  $n$  steigt. Dies lässt basierend auf der Beziehung  $\sigma = n e \mu$  auf eine Abnahme der Beweglichkeit  $\mu$  mit der Tempertemperatur schließen (Abbildung 30). Als Ursache der Abnahme von sowohl  $\mu$  als auch der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  mit der Tempertemperatur (Abbildung 23c and Abbildung 30) wird die effektive Streuung der Leitungselektronen und Phononen an umverteilten und sehr feinen Ausscheidungen in der Matrix angenommen. Eine Größenverminderung der Ausscheidungen ist mit dem Schrumpfen der Einschlüsse von Sekundärphasen bei höheren Temperaturen verbunden, sichtbar in Abbildung 31 auf  $\mu\text{m}$ - und  $\text{nm}$ -Längenskalen.

Die Abnahme der Ag- und Sb-reichen Sekundärphasen ist mit einer Erhöhung der Konzentration von gelöstem elementarem Sb und Ag in der Matrix verbunden, die substituierend auf Pb-Gitterplätzen eingebaut wird und mit hoher Wahrscheinlichkeit Ag-Sb Cluster im Gitter in der Konfiguration nächster Nachbarschaft bildet, wodurch eine Abnahme des Gitterparameters hervorgerufen wird. Mit Blick auf die in Abbildung 28 dargestellte gefundene Abnahme des Gitterparameters mit der Tempertemperatur bis 525 °C könnte neben der stei-

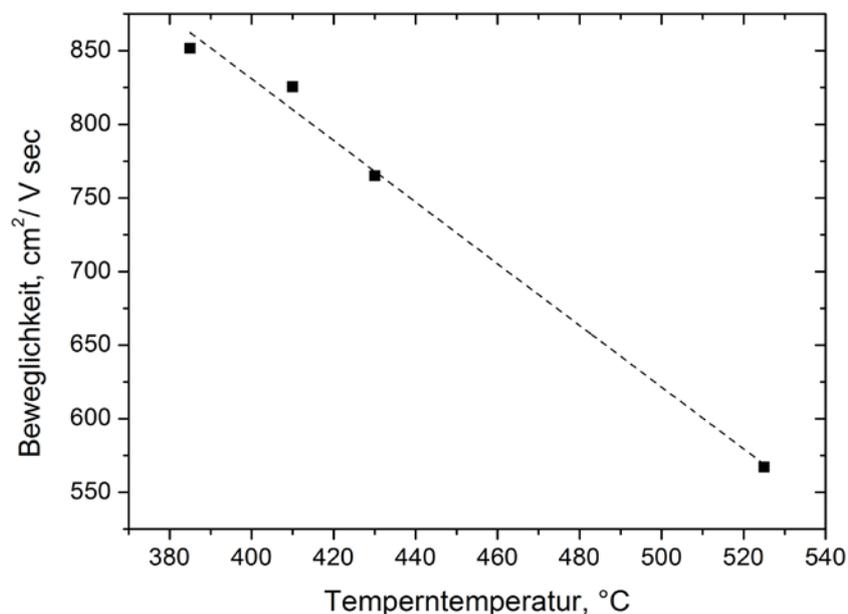
genden Sb-Konzentration auch diese Clusterbildung eine Erklärung geben. Zu klären bliebe, ob und warum dieser Mechanismus oberhalb dieser Temperatur nicht mehr wirksam ist bzw. von anderen Effekten überdeckt wird.

Störstellen auf der Kation-Position (Pb-Platz) können potentielle Streuzentren für die gerichtete Bewegung der Leitungselektronen sein, die sich dominierend über das Kationen-Untergitter vollzieht; damit kann die Beweglichkeit als ein empfindlicher Indikator für die Fehlordnung auf dieser Position angesehen werden. Nach theoretischen Rechnungen von Hoang et al. [29] kann die lokale Geometrie in der Nachbarschaft eines Störstellenpaares stark gegenüber der ungestörten Gitterstruktur verformt sein, wenn sich das Paar aus einem monovalenten und einem trivalenten Atom zusammensetzt. In einer solchen Konfiguration verschiebt sich das dazwischenliegende Te-Atom in Richtung des Sb um 0.2 – 0.3 Å. Damit nimmt die Gitterkonstante insgesamt ab; auch dies bildet eine mögliche Erklärung für die beobachtete Abnahme unterhalb 525 °C. Solche lokalen Relaxationseffekte schwächen sich ab, wenn zwei Störstellen als Paar betrachtet werden, die weiter voneinander entfernt sind. Daraus ergibt sich eine weitere Erklärung für den Anstieg des Gitterparameters oberhalb 525 °C (Abbildung 28), wenn man annimmt, dass mit steigender Temperatur durch thermische Stöße die Störstellenatome aus den Paarkonfigurationen in nächster Nachbarschaft in fluktuierende Anordnungen mit größerem Abstand überführt werden. Dazu würde man annehmen, dass längere Zeiten bei der entsprechenden Temperatur erforderlich sind, um das Gleichgewicht in der Konfiguration der Störstellen einzustellen und dies bei rascherer Zyklierung bzw. Abkühlung weitgehend erhalten bleibt. Zeit- und temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen zur Bestimmung der Gitterkonstanten wären hier ein geeignetes Instrument, um diese Mechanismen sichtbar zu machen.

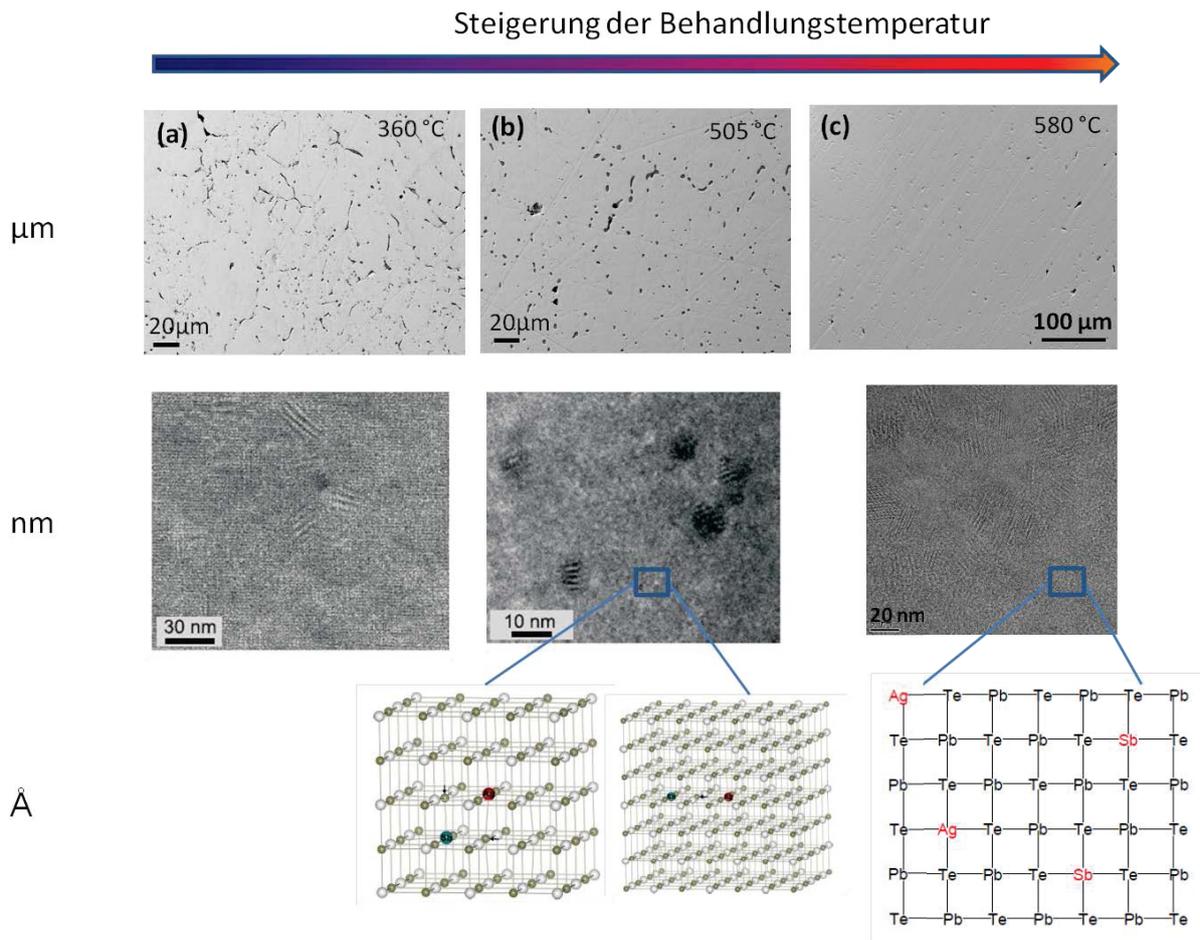
Einer Paarbildung bei mittleren Temperaturen würde in diesem Verständnis eine thermische Dissoziation mit Übergang zu einem statistisch ungeordneten Mischkristall PbTe:(Ag, Sb) bei höherer Temperatur gegenüber stehen, unterstützt durch erhöhte Diffusionsraten bei hohen Temperaturen. Abbildung 31 veranschaulicht diese gitterstrukturelle Deutung und stellt sie in den Kontext der für verschiedene Tempertemperaturen beobachteten Nanostrukturen. Die für die höchste Tempertemperatur angenommene Gitterstruktur, in der die Ag- and Sb-Atome relativ große Abstände im Pb-Untergitter zueinander aufweisen, geht mit starken lokalen Ladungsschwankungen bzw. -ungleichgewichten einher, die durch Bildung geladener Punktdefekte (Pb-Leerstellen  $V_{Pb}$  und/oder Pb-Zwischengitteratome  $Pb_i$ ) kompensiert werden [50]. Solche Punktdefekte in Kombination mit der statistischen Verteilung des Ag und Sb im Pb-Untergitter (PbTe-Ag/Sb-Mischkristall) können maßgeblich in einer verstärkten Streuung der Ladungsträger spürbar werden. In der Tat wurde eine Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit bis zur höchsten Tempertemperatur von 580 °C beobachtet, s. Abbildung 23c.

Diese markante Veränderung in der Gitterfehlordnung könnte auch den Hintergrund der Absenkung und Änderung der Temperaturcharakteristik der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen bilden. Sie sinkt bei der bei 580 °C getemperten Probe bis auf 0.8 W/mK ab (Abbildung 23c). In [58] findet sich eine Abschätzung, dass bei Raumtemperatur 10, 50, bzw. 90% der Wärmeleitung in kristallinem PbTe über Phononen mit mittleren freien Weglängen unter 6, 42, bzw. 860 nm erfolgt. Diese Grenzwerte der mittleren freien Weglänge nehmen mit steigender Temperatur ab: bei 400 °C werden 10 bzw. 50% der Wärmeleitung bei m.f. Weglängen unter 3 bzw. 25 nm getragen. Folglich sind Substitutions-Störstellen im Pb-Untergitter, die bevorzugt Phononen im m.f. Weglängenbereich von 3–10 nm streuen, mit höherer Temperatur zunehmend wirksam für die Senkung der Wärmeleitfähigkeit, insbesondere wenn die Phononen mit den Verspannungsfeldern der Substitutionsstörstellen wechselwirken.

Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass alle in diesem Gradientenversuch erzielten Werte der Wärmeleitfähigkeit sich letztlich im Bereich PbTe-artiger Charakteristik bewegen und noch nicht die im nachfolgenden Abschnitt diskutierten extrem niedrigen Werte mit flacher Temperaturcharakteristik erreichen. Entsprechend sind wesentliche dort wirksame Merkmale in der hier diskutierten stöchiometrischen LAST-Serie nicht ausgebildet.



**Abbildung 30:** Änderung der Beweglichkeit bei Raumtemperatur, berechnet aus der elektrischen Leitfähigkeit und Hall-Konzentration, mit der Temperatur der Langzeit-Temperung



**Abbildung 31** Unterschiedliche Mikrostrukturen auf  $\mu\text{m}$ - und  $\text{nm}$ -Längenskalen bei verschiedene Behandlungstemperaturen. Das Bild zeigt auch die vermuteten Gitterkonfigurationen als Funktion der Tempertemperatur.

### 3.3 Thermoelektrische Eigenschaften der $\text{Ag}_{1-y}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$ -Verbindungen bei Variation der Zusammensetzung

Ein zentrales Ziel, das zu Beginn des Projekts formuliert wurde, ist die Verminderung der Wärmeleitfähigkeit durch die Ausbildung selbstorganisierender Nanostrukturen im Bulk-Material. Im ersten Schritt erfolgten dazu langzeitliche Temperexperimente im Temperaturgradienten, die auch eine starke Differenzierung der funktionellen Eigenschaften zur Folge hatten. Im Rückblick ist zu diesem Ansatz anzumerken, dass neben den zweifelsfrei beobachteten Nanostrukturen weitere Charakteristika des Materials in die Interpretation einzubeziehen sind; insbesondere sind die vielgestaltigen Konfigurationen der Gitterfehlordnung dazu in Betracht zu ziehen. Die besondere Schwierigkeit besteht hier darin, dass diese Konfigurationen sich der experimentellen Beobachtung weitgehend entziehen, obwohl theoretische Rechnungen in den vergangenen Jahren viel zu ihrem Verständnis beigetragen haben. Eine Korrelation der konkreten Fehlordnungssituation zur durchlaufenen Temperaturhistorie

und den resultierenden Funktionseigenschaften ist daher schwierig. Dagegen sind Nanostrukturen in ihrer mit der Temperaturhistorie wechselnden Ausprägung durch entwickelte TEM-Methoden inzwischen sicher abbildbar; im Zuge der Interpretation der Struktur-Eigenchafts-Korrelation entsteht damit die latente Versuchung, manifeste Eigenschaftsveränderungen ausschließlich mit den sichtbaren Nanostrukturen und ihren Änderungen in einen Zusammenhang zu stellen, während der Einfluss der Gitterfehlordnung möglicherweise ungerechtfertigt außer Acht gelassen wird.

Wenngleich es mit der Gradiententemperatur gelang, die Wärmeleitfähigkeit bis unter 1 W/mK abzusenken, lagen gleichzeitig die gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit unter vergleichbaren Literaturangaben. Dies spricht – neben allfällig möglichen Messungenauigkeiten – dafür, dass hier gleichzeitig mehrere Faktoren wirken, die bestimmend für die Leitfähigkeiten sind und in den verglichenen Proben in unterschiedlicher Wichtung vorliegen. Ein zusätzlicher experimenteller Parameter, der im Zuge der Bestimmung der elektrischen Eigenschaften aus der Hall-Messung zugänglich ist, ist die Konzentration der elektrischen Ladungsträger (Elektronen oder Löcher), die mittelbar Auskunft über den elektrischen Dotierungszustand gibt und damit auch Hinweise auf die Fehlordnung zulässt; ferner lassen sich auch Änderungen der Gitterkonstanten (zugänglich über diffraktometrische Präzisionsmessungen) und spezielle Eigenheiten der Elektronenbeugungsbilder aus der Gitterfehlordnung deuten. Auch die Beweglichkeit der Ladungsträger kann ein sensibler Indikator für eine Änderung der Gitterfehlordnung sein, auch hier ist aber der Einfluss von Mikro- und Nanostrukturen nicht auszuschließen und schwierig abzutrennen.

Im Projekt wurde die Ladungsträgerdichte  $n$  für verschiedene Materialzusammensetzungen nahe LAST-18 in Gegenüberstellung mit der Stöchiometrieabweichung des Ag-, Pb- und Sb-Anteils (hier geschrieben in der Notation  $\text{Ag}_{1-y}\text{Pb}_{18+x}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$ , in Anlehnung an [5, 59]) untersucht, wobei ausschließlich Ag-verarmte bzw. Pb/Sb-angereicherte LAST-18-nahe Zusammensetzungen einbezogen wurden. Die Dotierungswirkung von Ag und Sb im PbTe erklärt sich aus der nicht-isoelektronischen Ersetzung des zweiwertigen  $\text{Pb}^{+2}$  durch einwertige  $\text{Ag}^+$  und dreiwertige  $\text{Sb}^{+3}$ -Kationen auf seiner Gitterposition; die simultane Anwesenheit von Ag- und Sb-Dotierung resultiert in teilweiser oder, bei Einhaltung der LAST-Stöchiometrie weitgehender, Kompensation. Entsprechend wird Ag-Mangel den Kompensationseffekt zugunsten der durch das überschüssige Sb verursachten n-Leitung reduzieren; die Konzentration der freien Ladungsträger  $n$  steigt. Aus dem Gleichgewichts-Phasendiagramm des pseudobinären Systems  $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  [24, 25] ist ablesbar, dass die stöchiometrie Verbindung  $\text{AgSbTe}_2$  thermodynamisch nicht stabil ist. Bei mittleren Temperaturen existiert jedoch eine stöchiometrie-verschobene Phase,  $\delta\text{-AgSbTe}_2$ , mit einem wesentlich erhöhten Sb-Anteil (26.5 bis 32.1 at% Sb), die bei Abkühlung in  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zerfällt (Abbildung 11). Die Untersuchungen zur Sekundärphasenbildung hatten eine Präferenz zu leicht Sb-ange-

reicherten Zusammensetzungen auch im mittleren Bereich der LAST- $m$ -Linie (bei kleinerem  $m$  als 18, also insgesamt höheren Ag- und Sb-Gehalten) gezeigt; entsprechend wird angenommen, dass über weite Bereiche der LAST- $m$ -Zusammensetzungen einschließlich  $m=18$  eine Stöchiometrieabweichung der homogenen Mischkristalle mit Sb-Überschuss besteht. Gezielt wurden deshalb Materialien abweichend von der Stöchiometrie LAST-18 mit Sb-Überschuss bzw. Ag-Mangel in verschiedenen Wertekombinationen von  $x$  und  $y$  entsprechend der Summenformel  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$  (s. Tabelle 7) hergestellt. Die Tabelle enthält auch Angaben zur Wärmebehandlung sowie Vergleichswerte zu stöchiometrischem LAST-18, das in der Route R-2.5h-wq-505°C-2,5d-pulv-Route C hergestellt worden war.

**Tabelle 7: Zusammenstellung der untersuchten Probenzusammensetzungen mit Sb-Überschuss und Ag-Mangel –  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$**

Nominelle Zusammensetzung	at. % (nominell)				Syntheseroute
	Ag	Pb	Sb	Te	
$\text{Ag}_{0,55}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	1,39	45,51	2,52	50,56	R-2.5h-WQ-Route C
$\text{Ag}_{0,71}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,29}\text{Te}_{20}$	1,78	45,0	3,22	50,0	R-2.5h-WQ-Route C
$\text{Ag}_{0,53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{20}$	1,33	47,27	3,02	48,53	R-2.5h-WQ-Route C
$\text{Ag}_{0,442}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	1,12	45,63	2,53	50,7	R-2.5h-WQ-Route C
$\text{Ag}_{0,12}\text{Pb}_{19,48}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_{20}$	0,30	48,7	1,0	50,0	R-2.5h-WQ-Route C
$\text{Ag}_{0,46}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,533}\text{Te}_{20}$	1,15	45,0	3,85	50,0	R-2.5h-WQ-Route C
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	2,5	45,0	2,5	50,0	R-2.5h-wq-505°C-2,5d-pulv-Route C

Für die Zusammensetzung  $\text{Ag}_{0,12}\text{Pb}_{19,48}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_{20}$  wurden die Ag- und Sb-Anteile entsprechend der separaten maximalen Löslichkeiten in PbTe bei Raumtemperatur gewählt [16], der Pb-Anteil wurde erhöht, um das Metall:Te-Verhältnis beizubehalten (entsprechend handelt es sich hier etwa um Sb-angereichertes LAST-80, d. h. die Gesamtkonzentration der Ag+Sb-Substitution im PbTe beträgt nur ca. ein Viertel derer von LAST-18). Eine hohe Konzentration an Pb-Leerstellen, die elektrisch als Akzeptorzustände wirken, sollte durch die kompensierende Pb-Einwaage unterbunden werden. Als Folge hoher Pb-Leerstellenkonzentrationen und der daraus folgenden Kompensation wurde verstärktes (bzw. zu niedrigeren Temperaturen verschobenes) bipolares Transportverhalten beobachtet [60]. Die Motivation zur Wahl dieser Zusammensetzung war, die Bildung Ag- und Sb-reicher Phasenausscheidungen [12] durch sichere Vermeidung einer Übersättigung auszuschließen. Rückblickend ist diese Überlegung als nicht zielführend einzustufen; die gekoppelten Löslichkeiten von Sb und Ag sind weit höher als die separaten und stellen kein Hindernis für die Bildung einphasigen Materials in der Nähe von LAST-18 sowie auch mit weit höheren Sb+Ag-Anteilen dar; Grund für die Bildung der Sekundärphasen ist vielmehr die dem Phasendiagramm inhärente

Tendenz zur Entmischung bei der Erstarrung aus der Schmelze. Andererseits zeigte sich auch, dass eine verbesserte Homogenität des Materials nicht mit einer systematisch veränderten (gesteigerten) Trägerdichte in Zusammenhang zu bringen ist; hier spielt wahrscheinlich die Dotierungskompensation eine bestimmende Rolle, verbunden mit der dominierenden Kopplung der Löslichkeit beider Zusätze. Auch diese Beobachtung stützt die These, dass das Homogenitätsgebiet des "LAST-Mischkristalls" weit in Richtung hoher Ag-( $\approx$ Sb-)Gehalte ausgedehnt ist, jedoch schmal vertikal dazu (in Richtung Ag- oder Sb-Anreicherung auf Kosten der jeweils anderen Dotierung).

Weitere Zusammensetzungen wurden gewählt unter Inkaufnahme der Bildung von telluridischen oder elementaren Ausscheidungen von Sb, indem dies ggf. über seine Löslichkeit hinaus zugegeben wurde wie im Falle von  $\text{Ag}_{0,46}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,553}\text{Te}_{20}$ . Hohe Überschüsse an Sb scheiden sich in fein verteilten Plättchenstrukturen in der Matrix aus; die hohe Grenzflächenkonzentration ist förderlich im Sinne einer graduellen Senkung der Gitterwärmeleitfähigkeit. Weniger überkonzentrierte Sb-Gabe, die sich noch im Rahmen der (Differenz zur Ag-)Löslichkeit bewegt, äußert sich in der Zunahme der Elektronenkonzentration. Von den Zusammensetzungen  $\text{Ag}_{0,55}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  und  $\text{Ag}_{0,442}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  wurde in der Literatur eine relativ hohe Trägerbeweglichkeit und elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig niedriger Wärmeleitfähigkeit berichtet (Hsu et al [10]). Mangels näherer mikrostruktureller Information aus dieser Arbeit wurde in unserem Projekt stärker Wert auf REM-Untersuchungen an diesen Zusammensetzungen gelegt, während die Interpretation in [10] sich überwiegend auf Nanostrukturen stützte, die in umfangreichen TEM/HRTEM-Studien nachgewiesen worden waren. Dagegen fehlen Aussagen zur tatsächlichen chemischen Zusammensetzung der funktionsbestimmenden Matrixphase oder dem Gehalt an Sekundärphasen, infolge deren Ausscheidung sich die Zusammensetzung der Matrix insbesondere hinsichtlich des Ag- und Sb-Anteils deutlich verschieben kann. In unserem Projekt wurde nachgewiesen, dass dadurch die Funktionseigenschaften erheblich beeinflusst werden können [12]. Im Ergebnis bleibt die Folgerung, dass berichtete Einwaagekonzentrationen nicht unhinterfragt als Zusammensetzung der untersuchten Transportproben verstanden werden können; Homogenitätsaussagen oder Analytik an den Proben selbst sind erforderlich.

Zum Verständnis der in verschiedenen Proben angetroffenen extrem niedrigen Wärmeleitfähigkeit, die Werte bis  $0.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  oder sogar darunter erreicht, wurde von Zhang et al [61, 62] der Wechsel der Festkörperlöslichkeit nahe der Grenzen des einphasigen  $\delta$ - $\text{AgSbTe}_2$ -Gebietes (Abbildung 11) untersucht und gefunden, dass *in situ* Komposite synthetisierbar sind, die  $\text{Ag}_2\text{Te}$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  eingebettet in der  $\text{AgSbTe}_2$ -Matrix in Ag-reichem  $\text{Ag}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-x}$  bzw. Sb-reichem  $\text{Ag}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_{1+y}$  enthalten, was in einer extrem niedrigen Wärmeleitfähigkeit resultiert. Ein Wert von  $0,6 \text{ W}/\text{mK}$  wurde an Sb-reichem  $\text{Ag}_{0,71}\text{Sb}_{1,29}\text{Te}_2$  gemessen, bei hohen Gütewerten  $ZT$  von 1,4 in Verbindung mit nanoskaligen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Ausscheidungen [62].

Diese Ergebnis motivierte den Ansatz einer Mischung dieser Zusammensetzung mit PbTe um zu prüfen, ob sich die förderlichen Ausscheidungen auch dann noch bilden. Die Mikrostruktur und die thermoelektrischen Eigenschaften von  $\text{Ag}_{0,71}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,29}\text{Te}_{20}$  wurden untersucht.

Die Beschränkung auf Sb-reiche Zusammensetzungen fußte auf der Beobachtung, dass erhöhte Ag-Zugabe stets zur Bildung von  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Ausscheidung führte. Diese durchlaufen nahe  $140\text{ °C}$  eine Phasenumwandlung zwischen  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  und  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ , die sich in den Funktionseigenschaften als Hysterese äußert und ggf. die Stabilität der Funktionseigenschaften nachteilig beeinflusst. Als aussichtsreich wurden deshalb Sb-reiche Zusammensetzungen nahe LAST-18 eingeschätzt, deren Verhältnis  $\text{Ag}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  nominell in den Grenzen der homogenen  $\delta\text{-AgSbTe}_2$ -Phase liegt. In diesem Fall könnte man die Bildung von nanoskalierten Ausscheidungen von  $\delta\text{-AgSbTe}_2$  in der LAST-Matrix durch Keimbildung in einer *in-situ* Route, gefolgt von Wachstumsprozessen in folgenden Wärmebehandlungen erwarten. Die Zusammensetzung  $\text{Ag}_{0,53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{20}$  wurde in diesem Sinne ausgewählt, um ein reproduzierbares Material mit Nanoeinschlüssen [6] und gleichzeitig hoher Ladungsträgerdichte zu erzeugen [60].

Die temperaturabhängigen Funktionseigenschaften dieser Zusammensetzungen wurden nach dem Sintern umfassend bestimmt und sind im 6. Zwischenbericht [63] dargestellt und diskutiert worden. Eine Übersicht der Ergebnisse gibt Tabelle 8. Sie belegen, dass die Trägerdichte über die Zusammensetzung gesteuert werden kann; jedoch machen die relativ starken Änderungen in  $n$  auch bei geringen Verschiebungen des Ag- and Sb-Gehaltes deutlich, dass auch hier die Zusammensetzung nicht der einzig bestimmte Parameter ist, sondern weitere Faktoren, die mit der thermischen Historie verknüpft sind (Grenzflächenkonzentrationen, Gitterfehlordnung), die Reproduzierbarkeit des Materials stark beeinflussen. In der Stöchiometrie  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$  stammt unter der Annahme der Bildung von in der Matrix gelösten Ag-Sb Paaren der Hauptbeitrag zur Ladungsträgerdichte von dem überschüssigen (nicht durch den Ag-Gehalt kompensierten) Sb, das sich in der PbTe-Matrix löst und auf dem Pb-Platz als Donator eingebaut wird. Lokale Inhomogenitäten, die mit den statistisch verteilten Sb-Atomen in der Matrix verbunden sind, wurden in NMR-Untersuchungen nachgewiesen [60]. So wird beispielsweise bei der Zugabe von  $\text{Ag}_{0,53}\text{Sb}_{1,2}$  ein Anteil von  $(1-x)/(1+z) = 0,53 / 1,2 = 44\%$  des Sb (oder weniger, falls sich Ag als  $\text{Ag}_2\text{Te}$  ausscheidet) in Ag-Sb Paaren gebunden. Die verbleibenden 56% des Sb können als Donatoren zur Ladungsträgerdichte beitragen, soweit sie nicht, bedingt durch begrenzte Löslichkeit / Entmischungsvorgänge ausgeschieden wurden. In den untersuchten Materialien ist dies ein praktisch wesentlicher Faktor; die Prozesse, die zur Ausscheidung Sb-reicher Sekundärphasen führen, wirken also direkt auf die Trägerdichte zurück. Dennoch ist in Tab. 8 keine klare Korrelation zwischen dem nominellen Sb-Überschuss und der Trägerdichte auszumachen, eher scheint

eine hohe Trägerdichte an ein niedriges Ag:Sb-Verhältnis gebunden zu sein. Eine Abhängigkeit der trägerdichterelevanten Merkmale der Fehlordnung von der Ag-Konzentration ist zu vermuten.

In Tabelle 9 sind ungefähre Angaben zum Volumenanteil der Sekundärphasen aufgenommen. Die Gegenüberstellung zum  $\text{Ag}_{0.53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{20}$  in Tabelle 8 (letzte drei Zeilen) zeigt, dass dieser Anteil maßgeblich über die Wahl der Syntheseroute steuerbar ist. Die nach Route D hergestellte Probe zeigt eine etwas höhere Trägerdichte  $n$  als diejenige aus Route C, wo mehr Sb ausgeschieden wurde. Im Vergleich zeigen die Daten von Levin [ ] zu dieser Zusammensetzung höheres  $n$ ; seine Präparation beinhaltet eine Temperung für 2 Tage bei 450 °C, die zu einem weitgehenden Einlösen des bei der Erstarrung ausgeschiedenen Sb in der Matrix führt. Die Route C enthält diesen Tempersschritt ebenfalls, jedoch nur mit 4 h Dauer (Abbildung 3), was wahrscheinlich nicht ausreichend zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze / zur Einstellung des Gleichgewichts der Fehlordnung sein dürfte. Entsprechend sollte Route C um ein verlängertes Tempern bei 450 °C (1–2 d) zur Verbesserung der Homogenität und Erhöhung der Trägerdichte ergänzt werden. Folgende Sinterschritte sollten entsprechend nicht bei wesentlich höheren Temperaturen als 450 °C erfolgen, um die erzielte Homogenität nicht wieder zu beeinträchtigen. Die hier gefolgerte langsame Einstellung kompositioneller und struktureller Gleichgewichte sollte sich experimentell unmittelbar durch mehrstündige Hochtemperatur-Hall-Messungen verfolgen lassen. Eine entsprechende Anlage ist beim DLR im Aufbau und hat bereits den Testbetrieb erreicht.

Aus Tabelle 8 liest man ab, dass bei einem Ag:Sb-Verhältnis von 0.3 die höchsten  $n$  erhalten werden. Die Akzeptorwirkung der Pb-Leerstellen bei Metallmangel im Gitter, d. h. wenn  $[(1-y) + 18 + (1+z)] < 20$  ist, tritt weniger stark in Erscheinung. Da bei der Ausscheidung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  dem Gitter auch Te entzogen wird, nähert sich das System der ausgeglichenen Bilanz an; entsprechend nehmen die Leerstellen ab.

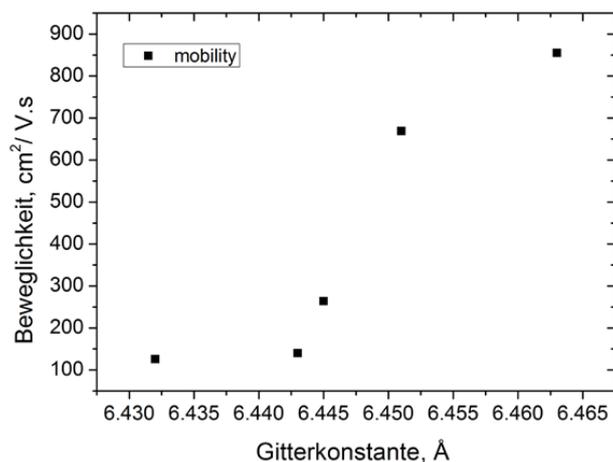
Tabelle 8: Elektrische Eigenschaften bei Raumtemperatur: Hall-Koeffizient  $R_H$ , Ladungsträgerdichte  $n$ , Beweglichkeit  $\mu$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , und Seebeck-Koeffizient  $S$ . Die Daten für „quenched-annealed“  $Ag_{0,53}Pb_{18}Sb_{1,2}Te_{20}$  aus [60] wurden zum Vergleich mit dargestellt, da die Herstellungsmethode der unseren ähnlich ist.

Nominelle Zusammensetzung	Ag/Sb-Verhältnis	Differenz Sb – Ag	Hall-Ko $R_H$ , $cm^3/As$	$N_V$ , $cm^{-3}$	Beweg., $\mu$ $cm^2/Vs$	$\sigma$ , $S/cm$	Seebeck-Koeff., $S$ , $\mu V/K$	Gitter-parameter $A$
$Ag_{0,55}Pb_{18}SbTe_{20}$	0,55	0,45	-6,3	$9,9 \pm 4,1E+17$	570	90,5	-240	-
$Ag_{0,442}Pb_{18}SbTe_{20}$	0,44	0,56	-3,9	$15,7 \pm 0,77E+17$	669	171	-194	6.451
$AgPb_{18}SbTe_{20}$	1	0	-3,8	$16,3 \pm 0,34E+17$	844	221	-190	-
$Ag_{0,71}Pb_{18}Sb_{1,29}Te_{20}$	0,55	0,58	-1,75	$3,6 \pm 1,5E+18$	126	72	-220	6.432
$Ag_{0,46}Pb_{18}Sb_{1,533}Te_{20}$	0,3	1,073	-0,21	$3,0 \pm 0,4E+19$	141	676	-70 (HT-S $\sigma$ )	6.443
$Ag_{0,12}Pb_{19,48}Sb_{0,4}Te_{20}$	0,3	0,28	-0,28	$2,3 \pm 0,14E+19$	190	679	-120 (HT-S $\sigma$ )	-
$Ag_{0,53}Pb_{18}Sb_{1,2}Te_{20}$	0,442	0,67	-1,94	$32 \pm 0,76E+17$	855	450	-180 (HT-S $\sigma$ )	6.463
$Ag_{0,53}Pb_{18}Sb_{1,2}Te_{20}$ (Route D)	0,442	0,67	-1,65	$38,0 \pm 3,4E+17$	264	160	-130 (HT-S $\sigma$ )	6.445
$Ag_{0,53}Pb_{18}Sb_{1,2}Te_{20}$ (quenched-annealed, Levin 2009 [60])	0,442	0,67	NA	$80,1E+17$	NA	NA	NA	NA

**Tabelle 9. Häufig beobachtete Sekundärphasen in  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$ -Proben.**

	Secondary phase compositions as detected by EDXS	Approx. area-fraction of secondary phases, vol%
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	$\text{Ag}_2\text{Te}$ , Sb	<2
$\text{Ag}_{0.71}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1.29}\text{Te}_{20}$	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	$\approx 1$
$\text{Ag}_{0.55}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	Te, $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , $\text{AgSbTe}_2$	<1
$\text{Ag}_{0.442}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	Te-rich, $\text{Sb}_2\text{Te}_3$	<1
$\text{Ag}_{0.53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{20}$ (quenched+ Route D)	Te, Sb	$\ll 1$
$\text{Ag}_{0.53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{20}$	Sb	$\approx 2$
$\text{Ag}_{0.46}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1.553}\text{Te}_{20}$	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , $\gamma\text{-SbTe}$	-
$\text{Ag}_{0.12}\text{Pb}_{19.48}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{20}$	$\delta\text{-SbTe}$	<1

Augenfällig sind die starken Schwankungen der Beweglichkeit zwischen den Proben (Tabelle 8). Es zeigt sich, dass Proben mit großer Gitterkonstante höhere Beweglichkeit aufweisen. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 32 dargestellt. Denkbar ist, dass die Aufweitung des Gitters primär durch Pb-Zwischengitteratome verursacht ist [50], begründet im großen Ionenradius des  $\text{Pb}^{2+}$  [56]. Das Donatorverhalten des  $\text{Pb}_i$  könnte zusätzliche Pfade für die elektrische Leitfähigkeit mit hoher Beweglichkeit schaffen. Offen bleibt bei dieser Argumentation jedoch, weshalb die Gitterverzerrungen, die durch die Zwischengitteratome verursacht werden, sich nicht limitierend auf die Beweglichkeit auswirken. An dieser Stelle sind weitere Untersuchungen erforderlich, um den Zusammenhang zwischen lokaler Fehlordnung und den elektrischen Eigenschaften, insbesondere der Beweglichkeit, besser zu verstehen. Auffallend ist, dass sich eine Korrelation der Beweglichkeit zu kompositionellen Parameter aus Tab. 8 nicht ablesen lässt.



**Abbildung 32: Darstellung der Beweglichkeit über der Gitterkonstante**

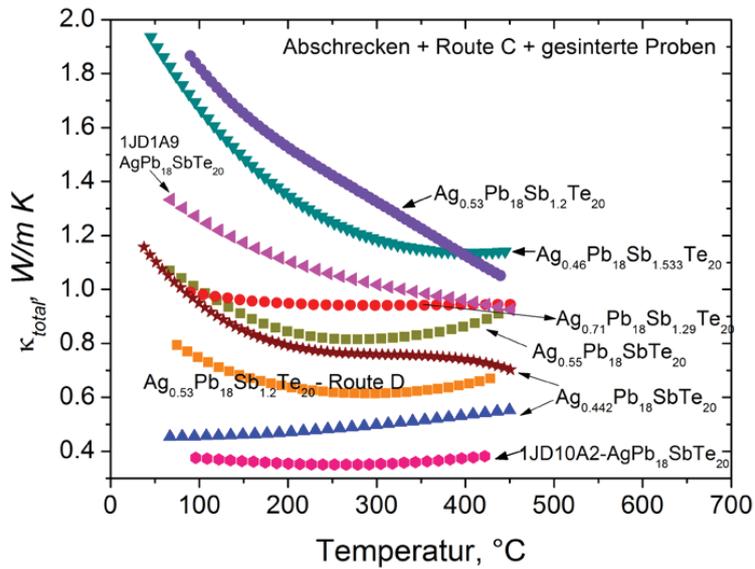


Abbildung 33: Temperaturabhängige Gesamtwärmeleitfähigkeit für verschiedene Zusammensetzungen  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$ .

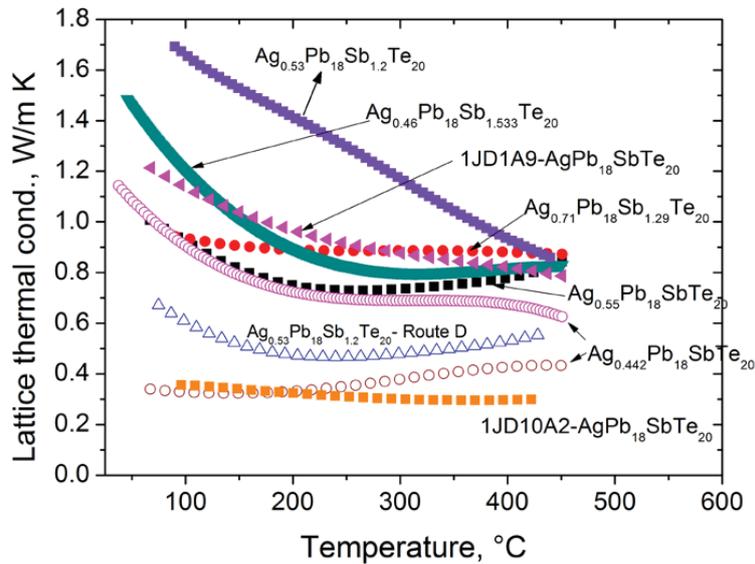


Abbildung 34: Gitterwärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für verschiedene Zusammensetzungen  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$ .

Die Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die Gesamt- und Gitterwärmeleitfähigkeit der Proben, die nach dem Abschrecken mittels der Routen C und D und nachfolgendem Sinterpressen hergestellt wurden. Auffallend ist die starke Variation der Wärmeleitfähigkeit bei compositionell insgesamt geringen Unterschieden. Einige der Proben zeigen typisch PbTe-artiges Verhalten, andere verhalten sich glasartig mit teilweise extrem geringen Werten; so

wurde für  $\text{Ag}_{0,422}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  ein Wert von nur  $\kappa_{total} = 0,4 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  bei Raumtemperatur gemessen. Auch hier ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung nicht der (allein) determinierende Faktor ist; eine weitere  $\text{Ag}_{0,422}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ -Probe zeigt PbTe-artiges Verhalten, wenngleich mit etwas niedrigeren Werten als bei anderen Proben (Abbildung 33). Auch die Proben mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{0,53}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{20}$  haben in verschiedenen Herstellungsrouten verschiedene Werte der Wärmeleitfähigkeit erbracht. Nach Abschrecken + Route D wurde hier eine verringerte Wärmeleitfähigkeit und auch sehr niedrige Trägerbeweglichkeit gefunden (Tabelle 8). Die starke Hemmung des Transports sowohl der Ladungsträger als auch der Phononen kann hier nanoskaligen Inhomogenitäten oder Kompositionsfluktuationen in der Matrix mit starker Streuung an den Interfaces (Kapitza Widerstand) zugeschrieben werden.

Mittels NFS (nuclear forward scattering) und NIS (nuclear inelastic scattering, inelastische Kernstreuung) hat der Projektpartner FZJ [64] experimentell eine Fehlanpassung im akustischen Bereich der DPS (Phononenzustandsdichte) zwischen der Matrix und Sekundärphasen-Nanostrukturen in verschiedenen LAST-Zusammensetzungen nachgewiesen. Dieser gitterdynamische Mismatch zwischen der Matrix und den Sekundärphasen-Einschlüssen ist die physikalische Quelle für eine starke Streuung akustischer Phononen.

Die Synthese nach Route D favorisiert eine Entmischung im Zweiphasengebiet zwischen Schmelze und LAST-Mischkristall unterstützt durch eine niedrige Kühlrate von 2 K/h (Abbildung 4), jedoch ohne Haltepunkt; demnach kann man als Folge einer ausgeprägten mikroskaligen Phasensegregation die Bildung von Kompositionsfluktuationen erwarten, die entsprechend starke Grenzflächenstreuung verursachen und die Gitterwärmeleitfähigkeit und Beweglichkeit begrenzen. Daneben spielt die Temperaturhistorie eine entscheidende Rolle für die Ausbildung der Gitterstruktur und ihrer Fehlordnung.

Aus der experimentellen Beobachtung, dass auch das Temperatur-Zeit-Regime sowie die mechanischen Bedingungen während des Schmelzzustandes sich auf den Phasenbestand des Materials wesentlich auswirken, lässt sich folgern, dass die Schmelze komplex zusammengesetzt ist und durch ihre Beschaffenheit verschiedene Startbedingungen für die Erstarrung des Materials vorgegeben werden können. Es wird angenommen, dass es in der Schmelze zur Bildung von Assoziaten mit molekularer Struktur kommt, unter denen die verschiedenen Telluride aufgrund ihrer großen negativen Mischungsenthalpien bei hohen Temperaturen [44] eine besondere Rolle spielen. So ist es naheliegend, dass auch die Temperatur und Durchmischung der Schmelze sowie die eingesetzten Ausgangsstoffe (Elemente oder Telluride) die Keimbildung, das Entmischungsverhalten und damit den Haupterstarrungspfad mitbestimmen. In diesem Sinne wäre eine systematische Untersuchung zum Einfluss der Schmelztemperatur von dem Abschrecken auf die Produkteigenschaften (Mikrostruktur und Funktionseigenschaften) wertvoll, um daraus vereinfachte Strategien zur reproduzierbaren Synthese der komplexen LAST-Verbindungen abzuleiten. Ein weiterer bestimmter Parameter für die resultierende Morphologie und Gitterstruktur ist die Kinetik der Phasensegregation, die wesentlich von den aufgeprägten Kühlraten abhängt. Hier wäre über alternative Methoden des Abschreckens, auch mit etablierten Verfahren der Schnellerstarrung, nachzudenken.

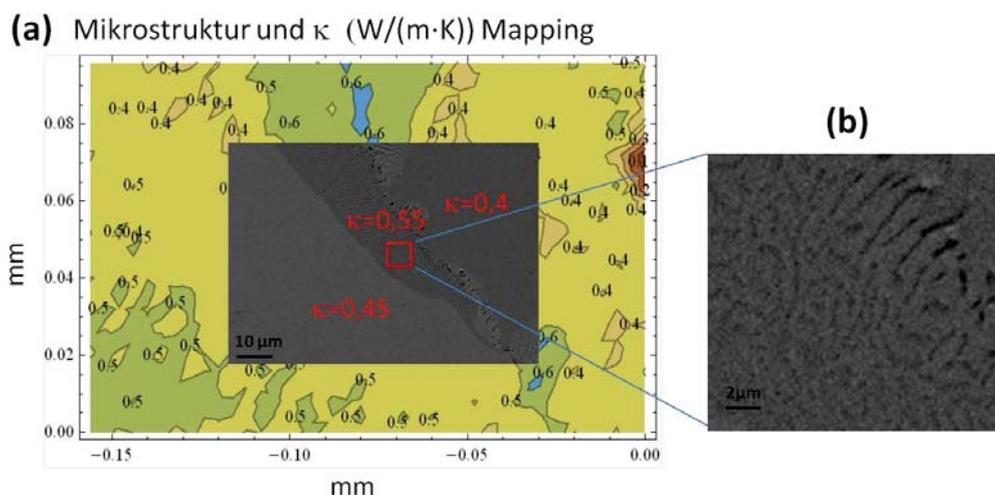
Die niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit  $\kappa_L$  in  $\text{Ag}_{0,46}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,533}\text{Te}_{20}$  bei höheren Temperaturen (Abbildung 34), obwohl hier noch eine hohe Trägerdichte  $n$  vorliegt (Tabelle 8), zeigt, dass eine Senkung der Wärmeleitfähigkeit auch durch Mesostrukturierung erreichbar ist, wie es in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_x\text{Te-SrTe}$  Systeme erzielt wurde [65]. So diese ist

Zusammensetzung ein potentieller Kandidat für niedrige Wärmeleitfähigkeit bei hohem TE Leistungsfaktor. Abbn. 34 und 35 enthalten auch die Wärmeleitfähigkeit für die Probe 1JD10A2 mit stöchiometrischer Zusammensetzung  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ . Hier wird eine extrem geringe Wärmeleitfähigkeit von  $\kappa_{total} \sim 0,36 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Gitterwärmleitung  $\kappa_L$  von nur etwa  $\sim 0,3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Entscheidende Besonderheit bei der Synthese nach Route C sind die Haltezeiten der Schmelze von 2 h bei  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie im Zweiphasengebiet für 4 h bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 3), wobei speziell bei dieser Probe die Schmelze für 4 h bei  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Es kann vermutet werden, dass dieses verlängerte Halten kurz oberhalb der *liquidus*-Temperatur Bedingungen geschaffen hat, unter denen die Assoziatcluster sich zu größeren Clustern zusammenlagern können, die den Keimbildungsprozess entscheidend bestimmen. Der Haltepunkt liegt kurz oberhalb der Schmelztemperatur von  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , so dass die Bildung von Ag-reichen Tellurid-Clustern vorstellbar ist. Ebenso ist vorstellbar, dass mit der Struktur solcher größerer Assoziatcluster auch die Gitterfehlordnung einschließlich der Anlage von Ag–Sb-Paaren und nativer Defekte (Pb-Leerstellen oder -Zwischengitteratome) vorgeprägt wird. In der relativ *liquidus*-nahen Situation kann angenommen werden, dass die Bildung von PbTe-reichen Assoziaten/Clustern gegenüber einem statistischen Sb-Einbau präferiert wird, so dass bei der Erstarrung ein hoher Anteil an Sb-reichen Sekundärphasen erwartet werden kann.

Jüngere fundierte theoretische Berechnungen [66] begründen die niedrige Wärmeleitfähigkeit von PbTe mit der starken Streuung longitudinal akustischer Phononen an einer transversal-optischen Mode mit starker Anharmonizität und kleiner Gruppengeschwindigkeit. Die starke Anharmonizität resultiert aus konkurrierenden, ähnlich großen kovalenten und ionischen Bindungsanteilen zwischen Pb und Te, die PbTe in die Nähe eines Zustandes ferroelektrischer Instabilität rückt, der in den verwandten Verbindungen GeTe und SnTe vorgefunden wird [67]. Hier ist eine kleine Differenz zwischen größeren Beiträgen bestimmend für das resultierende Materialverhalten; es ist plausibel, dass dieses sensitive Gleichgewicht durch Gitterverzerrungen, die mit bestimmten Konfigurationen der Gitterfehlordnung einhergehen, verschoben werden kann, wobei auch eine Verstärkung der streuungsrelevanten Kopplung zwischen LA und TO bewirkt werden kann. Hier wird ein Mechanismus sichtbar, bei dem nicht die vielzitierten Nanostrukturen sondern spezielle Konfigurationen der Gitterfehlordnung die Ursache für eine dramatisch verringerte Wärmeleitfähigkeit bilden.

Aufgrund der beschriebenen Auffälligkeit in der Wärmeleitfähigkeit wurde 1JD10A2 als erste LAST-Probe mit der neuen vom Projektpartner IWM entwickelten TDTR-Sonde zur mikroskopisch ortsauflösenden Darstellung der thermischen Probeneigenschaften untersucht. Abbildung 35 zeigt die erhaltenen TDTR-Scans, die den mit dem REM abgebildeten lokalen Mikrostrukturen der Probe folgen, so dass eine zweifelsfreie lokale Zuordnung der Scans auf der Probenoberfläche möglich ist. Klar können die Bereiche der Matrix und Sekundärphasen unterschieden werden, wobei in beiden Gebieten außerordentlich niedrige Wärmeleitfähigkeit ( $0,45$  bzw.  $0,55 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  bei Raumtemperatur) gefunden wurde. Die Sekundärphase bildet hier eine nanoskalige eutektische Morphologie aus (Abbildung 35b), die über die hohe Grenzflächenkonzentration die niedrige Wärmeleitfähigkeit verständlich macht. Dabei liegt der Volumenanteil der Matrix weit über 95%, so dass auch die niedrige effektive Wärmeleitfähigkeit der Probe primär über die Eigenschaften der Matrix zu erklären sind. Tatsächlich liefert der TDTR-Scan den unmittelbaren

Nachweis, dass tatsächlich die im REM-Bild homogen erscheinende Matrixphase nochmals erheblich niedrigere Wärmeleitfähigkeit aufweist als die nanolamellare Sekundärphase.



**Abbildung 35: (a) Lokales Mikromapping der Wärmeleitfähigkeit an der Probe 1JD10A2 berechnet aus einem TDTR-Scan über eine Fläche von  $150 \times 90 \mu\text{m}^2$  in lokaler Korrelation mit einer elektronenmikroskopischen Aufnahme des zentralen Ausschnitts (b) Hochaufgelöstes REM-Bild der Sekundärphase in der „Mittelamerika“-Region: Eine hohe Konzentration nanoskaliger Lamellen ist erkennbar.**

Eutektische Mikrostrukturen vermindern die Wärmeleitfähigkeit infolge der Streuung an den zahlreichen Grenzflächen. Die Sekundärphase, die bei geringer Auflösung im Zentrum von Abb. 36a, morphologisch scharf abgegrenzt gegen die umgebende Matrix, als homogener Einschluss erscheint, hat eine nominelle Zusammensetzung von ca. 60 mol% an  $2 \text{PbTe}$  und 40 mol% an  $\text{AgSbTe}_2$  (entspricht der Stöchiometrie von LAST-3). Bei näherer Betrachtung im REM mit höherer Auflösung zeigt sich, dass der beschriebene Einschluss tatsächlich keine homogene Phase darstellt, sondern aus nanoskaligen Lamellen in eutektischer Morphologie zusammengesetzt ist (Pseudophase). Die scharfe räumliche Abgrenzung spricht dafür, dass diese Ausscheidungen sich bei höheren Temperaturen zunächst als homogene Phase bilden; die relativ stabile mittlere Zusammensetzung sowie die Tatsache, dass diese Pseudophase wiederholt in verschiedenen LAST-18-Proben gefunden wurde, lassen vermuten, dass das Phasendiagramm eine Struktur enthält, die diese Konzentration (Sb-angereichertes LAST-3) bei höheren Temperaturen präferiert und stabilisiert. Das Auftreten eines Minimums, evtl. einer eutektischen Struktur oberhalb der Mischungslücke wird vermutet (s. Abb. 37). Dies schließt die Annahme ein, dass die Mischungslücke nicht bis zur Solidus-Fläche reicht, sondern nur bei niedrigeren Temperaturen besteht und der Mischkristall in Übereinstimmung mit dem überkommenen Phasendiagramm (Abb. 12) sich bei Temperaturen nahe der solidus-Fläche über weite Konzentrationsbereiche von  $\text{PbTe}$  bis zum  $\text{AgSbTe}_2$ -nahen Zweiphasengebiet erstreckt. Offen ist die Frage, ob er bei erhöhter Sb-Konzentration entsprechend der Verbindungslinie zwischen  $\text{PbTe}$  und der  $\delta\text{-AgSbTe}_2$ -Phase in lückenloser Mischbarkeit bis zur  $\delta$ -Phase existiert.

Die Zusammensetzung LAST-3 wurde zur näheren Untersuchung als separate Probe präpariert; die beobachtete Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung sind in Abbildung 19 dargestellt. Abbildung 36 veranschau-

licht schematisch den vermuteten Mechanismus der Phasensegregation, der zu der lamellaren Nanostruktur in der Pseudophase LAST-3 führt. Lokale Konzentrationsfluktuationen im Erstarrungsprozess führen zu geringen Volumenanteilen an LAST-nahen Ausscheidungen mit stark erhöhter Ag- und Sb-Konzentration, die als Mischkristalle oberhalb der Mischungslücke existieren und bei weiterer Abkühlung in die Randkomponenten der Lücke zerfallen. Hervorzuheben ist dabei, dass sich die Ausscheidungen von der LAST-Linie in Richtung höheren Sb-Gehalts entfernen; dies gilt sowohl für die LAST-3-Pseudophase als auch für die Randkonzentrationen der Mischungslücke. Die Ursache dafür könnte in der Gestalt des Homogenitätsgebiets des Mischkristalls im Schnitt vertikal zur LAST-Linie liegen. Die starke Tendenz zu Sb- und Ag-reichen Ausscheidungen ist Ausdruck der geringen Breite in dieser Richtung; eine prinzipielle Ähnlichkeit der Gestalt zur  $\delta$ -AgSbTe<sub>2</sub>-Phase, wenngleich mit geringerer Stöchiometrieabweichung, würde die Sb-Anreicherung erklären; andererseits könnte auch eine starke Abhängigkeit der Breite der Mischungslücke von der Sb-Konzentration vorliegen, mit besonders geringer Breite bei höherer Sb-Konzentration. Weitere Untersuchungen mit dem hier entwickelten Gradientenverfahren ausgehend von der Startzusammensetzung LAST-3 wären geeignet, die Gestalt der Mischungslücke genauer zu untersuchen.

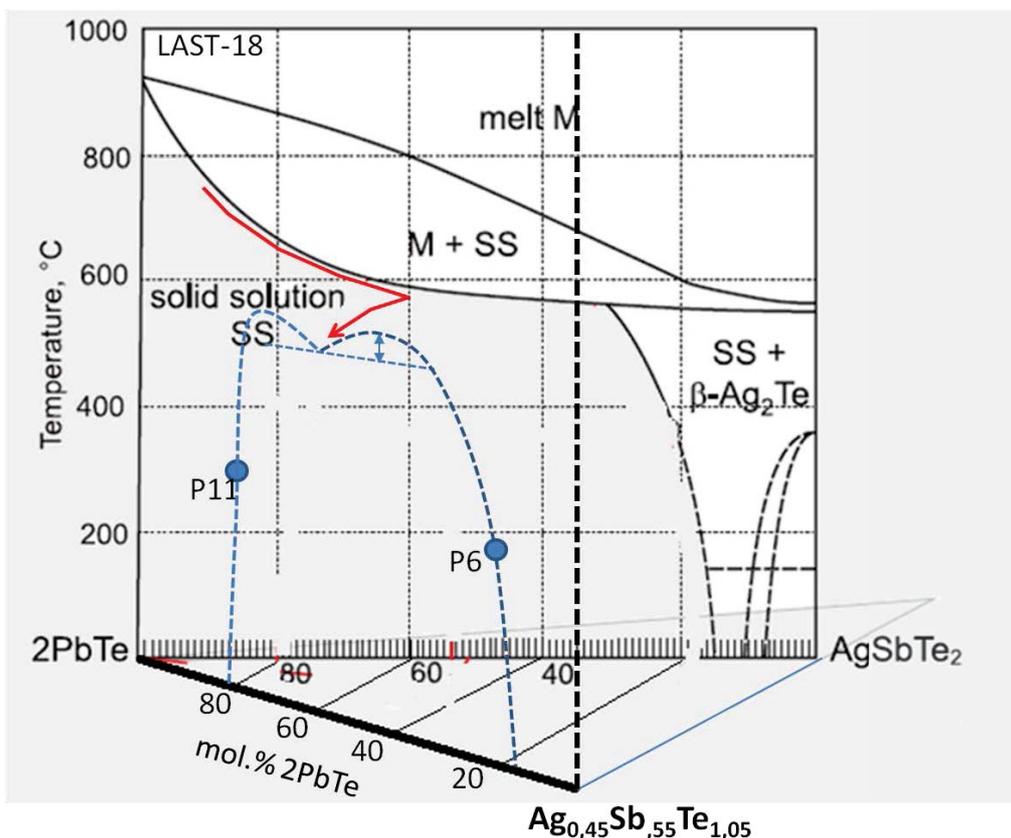


Abbildung 36: Schematische Veranschaulichung einer vermuteten eutektischen Struktur im LAST-Mischkristall oberhalb der Mischungslücke im 2 PbTe – AgSbTe<sub>2</sub> – Ag<sub>0,9</sub>Sb<sub>1,05</sub>Te<sub>2,1</sub>-Phasendiagramm. Aus dem Auftreten einer "Sekundärphase" mit mesoskopig homogener Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke, die sich bei höher auflösender Betrachtung als ein nanoskaliges lamellares Gefüge erwies, wird gefolgert, dass die Grenzfläche zwischen

dem bei Temperaturen kurz unterhalb der solidus-Fläche in einem breiten Konzentrationsbereich existierenden Mischkristall und der sich darunter öffnenden Mischungslücke ein lokales Minimum bei der Konzentration der beobachteten Pseudophase enthält, in dem sich bei langsamer Abkühlung zunächst die eutektische Konzentration homogen einstellt und nach Unterschreiten der eutektischen Temperatur der Zerfall in die Randkonzentrationen der Mischungslücke einsetzt.

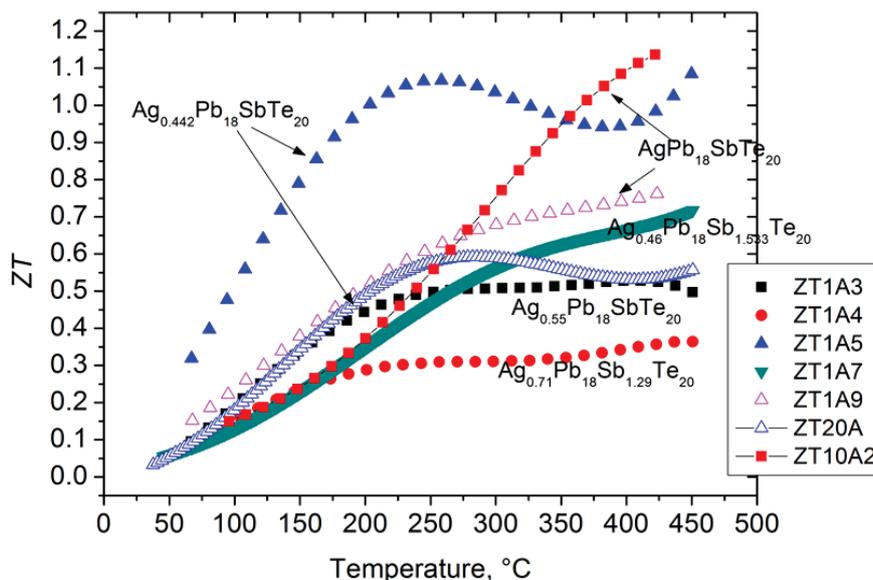


Abbildung 37: Die Gütezahl  $ZT$  als Funktion der Temperatur, berechnet für verschiedene LAST-Systeme.

Abbildung 37 zeigt, dass die extreme niedrige Wärmeleitfähigkeit in  $\text{Ag}_{0.442}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  und  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (1JD10A2) zu hohen Gütewerten  $ZT > 1$  führt, obgleich die elektrische Leitfähigkeit und damit der Leistungsfaktor nur mäßige Werte erreichen. Mittlere Werte der elektrischen Leitfähigkeit führen zusammen mit der sehr geringen thermischen Leitfähigkeit der  $\text{Ag}_{0.442}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ -Probe zu hohen Werten der Gütezahl  $ZT$  von ca. 1,1 bei 450 °C (Abb. 12) im Vergleich mit anderen Legierungssystemen, die ebenfalls einen hohen Leistungsfaktor, jedoch höhere Wärmeleitfähigkeit zeigen. Mehrere der  $ZT(T)$ -Kurven weisen einen ungewöhnlichen Verlauf mit Doppelmaxima auf. Die in die Berechnung des  $ZT$  eingehenden Teilmessungen wurden überprüft und bestätigt. Eine eingehendere Untersuchung der Ursachen ist erforderlich; breite  $ZT$ -Maxima wären für einen hohen Wirkungsgrad in der Anwendung bedeutsam.

Die sehr geringe Gitterwärmeleitfähigkeit gemeinsam mit nahezu unverminderter Beweglichkeit (bezogen auf stöchiometrisches LAST) eröffnet einen Ansatz zu einer weiteren Anhebung der  $ZT$ -Werte, sofern es gelingt, dieses Material mit verbesserter thermoelektrischer Optimierung zu reproduzieren.

#### **4. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die Positionen des zahlenmäßigen Nachweises finden sich im Schlussverwendungs-nachweis zum Projekt, der vom Controlling des DLR bereits 2012 an den Projektträger übermittelt wurde. Der weit überwiegende Anteil der Projektmittel wurde für wissenschaftliches Personal verwendet, ein kleinerer Anteil für Sachmittel und Reisen. Fremdbeauftragungen oder größere Geräteinvestitionen wurden aus dem Projekt nicht finanziert.

#### **5. Notwendigkeit und Angemessenheit**

Die Projektmaßnahme war als ein Element des Wissenschaftlichen Vorprogramms „Thermoelektrika“ des BMBF dem nachfolgenden regulären Förderprogramm „ThermoPower“ mit dem Ziel der Entwicklung des wissenschaftlichen Umfeldes und Klärung wichtiger Grundlagenpositionen vorangestellt und damit speziellen Randbedingungen unterworfen. Als reiner Institutsverbund war „NanoKoCh“ weit im vorwettbewerblichen Bereich angesiedelt, die Thematik war im Schwerpunkt auf die Klärung von Grundlagenaspekten der thermoelektrischen Materialproblematik ausgerichtet.

Der gewählte Gegenstand ist hoch attraktiv; die Klärung der Herstellungsbedingungen für das thermoelektrische Materialsystem mit den mit Abstand höchsten berichteten Gütewerten und Wirkungsgraden und eine Einschätzung der Aufskalierbarkeit für die industrielle Materialproduktion sind von höchster Relevanz für die Bewertung des Anwendungspotentials und die Beurteilung von Zeiträumen bis zur praktischen Umsetzbarkeit. Ebenso ist das grundlegende Verständnis der festkörperchemischen und festkörperphysikalischen Zusammenhänge, die solche hohen Werte der Materialperformance ermöglichen, von großer Wertigkeit, da es zu Strategien zur Materialverbesserung führt, die über die konkret im Projekt untersuchte spezifische Materialklasse weit hinausreichen.

Andererseits ist der Untersuchungsgegenstand mit einem hohen Risiko behaftet, das durch die Komplexität des Materialsystems und die damit sehr komplizierte Materialherstellung gegeben ist sowie durch die starke Abhängigkeit der Materialeigenschaften von einer Vielzahl von Faktoren, die die Identifikation reproduzierbarer Herstellungsrouten verzögert und das Auffinden klarer kausaler Zusammenhänge zwischen den Parametern der Herstellung und der Steuerung der Eigenschaften sehr erschwert. Damit unterlag die Planbarkeit der Probenbereitstellung in definierten Qualitäten sowie die Prognose zum erreichbaren Fortschritt in der Materialgüte erheblichen Unsicherheiten; das erforderliche experimentelle Vorgehen ließ sich zu Beginn des Projekts kaum detailliert festlegen; entsprechende Unwägbarkeiten bestanden in der Wahl und Bereitstellung adäquater Methoden.

Damit bestand ein erhebliches Risiko für die Zielerreichung ebenso wie für den Beantwortung der entscheidenden Frage zum Potential der produktionstechnischen Umsetzbarkeit.

Gebunden an dieses Risiko bestand zweifelsfrei die Notwendigkeit für die Förderung, die in dem bereitgestellten Umfang auch angemessen war, um fundierte Arbeiten zu beginnen und ein Einschätzungsvermögen für die Probleme der Materialklasse zu entwickeln.

Letztlich hat sich gezeigt, dass mit dem gewährten Fördervolumen wichtige methodische Voraussetzungen geschaffen und gute Zwischenergebnisse der erreichten Güte erarbeitet werden konnten; erste Labordemonstratio-

nen und anwendungsrelevante Funktionserprobung wurden dargestellt, kombinatorische Optimierungsansätze wurden in der Materialentwicklung zur Geltung gebracht. Ein großer Wert der wissenschaftlichen Ergebnisse liegt auch in den erzielten Aussagen zum Einfluss und der Überlagerung verschiedener Einflussparameter. Die Vielzahl und Qualität der wissenschaftlichen Ergebnisse sind ein Beleg für die Angemessenheit der Förderung und rechtfertigen ihren Einsatz uneingeschränkt.

Eine gezielte Fortsetzung der Arbeiten auf diesem Fundament mit der Absicht, die zahlreichen aufgezeigten konkreten experimentellen Optionen zur Klärung von Detailfragen zu realisieren, wäre äußerst wünschenswert; die Partner stimmen darin überein, dass ein gemeinsames Weiterverfolgen der wissenschaftlichen Linie sehr aussichtsreich ist und suchen nach praktischen Umsetzungsmöglichkeiten.

Durch die Bereitstellung technologierelevanter Ergebnisse wurde ein Beitrag zur Verkürzung des Entwicklungszyklus für hocheffektive thermoelektrische Materialien geleistet und eine sachliche und zeitliche Annäherung an die industrielle Verwertung erreicht. Eine besondere Stärke des Projekts lag in der hohen Kompetenz und breiten komplementären Aufstellung der spezialisierten Partner, der sehr engen und flexiblen Zusammenarbeit sowie in der Möglichkeit, im Rahmen des Projekts neuartige Methodenkonzepte umzusetzen und zu demonstrieren, was ohne den starken Hintergrund der öffentlichen Förderung nicht realisierbar gewesen wäre.

## **6. Zusammenfassung und Ausblick**

Entscheidend für die praktische Umsetzung der direkten thermoelektrischen Wandlung von Abwärme in nutzbare elektrische Leistung in einsatzfähigen Massenanwendungen ist die Bereitstellung von Thermogeneratoren für mittlere Betriebstemperaturen (bis ca. 400–500 °C), da in diesem Temperaturbereich das größte Abwärmevermögen aus technischen Prozessen und Energieanlagen anfällt. Dies erfordert die Entwicklung hocheffektiver TE Wandlermaterialien und skalierbarer Technologien zu ihrer industriellen Herstellung. Dieses Ziel stand im Fokus des „NanoKoCh“-Projekts. Zu den aussichtsreichsten Materialien für diesen Temperaturbereich mit den besten bekannten Gütewerten und gleichzeitig hoher Anwendungsnähe gehören komplexe Chalkogenide auf Basis von PbTe, darunter Pb-Sb-Ag-Te-Verbindungen (Lead-Silver-Antimony-Tellurium = „LAST“). Sie bilden unter geeigneten Bedingungen selbstorganisierende Nanostrukturen aus, denen die Fähigkeit zugeschrieben wird, die Wärmeleitfähigkeit stark abzusenken und damit die TE Güte des Materials entscheidend zu erhöhen. Entsprechend verfolgte das „NanoKoCh“-Projekt das Ziel, hocheffektive TE Halbleiter auf Basis der LAST-Verbindungen zu untersuchen und weiter zu entwickeln, insbesondere die Bildungsbedingungen vorteilhafter Nanostrukturen aufzuklären, die bislang überwiegend mit dem Mechanismus der spinodalen Entmischung begründet wurden. Gestützt auf eine breite thermoelektrische, mikrostrukturelle und gitterdynamische Charakterisierung sollten wesentliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für thermoelektrische LAST-Materialien erkannt werden. Die präparativen Ergebnisse wurden auch im Hinblick auf die Umsetzbarkeit in reproduzierbaren Verfahren zur industriellen Materialherstellung ausgewertet. Folgende Teilziele wurden im Zuge des Projekts bearbeitet:

- Entwicklung einer kombinatorischen Methodik zur Aufklärung der Präparationstechnik phasenhomogenen Materials und zur Güteoptimierung
- Entwicklung einer laserbasierten Mikroscanning-Methode zur lokalen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (IWM Freiburg); Anwendung in Kombination mit der unikaligen Technik der Seebeck-Mikrosonde zur ortsauflösenden Bestimmung der TE Güte an Gradientenproben
- Detaillierte strukturelle Analytik von Mikro- und Nanostrukturen (IOM Leipzig) und Korrelation der Beobachtungen mit den thermischen, mechanischen und TE Materialeigenschaften
- Klärung des Zusammenhangs zwischen selbstorganisierender Nanostrukturierung sowie weiteren potentiellen Phononenstreuemechanismen und der Senkung der Wärmeleitfähigkeit durch detaillierte Analyse der Gitterdynamik
- Formulierung einer Strategie zu produktionsrelevanten Aspekten des Herstellungsprozesses für hochwertige LAST-Materialien (Upscaling).

Am Beginn der Arbeit stand die schmelztechnische Erzeugung erster Proben der Zielverbindung LAST-18 und die Charakterisierung ihres Inhomogenitätszustandes sowie der thermoelektrischen Eigenschaften. Für die Projektpartner wurde relativ rasch und fortgesetzt über das gesamte Projekt Chalkogenid-Probenmaterial für analytische Untersuchungen und die Methodenentwicklung bereitgestellt.

Durch Kristallisation aus der Schmelze in evakuierten abgeschlossenen Quarzampullen wurden zunächst LAST-18, später auch veränderte Stöchiometrien unter variierenden Bedingungen der zeitlichen Temperaturführung hergestellt und funktionell hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit und Inhomogenitätsstruktur charakterisiert. Abhängig von der Temperaturführung wurde eine große Vielgestaltigkeit der Phasenzusammensetzung der Ingots, auch variierende Inhomogenitätszustände mit Korrelation zur Lage im Ingot gefunden. Alle realisierten Kühlraten münden in eine Phasenseparation innerhalb des LAST-Materials, wobei sich typische mehrphasige Mikrostrukturen bilden. Detaillierte Untersuchungen zur Zusammensetzung zeigten vor allem (Ag,Sb)Te-reiche Phasen, teilweise auch elementares Sb, seltener Te-Ausscheidungen, dagegen fast keine Pb-reichen Sekundärphasen in der LAST-18-Matrix. Morphologisch weist die Mikrostruktur eine Skalierung im Bereich von 5–50 µm auf, eine korrelierte Variation der thermoelektrischen Eigenschaften wurde durch Seebeck-Microscans bei Raumtemperatur nachgewiesen.

Sowohl bei gerichteter Erstarrung unter passiver, relativ rascher Abkühlung als auch bei definiert geführtem Temperaturregime mit langen Haltezeiten und langsamen Abkühlphasen tritt die Phasenseparation auf. Phasenbestand und Mikrostruktur variieren deutlich mit der Prozessführung und mit der Position im Ingot, ebenso die effektiven Funktionseigenschaften. Hohe Seebeck-Koeffizienten verbunden mit niedrigen thermischen Leitfähigkeiten bei mittleren Temperaturen zeigen den dominierenden Einfluss der LAST-Matrix-Phase auf die thermoelektrischen Funktionseigenschaften. Der Sekundärphasenanteil betrug anfänglich bis 10 vol% und konnte im Zuge verfeinerter Prozessrouten bis auf 1-2 vol% reduziert werden. Damit wird ihr unmittelbarer Einfluss auf die Funktionseigenschaften praktisch vernachlässigbar, jedoch wirken sich die Verschiebungen der Zusammensetzung der Matrix infolge der Phasenausscheidungen maßgeblich aus. Durch Verfeinerung der Temperaturführung, insbesondere das Abschrecken der Schmelze, die Einführung von Haltepunkten sowie langzeitiger Temperaturbehandlung wurden schließlich Proben mit hoher thermoelektrischer Homogenität erhalten.

Im Sinne einer kombinatorischen Materialentwicklung wurde ein kompakterer Stab von 40 mm Länge einer langzeitlichen Temperaturbehandlung im Temperaturgradienten unterzogen. Dadurch wurde eine funktionell inho-

mogene Probe erzeugt, wie mittels eines Seebeck-Scans bei Raumtemperatur nachgewiesen wurde. Auch die thermoelektrische Charakterisierung von Proben aus Querschnittsscheiben des Stabes zeigt eine ortsabhängige Variation der thermoelektrischen Eigenschaften (Seebeck-Koeffizient, elektrische und thermische Leitfähigkeit). Nach mehrtägiger Temperung bei 505 °C wurde eine Gütezahl  $ZT$  von ca. 1.05 erreicht. Aus den Messungen waren auch Hinweise auf eine Drift der TE Eigenschaften bereits während der Messung ablesbar, sofern die Messtemperatur die Temperatur der langzeitlichen Temperung überschritt.

Die erreichten  $ZT$ -Werte größer als 1 sind ein Beleg dafür, dass das Material vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften besitzt, die es z. B. für den Einsatz in Automobil- und Energiesystem-Anwendungen prädestinieren, so fern diese Eigenschaften langfristig stabil eingestellt werden können.

Mit den Ergebnissen wurde die Umsetzbarkeit der entwickelten Gradientenmethode nachgewiesen und zugleich belegt, dass sich damit unter definierten thermischen Bedingungen relevante Struktur- und Eigenschaftsvariationen erzeugen lassen, die auch sehr gute Materialqualitäten einschließen. Mit einer Langzeit-Temperung im Bereich von 450–550 °C bei einer Dauer von mehreren Tagen konnte eine für die TE Güte des Materials günstige Temperaturführung identifiziert werden. Proben, die langfristig unterhalb von 450 °C wärmebehandelt wurden, erwiesen sich bei höheren Betriebstemperaturen bereits nach kurzer Dauer als instabil, sichtbar in einer einsetzenden Drift der Materialeigenschaften. Die Ergebnisse zeigen, dass die thermoelektrischen Eigenschaften stark durch die chemische Zusammensetzung der Matrix-Phase und die Konzentration und Beschaffenheit von Nano-Ausscheidungen geprägt werden. Die Konzentration von Sb und Ag in der PbTe-basierten Matrix sowie möglicherweise auch das Pb:Te-Verhältnis sind weitere relevante Faktoren für die Steuerung der Funktionseigenschaften, die sich sowohl auf die elektrischen (über ihre Dotierungswirkung) als auch die thermischen Funktionseigenschaften (über ausgebildete Gitterverspannungen) auswirken. Daher ist es unverzichtbar, in hocheffektiven LAST-Materialien optimale Zusammensetzungen insbesondere hinsichtlich des Ag- und Sb-Gehalts einzustellen. Die Klärung der Rolle des Pb:Te-Verhältnisses bedarf vertiefter Untersuchungen.

Das Tempern im Temperaturgradienten wurde nach den erfolgreichen Vorversuchen in einem eigens neu konstruierten Probenhalter in einem vertikalen Rohrofen fortgeführt. Ein Temperaturgradient von 2,5 K/mm wurde längs eines 40 mm langen Zylinders eingestellt. Damit wurde der interessante Temperaturbereich zwischen 450 °C und 550°C höher aufgelöst untersucht.

Neben der Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit ist für eine hohe TE Gütezahl auch eine Maximierung des Leistungsfaktors notwendig. Dies kann durch die Optimierung der Ladungsträgerkonzentration erreicht werden, die für stöchiometrisches LAST-18 zu  $1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt wurde. Dies ist ein vergleichsweise eher niedriger Wert. Es erwies sich, dass die Ladungsträgerdichte stark auf die Variation des Ag- und Sb-Gehaltes im Material reagiert. Durch eine Erhöhung des Sb- und Senkung des Ag-Anteils konnte die Ladungsträgerdichte weit darüber hinaus erhöht werden (bis  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  für n-leitendes  $\text{Ag}_{0,46}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,533}\text{Te}_{20}$ ). Dies weist auf eine stark erhöhte Löslichkeit von Sb in PbTe bzw. LAST schon bei niedrigen zugesetzten Ag-Konzentrationen hin. Sb und Ag werden auf der Pb-Position im PbTe-Gitter eingebaut (als Donator bzw. Akzeptor).

Damit wurde ein maximaler Leistungsfaktor von  $1,5 \text{ mW/mK}^2$  und  $ZT = 0,75$  bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  erzielt. Dabei war die Gitterwärmeleitfähigkeit mit  $0,9 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  immer noch verhältnismäßig hoch und bietet theoretisch ein hohes verbleibendes Verbesserungspotential. Andererseits wird beobachtet, dass auch ein nur moderater Leistungsfaktor gekoppelt mit einer sehr geringen Wärmeleitfähigkeit ( $0,5 \text{ W/mK}$ ;  $\text{Ag}_{0,442}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ) zu einem hohen  $ZT$  bis ca.  $1,1$  bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  führen kann.

Erhöhung der Ag-Konzentration in Sb-reichen Zusammensetzungen (z.B.  $\text{Ag}_{0,71}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1,29}\text{Te}_{20}$ ) führt zur starken Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit synchron zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte bei stark verminderter (effektiver) Beweglichkeit der Ladungsträger, deren Ursache bisher nicht befriedigend erklärt werden kann. Einerseits sind zunächst mikrostrukturelle Ursachen in Betracht zu ziehen, die jedoch durch korrelierte morphologische Untersuchung abzuklären sind. Alternativ ist ein Einfluss der Gitterfehlordnung im Ergebnis der Streuung an Störstellen, Punktdefekten, Paaren/Clustern und der mit ihnen verknüpften Gitterverzerrung der LAST-Matrix in Betracht zu ziehen.

NMR-Untersuchungen (Literaturwerte) stützen die theoretisch untermauerte These, dass Ag und Sb im PbTe Paare oder Cluster bilden, die zu einer Löslichkeit weit über den separaten Löslichkeitsgrenzen für Ag bzw. Sb in PbTe liegen. Die bei stöchiometrischen LAST-Konzentrationen (Ag:Sb-Verhältnis nahe 1) gefundenen niedrigen Trägerdichten sprechen dafür, dass diese Paare / Cluster nur eine schwache Dotierungswirkung besitzen bzw. kompensiert sind. Im NMR wurden sowohl für Pb als auch für Te zwei verschiedene Umgebungen identifiziert, die sich hinsichtlich ihrer Ladungsträgerdichte stark unterscheiden (ca.  $10^{18}$  und  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Dies könnten räumlich getrennte Bereiche sein, in denen einerseits die Ag-Sb-Paare (niedrige Leitfähigkeit), andererseits die statistische Verteilung von Sb-Donatoren in der PbTe-Matrix dominieren.

Bei hoher Sb-Zugabe zu LAST-18 schließt der Seebeck-Koeffizient gut an Literaturergebnisse für maximale Sb-Dotierung im PbTe an. Daraus wird gefolgert, dass die thermoelektrischen Eigenschaften im LAST von einer Sb-gesättigten PbTe-ähnlichen Phase bestimmt werden. Die kombinierte Zugabe von Ag und Sb bei weniger hohem Sb-Gehalt führt zu elektrisch teilkompensierten Systemen. Ein zusätzlicher Einfluss mit Akzeptorwirkung könnte von verbleibenden Pb-Leerstellen ausgehen, die im PbTe-Gitter als Akzeptoren wirken. Ein signifikanter Unterschied zwischen Proben mit Unterschuss auf der Pb-Position (in der Einwaage-Zusammensetzung) und denjenigen mit ausgeglichener Besetzung der Pb- und Te-Position wird jedoch nicht beobachtet.

Die Ergebnisse zeigen deutlich die Empfindlichkeit der Transporteigenschaften auf die Ag- und Sb-Konzentration und deren Wechselwirkungen im Gitter, die die elektronische Struktur des Materials durch konkurrierende Nachbarschaftskonfigurationen beeinflussen. Um die konfigurationsabhängigen Eigenschaften zu verstehen, ist eine detaillierte Studie über die Paarverteilungsfunktionen (PDF) im Gitter notwendig. Messungen dazu wurden am FZJ durchgeführt.

Die Mikrostrukturuntersuchungen haben gezeigt, dass im quasibinären System  $2 \text{ PbTe} - \delta\text{-AgSbTe}_2$  eine Mischungslücke existiert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Mischungslücke nur bei niedrigen bis mittleren Temperaturen besteht, während nahe der solidus-Temperatur lückenlose Mischbarkeit bis zu hohen SbAg-Anteilen besteht. Durch die Wahl geeigneter Startzusammensetzungen im quasiternären System  $\text{PbTe} - \text{AgTe}_{0,5} - \text{SbTe}_{1,5}$

können spezielle Mikrostrukturen erzeugt werden, die die Funktionseigenschaften wesentlich mit bestimmen. Insbesondere wird eine starke Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit durch die Mikrostruktur beobachtet, während eine klare Korrelation mit den vielfältigen beobachteten Nanostrukturen im Projekt nicht zweifelsfrei gelungen ist. In Proben mit extrem niedriger, glasartiger Wärmeleitfähigkeit wurden in der Matrix hochkonzentriert eingebaute Nanodots von 3–5 nm Größe gefunden.

In der abschließenden Phase des Projekts gelang es, die beim IWM erfolgreich aufgebaute TDTR-Sondentechnik mit der Seebeck-Mikrosondentechnik des DLR sowie abbildender REM-Analytik ortskorreliert zusammenzuführen. Damit gelang es erstmalig, der Matrix und den Sekundärphasen in schmelztechnisch hergestellten Proben individuelle Werte der Wärmeleitfähigkeit zuzuordnen. Es konnte belegt werden, dass neben nanolamellar substrukturierten Pseudophasen auch die elektronenmikroskopisch homogen erscheinende LAST-Matrix extrem niedrige Werte der Wärmeleitfähigkeit aufweisen kann.

Konzepte zum Upscaling für die industrielle Produktion wurden auf Basis der Materialergebnisse entwickelt; die Umsetzbarkeit wird auf dem erreichten Kenntnisstand sowohl hinsichtlich der technischen Machbarkeit als auch aus ökonomischer Sicht grundsätzlich positiv beurteilt. Etablierte Methoden der Rascherstarrung sollten hier einbezogen werden, da sie sowohl hinsichtlich der thermischen Bedingungen als auch des Durchsatzes Verbesserungen versprechen.

Eine Fortführung der LAST-Materialentwicklung in unmittelbarer fachlicher Anknüpfung an die Projektarbeiten wäre wünschenswert, sowohl in Richtung eines vertieften materialwissenschaftlichen Verständnisses als auch mit Orientierung auf ein Upscaling der Materialtechnologie. Beide Zielrichtungen würden von einer Einbindung des Gasverdürens bzw. des melt spinning profitieren, da hier auf effektive Weise eine homogenisierte Mikrostruktur erwartet werden kann. Von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Transportvorgänge und damit die gezielte Einstellung hoher Gütewerte ist die Klärung des strukturellen Hintergrundes für die starke prozessgebundene Variierbarkeit der Wärmeleitfähigkeit wie auch der Beweglichkeit der Ladungsträger.

Aktuelle Arbeiten der internationalen Thermoelektrik-Forschung haben weitere PbTe-basierte Materialien neben LAST identifiziert, die höchste Gütewerte im Bereich 1,5–1,8 erreichen. Die Klärung der Wirkungsmechanismen ist von hoher Relevanz; insbesondere sind Wege zu einer fundierten Unterscheidung zwischen den Wirkungen von spezifischen Nanostrukturen und der Gitterfehlordnung zu finden. Weiterführend sollte nach teilsubstituierten Materialsystemen geforscht werden, die den Pb- und Te-Anteil im Material reduzieren (z. B. SnTe und PbS kommen hier als Zulegierung in Frage), ohne dass die Charakteristika verloren gehen, die zur Einstellbarkeit extrem niedriger Wärmeleitfähigkeit führen.

Begleitend sind auch methodische Aspekte weiter zu entwickeln. Der Ansatz zur kombinatorischen Materialentwicklung durch Untersuchung thermoelektrischer Mikrostrukturen, der hier demonstriert wurde, trägt zur Reduzierung des experimentellen Aufwandes bei uns ist auszubauen. Das Spektrum der thermoelektrischen Scanmethoden ist durch ein Mikroscanning der elektrischen Leitfähigkeit zu komplettieren, um in Mikrostrukturen unmittelbar lokale Maxima der Gütezahl aufzufinden und damit aussichtsreichen Phasen/Zustände zu identifizieren. Vertiefte Untersu-

chungen zur Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit sowie ihrer Temperaturabhängigkeit auch im Hochtemperaturbereich sind zur systematischen Materialoptimierung erforderlich; entsprechend ist eine Hochtemperatur-Hall-Messtechnik mit hoher Empfindlichkeit, angepasst an die hohe Trägerdichte guter Thermoelektrika, bereit zu stellen. Die breite Methoden kombination des NanoKoCh-Projekts hat sich als eine besondere Stärke erwiesen; die Korrelation der Transportuntersuchungen mit einer detaillierten Mikrostruktur- und gitterdynamischen Analytik ist für die Komplexität der thermoelektrischen Materialoptimierung unverzichtbar.

### **7. Während der Projektlaufzeit bekannt gewordene, relevante FE-Ergebnisse Dritter**

Aus einem parallel laufenden DFG-Vorhaben im SPP 1386 wurden Ergebnisse deutscher Universitäten (JLU Gießen, FU Berlin) bekannt, die in nanopulver-basiertem LAST sehr ähnliche Entmischungsvorgänge mit Sb-Ausscheidung und Ag-reichen Domänen wie in unserem Bulkmaterial beobachtet haben. Dies ist eine Bestätigung der erhaltenen Ergebnisse. Eine zunächst informelle wissenschaftliche Zusammenarbeit mit der JLU zur Thematik der Ausscheidungen/Clusterbildung in Telluriden ist zukünftig vertieft beabsichtigt.

Detailuntersuchungen amerikanischer, chinesischer und japanischer Autoren [6, 15, 16, 10, 11, 68, 17, 18, 69, 20] wurden bekannt, die mit unseren Beobachtungen zur Rolle des Sb- und Ag-Einbaus in der Matrix konform sind.

Zur Frage der Gitterfehlordnung und ihrer Rückwirkung auf die Materialeigenschaften, insbesondere die Ladungsträgerdichte und Gitterkonstante, lieferten aktuelle theoretische Arbeiten basierend auf DFT-Berechnungen und Transporttheorie neue Aspekte. Dies ist ein besonders relevanter Bereich, da sich die Gitterfehlordnung experimentell kaum analysieren lässt. Hier zeigten unter anderem Ke *et al.* und Hazama *et al.*, dass für ein Ag-Sb-Paar die Konfiguration als übernächste Nachbarn mit der niedrigsten Bildungsenergie verbunden ist [30, 70]. Hoang *et al.* untersuchten den Einfluss der Ag- und Sb-Dotierung auf die elektronische Bandstruktur und stellten ebenfalls eine Senkung der Bildungsenergie durch Dotierung mit Ag-Sb-Paaren fest [29]. Ahmed *et al.* wiesen im Rahmen der Transporttheorie auf den höchstwahrscheinlich unterschätzten Anteil der Gitterleitfähigkeit an der Wärmeleitfähigkeit hin [27]. Mithilfe theoretischer Ansätze wurde auch den sehr guten thermoelektrischen Eigenschaften reinen Bleitellurids weiter auf den Grund gegangen. Bozin *et al.* postulierten einen zusätzlichen Streumechanismus [71], den Delaire *et al.* mit der anharmonischen Kopplung transversal akustischer und longitudinal akustischer Schwingungen erklärten [72]. Mit first-principle MD-Simulationen konnten Zhang *et al.* und Shiga *et al.* zeigen, dass die zugrunde liegende Gitterdynamik auf empfindliche Schwankungen zwischen ionischem und kovalentem Bindungsanteil des Systems zurückzuführen ist [67, 66].

Vor wenigen Monaten, im Sep. 2012, berichtete eine neue Publikation [65] der Kanatzidis-Gruppe aus Illinois / Michigan erneut über extrem hohe ZT-Werte bei PbTe-Verbindungen. Im System PbTe–SrTe:Na wurde  $ZT = 2.2$  gemessen. Dies zeigt das unvermindert hohe Potential dieser Substanzgruppe hinsichtlich hervorragender thermoelektrischer Materialeigenschaften.

## 8. Im Projektverlauf entstandene Zeitschriften- und Tagungsbeiträge

### 8.1 Zeitschriftenbeiträge

1. J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, Th. Höche, P. Bauer-Pereira und R.P. Hermann: "Microstructures and Nanostructures in Long-Term Annealed  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (LAST-18) Compounds and Their Influence on the Thermoelectric Properties" *J. Mater. Res.*, 26, 1800-1812 (2011).
2. J. Dadda, E. Müller, B. Klobes, P. Bauer Pereira, R. P. Hermann, "Electronic properties as a function of Ag/Sb ratio in  $\text{Ag}_{1-y}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$  Compounds", *J. Electron. Mater.* 41, 2012, pp. 2065-2072.
3. S. Perlt, Th. Höche, J. Dadda, E. Müller, P. Bauer-Pereira, R.P. Hermann, M. Saharan, E. Pippel, und R.D. Brydson: "Microstructure Analyses and Thermoelectric Properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$ " *J. Solid State Chem.*, 193, 58-63 (2012).
4. S. Perlt, Th. Höche, J. Dadda, E. Müller und B. Rauschenbach: "Compositional Sensitivity of Microstructures and Thermoelectric Properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$  Compounds" *J. Electron. Material*, im Druck (DOI: 10.1007/s11664-012-2111-9).
5. A. Neubrand, J. Dadda, E. Müller, S. Perlt und T. Höche: "Spatially Resolved Thermal Conductivity Measurements Using a Thermoreflectance Microprobe" *J. Electron. Mater.*, Eingereicht
6. P. Bauer Pereira, I. Sergueev, S. Gorsse, J. Dadda, E. Mueller und R.P. Hermann, "Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe", *Physica Status Solidi (b)* 2012. im Druck (DOI 10.1002/pssb.201248412)

### 8.2 Tagungsbeiträge

1. Frühjahrsschule Thermoelektrik, Bremen 2010:  
J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche:  
„Thermoelectric and Microstructural Characterization of Segregated  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (LAST-18) Compound“ (Poster)
2. Wilhem und Else Heraeus-Seminar „Nanostructured Thermoelectric Materials“, Bad Honnef 2010:  
J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche:  
„Thermoelectric and Microstructural Characterization of Segregated  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (LAST-18) Compound“ (Poster)
3. Frühjahrstagung der deutschen physikalischen Gesellschaft DPG2010, Regensburg 2010:  
S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller:  
„Complex Chalcogenides for Thermoelectrics: Microstructure-Property Relationship“ (Poster)
4. International Microscopy Conference IMC-17, Rio de Janeiro 2010:  
S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller:  
„Complex Chalcogenides for Thermoelectrics: Microstructure Analysis of  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ “ (Poster)
5. Europäische Thermoelektrik-Konferenz ECT2010, Como 2010  
J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche, P. Bauer-Pereira, R. P. Hermann  
„Thermoelectric and Microstructural Characteristics of Quenched and Annealed  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{18}$  (LAST-18) Compounds“ (Vortrag)
6. Frühjahrstagung der deutschen physikalischen Gesellschaft DPG2011, Dresden 2011:  
S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller:  
„Complex Chalcogenides for Thermoelectrics: Microstructure Analysis of  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ “ (Vortrag)
7. Frühjahrsschule Thermoelektrik, Köln 2011:  
S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller:  
„Complex Chalcogenides for Thermoelectrics: Microstructure Analysis of  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ “ (Poster)
8. Internationale Thermoelektrik-Konferenz ICT2011, Traverse City 2011  
J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche, P. Bauer-Pereira, R. P. Hermann  
„Selection of annealing temperature and composition for the optimization of TE properties in LAST“ (Vortrag)
9. Nationale Mikroskopie-Konferenz MC2011, Kiel 2011:

- S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller:  
 „Complex Chalcogenides for Thermoelectrics: Microstructure Analysis of  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (LAST-18)“ (Vortrag)
10. Europäische Thermoelektrik-Konferenz ECT2011, Thessaloniki 2011:  
 S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller, P. Bauer Pereira, R. Hermann:  
 „Correlation Between Microstructure and Thermoelectric Properties of  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (LAST-18)“ (Vortrag)
11. WING.DE 2011, Berlin 2011  
 J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche, P. Bauer-Pereira, R. P. Hermann, A. Neubrand  
 „NanoKoCh – Selbstorganisierende Nanostrukturen in komplexen Chalkogeniden“ (Poster)
12. Meeting of the Leeds Bradford Materials Engineering Society (LBMES), Leeds 2011:  
 S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller, P. Bauer Pereira, R. Hermann:  
 „Optimizing thermoelectric Properties: Microstructure Analysis of  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  (Vortrag)
13. Statusseminar “Thermoelektrik”, Frankfurt 16./17. Okt. 2012  
 J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche, P. Bauer-Pereira, R. P. Hermann, A. Neubrand  
 „NanoKoCh – Selbstorganisierende Nanostrukturen in komplexen Chalkogeniden“ (Poster)
- E. Müller, J. Dadda, S. Perlt, T. Höche, P. Bauer-Pereira, R. P. Hermann, A. Neubrand  
 „NanoKoCh – Selbstorganisierende Nanostrukturen in komplexen Chalkogeniden“ (Vortrag)
- R. P. Hermann, P. Bauer-Pereira, E. Müller, J. Dadda, S. Perlt, T. Höche, A. Neubrand  
 „Struktur und Gitterdynamik in LAST-18 (Pb-Ag-Sb-Te) und korrelierte Phasen“ (Poster)
14. Frühjahrstagung der deutschen physikalischen Gesellschaft DPG2012, Berlin 2012:  
 S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller:  
 „Optimizing thermoelectric Properties: Microstructure Analysis of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$ “ (Poster, Session Thermoelectric Materials)
- S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller:  
 „Optimizing thermoelectric Properties: Microstructure Analysis of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$ “ (Vortrag, Session Functional Materials)
15. E-RMS Spring Meeting, Straßburg 2012:  
 S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller, P. Bauer Pereira, R. Hermann:  
 „Microstructure and Thermoelectric Properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$ “ (Vortrag)
16. Internationale Thermoelektrik-Konferenz ICT-ECT2012, Aalborg 2012:  
 S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller, P. Bauer Pereira, R. Hermann, A. Neubrand:  
 „Compositional sensitivity of microstructures and thermoelectric properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$  compounds“ (Vortrag)
- A. Neubrand, J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche:  
 „Spatially resolved thermal conductivity measurements using a thermoreflectance microprobe“ (Poster)
- P. Bauer Pereira, S. Perlt, T. Höche, J. Dadda, E. Müller, R. P. Hermann  
 “Structural and Lattice dynamics characterization of  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ” (Poster)
- R. P. Hermann, P. Bauer Pereira, I. Sergeev, A. Neubrand, S. Perlt, Th. Höche, J. Dadda, and E. Müller  
 “Lattice dynamics in LAST and related phases” (Vortrag)

17. European Energy Conference (E<sup>2</sup>C), 2011, Maastricht, The Netherlands 2011  
 Paula Bauer Pereira, Raphaël P. Hermann, Benedikt Klobes, Ilya Sergueev, Jayaram Dadda, Eckhard Müller,  
 „Structure and Lattice Dynamics of the Thermoelectric Materials AgSbTe<sub>2</sub> and (PbTe)<sub>m</sub>(AgSbTe<sub>2</sub>),  $m = 6, 10, 18$ ” (Poster)

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] L. Hicks, "Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials," *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 23, pp. 3230---, 1993.
- [2] M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial and P. Gogna, "New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 8, pp. 1043-1053, 2007.
- [3] J. Zide, D. Vashaee, Z. X. Bian, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri and A. C. Gossard, "Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In<sub>{0.53}Ga\_{0.47}As/In\_{0.53}Ga\_{0.28}Al\_{0.19}</sub>As superlattices," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 20, pp. 205335---, 2006.
- [4] C. J. Vineis, T. C. Harman, S. D. Calawa, M. P. Walsh, R. E. Reeder, R. Singh and A. Shakouri, "Carrier concentration and temperature dependence of the electronic transport properties of epitaxial PbTe and PbTe/PbSe nanodot superlattices," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 23, pp. 235202---, 2008.
- [5] M. G. Kanatzidis, "Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm?," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 648-659, #feb# 2010.
- [6] B. A. Cook, M. J. Kramer, J. L. Haringa, M.-K. Han, D.-Y. Chung and M. G. Kanatzidis, "Analysis of Nanostructuring in High Figure-of-Merit Ag<sub>1-x</sub>Pb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub> Thermoelectric Materials," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 8, pp. 1254-1259, 2009.
- [7] J. R. Sootsman, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher and M. G. Kanatzidis, "Strong Reduction of Thermal Conductivity in Nanostructured PbTe Prepared by Matrix Encapsulation," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 21, pp. 4993-4995, 2006.
- [8] Y. Gelbstein, B. Dado, O. Ben-Yehuda, Y. Sadia, Z. Dashevsky and M. P. Dariel, "High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type Ge<sub>x</sub>(SnyPb<sub>1-y</sub>)<sub>1-x</sub>Te Alloys Following a Spinodal Decomposition Reaction," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 1054-1058, 2010.
- [9] Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin and G. J. Snyder, "High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag<sub>2</sub>Te Precipitates and La Doping," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 241-249, 2011.
- [10] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis, "Cubic AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>: Bulk Thermoelectric Materials with high Figure of Merit," *Science*, vol. 303, pp. 818-821, 2004.
- [11] J. Sootsman, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher and M. G. Kanatzidis, "Phase Segregation and Thermoelectric Properties of AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub>  $m=2,4,6$ , and 8," 2005.
- [12] J. Dadda, E. Müller, S. Perlt, T. Höche, P. B. Pereira and R. P. Hermann, "Microstructures and nanostructures in long-term annealed AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub> (LAST-18) compounds and their influence on the thermoelectric properties," *Journal of Materials Research*, vol. 26, pp. 1800-1812, 2011.
- [13] Y. Yan, X. Tang, H. Liu, L. Yin and Q. Zhang, "Cooling rate dependence of microstructure and thermoelectric properties of AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub> compounds," 2007.
- [14] M. Zhou, J.-F. Li and T. Kita, "Nanostructured AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub> System Bulk Materials with Enhanced Thermoelectric Performance," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 13, pp. 4527-4532, #apr# 2008.
- [15] H. S. Dow, M. W. Oh, S. D. Park, B. S. Kim, B. K. Min, H. W. Lee and D. M. Wee, "Thermoelectric properties of AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub> ( $12 \leq m \leq 26$ ) at elevated temperature," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 11, pp. 113703-5, #jun# 2009.
- [16] H. S. Dow, M. W. Oh, B. S. Kim, S. D. Park, B. K. Min, H. W. Lee and D. M. Wee, "Effect of Ag or Sb addition on the thermoelectric properties of PbTe," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 11, pp. 113709-7, 2010.
- [17] T. J. Zhu, F. Yan, S. N. Zhang and X. B. Zhao, "Microstructure and electrical properties of quenched AgPb<sub>18</sub>Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>20</sub> thermoelectric materials," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 11, pp. 3537-3540, 2007.

- [18] M.-K. Han, K. Hoang, H. Kong, R. Pcionek, C. Uher, K. M. Paraskevopoulos, S. D. Mahanti and M. G. Kanatzidis, "Substitution of Bi for Sb and its Role in the Thermoelectric Properties and Nanostructuring in  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_x\text{SbTe}_2$  ( $M = \text{Bi}, \text{Sb}$ ) ( $x = 0, 0.14, 0.3$ )," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 10, pp. 3512-3520, 2008.
- [19] A. Kosuga, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, "Electrical properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_x\text{SbTe}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$ )," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 386, no. 1-2, pp. 315-318, #jan# 2005.
- [20] H. Wang, J.-F. Li, C.-W. Nan, M. Zhou, W. Liu, B.-P. Zhang and T. Kita, "High-performance  $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{0.2} + \text{xSbTe}_{20}$  thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 9, p. 092104, 2006.
- [21] J. Dadda and E. Mueller, "NanoKoCh, "Selbstorganisierende Nanostrukturen in komplexen Chalkogeniden" 1. Zwischenbericht des DLR Köln für das BMBF-Vorhaben," 31.01.2010.
- [22] T. Hogan, A. Downey, J. Short, J. D'Angelo, C.-I. Wu, E. Quarez, J. Androulakis, P. F. Poudeu, J. Sootsman, D.-Y. Chung, M. G. Kanatzidis, S. Mahanti, E. Timm, H. Schock, F. Ren, J. Johnson and E. Case, "Nanostructured Thermoelectric Materials and High-Efficiency Power-Generation Modules," *Journal of Electronic Materials*, vol. 36, no. 7, pp. 704-710, #jul# 2007.
- [23] Dadda, *Binary Phase Diagrams among Pb-Te-Sb-Ag system*, 2009.
- [24] R. G. Maier, "Zur Kenntnis des Systems  $\text{PbTe-AgSbTe}_2$ ," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 54, pp. 311-312, 1963.
- [25] J. D. Sugar and D. L. Medlin, "Precipitation of  $\text{Ag}_2\text{Te}$  in the thermoelectric material  $\text{AgSbTe}_2$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 478, no. 1-2, pp. 75-82, 2009.
- [26] S. V. Barabash, V. Ozolins and C. Wolverton, "First-principles theory of the coherency strain, defect energetics, and solvus boundaries in the  $\text{PbTe-AgSbTe}_2$  system," *Phys. Rev. B*, vol. 78, pp. 214109--, 2008.
- [27] S. Ahmad, S. D. Mahanti, K. Hoang and M. G. Kanatzidis, "Ab initio studies of the electronic structure of defects in  $\text{PbTe}$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 15, pp. 155205--, #oct# 2006.
- [28] D. I. Bilc, S. D. Mahanti and M. G. Kanatzidis, "Electronic transport properties of  $\text{PbTe}$  and  $\text{AgPbmSbTe}_{2+m}$  systems," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 12, pp. 125202--, #sep# 2006.
- [29] K. Hoang, S. D. Mahanti and M. G. Kanatzidis, "Impurity clustering and impurity-induced bands in  $\text{PbTe}$ -,  $\text{SnTe}$ -, and  $\text{GeTe}$ -based bulk thermoelectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 11, pp. 115106--, #mar# 2010.
- [30] H. Hazama, U. Mizutani and R. Asahi, "First-principles calculations of  $\text{Ag-Sb}$  nanodot formation in thermoelectric  $\text{AgPbmSbTe}_{2+m}$  ( $m=6,14,30$ )," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 73, no. 11, pp. 1-7, 2006.
- [31] D. Bilc, S. D. Mahanti, E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek and M. Kanatzidis, "Resonant states in the electronic structure of the high performance thermoelectrics  $\text{AgPbmSbTe}_{2+m}$ : The role of  $\text{Ag-Sb}$  microstructures," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 14, pp. 146403-1-146403-4, 2004.
- [32] M. Gomez, D. Stevenson and R. Huggins, "Self-diffusion of Pb and Te in lead telluride," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, no. 2, pp. 335-344, 1971.
- [33] T. D. George and J. B. Wagner, "Tracer Diffusion of Lead in Lead Telluride," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 220-221, #jan# 1971.
- [34] H. Wang, Q. Zhang, B. Yua, H. Wang, W. Liua, G. Chen and Z. Ren, "Transmission electron microscopy study of Pb-depleted disks in  $\text{PbTe}$ -based alloys," *Journal of Materials Research*, vol. 26, pp. 912-916, 2011.
- [35] R. Dalven, "A review of the semiconductor properties of  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$  and  $\text{PbO}$ ," *Infrared Physics*, vol. 9, no. 4, pp. 141-184, #dec# 1969.
- [36] S. V. Barabash, V. Ozolins and C. Wolverton, "First-principles Theory of Competing Order Types, Phase Separation, and Phono Spectra in Thermoelectric  $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$  alloys," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 155704, 2008.
- [37] R. Blachnik and B. Gather, "Mischungen von  $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnTe}$  und  $\text{PbTe}$  MIT  $\text{Ag}_2\text{Te}$  lin beitrage zur klärung der konstitution der ternären  $\text{Ag-IVb-Te}$  systeme ( $\text{IVb} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ )," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 60, no. 1, pp. 25-32, 1978.
- [38] Y. Buyanov, L. Goncharuk and V. Sidorko, "Phase composition and thermodynamic properties of alloys of the  $\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  system," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 38, no. 5, pp. 270-273, 1999-05-01.

- [39] H.-J. Wu, S.-W. Chen, T. Ikeda and G. Snyder, "Formation of ordered nano-wire microstructures in thermoelectric Pb-Ag-Sb-Te," *Acta Materialia*, vol. 60, no. 3, pp. 1129-1138, #feb# 2012.
- [40] I. Karakaya and W. Thompson, "The Ag-Te (Silver-Tellurium) System," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 12, no. 1, pp. 56-63, 1991-02-01.
- [41] J. Lin, K. Hsieh, R. Sharma and Y. Chang, "The Pb-Te (lead-tellurium) system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 10, no. 4, pp. 340-347, #aug# 1989.
- [42] W. Gierlotka, J. Lapsa and D. Jendrzeczyk-Handzlik, "Thermodynamic description of the Pb-Te system using ionic liquid model," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, no. 1&2, pp. 152-156, #jun# 2009.
- [43] W. Gierlotka, J. Åpsa and K. Fitzner, "Thermodynamic Description of the Ag-Pb-Te Ternary System," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 31, no. 6, pp. 509-517, 2010-12-01.
- [44] A. Schlieper, F. Raemermann and R. Blachnik, "Excess enthalpies and phase equilibria in the Pb-Sb-Te system," *Thermochimica Acta*, vol. 314, no. 1&2, pp. 213-227, #apr# 1998.
- [45] G. Ghosh, "The Sb-Te (antimony-tellurium) system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 15, no. 3, pp. 349-360, 1994-06-01.
- [46] F. Roemermann and R. Blachnik, "Experimental investigation and thermodynamic calculation of excess enthalpies in the Ag-Pb-Te system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 280, no. 1&2, pp. 147-157, #oct# 1998.
- [47] N. K. Abrikosov, E. Skudnov, L. Poretskaya and T. Osipova, "A Study of the system Sb-Pb-Te," *Inorganic Materials*, vol. 5, pp. 741-745, 1969.
- [48] K. Bergum, T. Ikeda and G. J. Snyder, "Solubility and microstructure in the pseudo-binary PbTe-Ag<sub>2</sub>Te system," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, pp. 2543-2552, 2011.
- [49] J. Dadda and E. Mueller, "NanoKoCh, "Selbstorganisierende Nanostrukturen in komplexen Chalkogeniden" 2. Zwischenbericht des DLR Köln für das BMBF-Vorhaben," 10.08.2010.
- [50] M. Schenk, H. Berger, A. Klimakow, M. Muehlberg and M. Wienecke, "Nonstoichiometry and point defects in PbTe," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 77-84, 1988.
- [51] S. Pertl, "Microstructure Analyses and Structure-Property Relationships of Ag<sub>1-x</sub>Pb<sub>18</sub>Sb<sub>1+y</sub>Te<sub>20</sub>" 2013.
- [52] L. Wu, J.-C. Zheng, J. Zhou, Q. Li, J. Yang and Y. Zhu, "Nanostructures and defects in thermoelectric Ag Pb<sub>18</sub> Sb Te<sub>20</sub> single crystal," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 9, 2009.
- [53] I. Arachchige, J. Wu, V. Dravid and M. Kanatzidis, "Nanocrystals of the quaternary thermoelectric materials: AgPb<sub>m</sub>Sb<sub>n</sub>Te<sub>m+2</sub> (m = 1-18): Phase-segregated or solid solutions?," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 19, pp. 3638-3642, 2008.
- [54] E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis, "Nanostructuring, Compositional Fluctuations, and Atomic Ordering in the Thermoelectric Materials AgPbmSbTe<sub>2+m</sub>. The Myth of Solid Solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 25, pp. 9177-9190, 2005.
- [55] C. Y. Fong, W. Weber and J. C. Phillips, "Violation of Vegard's law in covalent semiconductor alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 12, pp. 5387-5391, #dec# 1976.
- [56] R. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751-767, 1976.
- [57] A. Strauss, "Effect of Pb- and Te-saturation on carrier concentrations in impurity-doped PbTe," *Journal of Electronic Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 553-569, 1973.
- [58] C. Dames and G. Chen, "Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano," D. Rowe, Ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005, pp. 42-5.
- [59] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar and M. G. Kanatzidis, "Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 36, pp. 3970-3980, 2010.
- [60] E. M. Levin, B. A. Cook, K. Ahn, M. G. Kanatzidis and K. Schmidt-Rohr, "Electronic inhomogeneity and Ag:Sb imbalance of Ag<sub>1-y</sub>Pb<sub>18</sub>Sb<sub>1+z</sub>Te<sub>20</sub> high-performance thermoelectrics elucidated by <sup>125</sup>Te and <sup>207</sup>Pb NMR," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 11, pp. 115211--, #sep# 2009.
- [61] S. Zhang, T. Zhu, S. Yang, C. Yu and X. Zhao, "Improved thermoelectric properties of AgSbTe<sub>2</sub> based compounds with nanoscale Ag<sub>2</sub>Te in situ precipitates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 499, no. 2, pp. 215-220, 2010.
- [62] S. Zhang, T. Zhu, S. Yang, C. Yu and X. Zhao, "Phase compositions, nanoscale microstructures and thermoelectric properties in Ag<sub>2-y</sub>Sb<sub>y</sub>Te<sub>1+y</sub> alloys with precipitated Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> plates," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 12, pp. 4160-4169, 2010.

- [63] J. Dadda and E. Mueller, "NanoKoCh, "Selbstorganisierende Nanostrukturen in komplexen Chalkogeniden" 6. Zwischenbericht des DLR Köln für das BMBF-Vorhaben," 30.06.2012.
- [64] P. Bauer-Pereira, "Structure and Lattice Dynamics of Thermoelectric Complex Chalcogenides," 2012.
- [65] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures," *Nature*, vol. 489, no. 7416, pp. 414-418, 2012.
- [66] T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzynski, A. Lusakowski, K. Esfarjani and G. Chen, "Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead telluride," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 15, pp. 155203--, 2012.
- [67] Y. Zhang, X. Ke, J. Yang and C. Chen, "Anomalous Lattice Dynamics near the Ferroelectric Instability in PbTe," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 17, pp. 175503--, 2011.
- [68] T. Su, H. Zhu, H. Li, X. Li, S. Li, L. Deng, S. Zheng, H. Ma and X. Jia, "Composition-dependent transport properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  prepared by high pressure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 5, pp. 2430-2433, 2011.
- [69] A. Kosuga, M. Uno, K. Kurosaki and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of stoichiometric  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ )," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 391, no. 1-2, pp. 288-291, 2005.
- [70] X. Ke, C. Chen, J. Yang, L. Wu, J. Zhou, Q. Li, Y. Zhu and P. R. C., "Microstructure and a Nucleation Mechanism for Nanoprecipitates in  $\text{PbTe-AgSbTe}_{\{2\}}$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 14, pp. 145502--, 2009.
- [71] E. S. Bozin, C. D. Malliakas, P. Souvatzis, T. Proffen, N. A. Spaldin, M. G. Kanatzidis and S. J. L., "Entropically Stabilized Local Dipole Formation in Lead Chalcogenides," *Science*, vol. 330, no. 6011, pp. 1660-1663, 2010.
- [72] O. Delaire, J. Ma, K. Marty, A. F. May, M. A. McGuire, M.-H. Du, D. J. Singh, A. Podlesnyak, G. Ehlers, M. D. Lumsden and B. C. Sales, "Giant anharmonic phonon scattering in PbTe," *Nat Mater*, vol. 10, no. 8, pp. 614-619, 2011.
- [73] J. Dadda and E. Mueller, "NanoKoCh, "Selbstorganisierende Nanostrukturen in komplexen Chalkogeniden" 3. Zwischenbericht des DLR Köln für das BMBF-Vorhaben," 10.02.2011.
- [74] A. Kosuga, M. Uno, K. Kurosaki and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$ )," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 387, no. 1-2, pp. 52-55, 2005.

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) <b>Abschlussbericht</b>	
3. Titel <b>„NanoKoCh“ Selbstorganisierende <u>N</u>anostrukturen in <u>k</u>omplexen <u>C</u>halkogeniden</b>		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Prof. Dr. rer. nat. Wolf Eckhard Müller Dr.-Ing. Jayaram Dadda	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.07.2012	6. Veröffentlichungsdatum März 2013
	7. Form der Publikation Bericht	
	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) <b>Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)</b> in der Helmholtz-Gemeinschaft Institut für Werkstoff-Forschung Thermoelektrische Materialien und Systeme Linder Höhe 51147 Köln	10. Förderkennzeichen *) 03X3540A	
	11. Seitenzahl >83	
	13. Literaturangaben 78	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	14. Tabellen 9	
	15. Abbildungen 37	
	16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projekträger Jülich, DLR Köln, 22.03.2013		

#### 18. Kurzfassung

Zur direkten thermoelektrischen (TE) Wandlung von Abwärme in nutzbare elektrische Leistung dienen thermoelektrische Generatoren für mittlere Betriebstemperaturen (bis ca. 400–500 °C). Hier fallen in Energieanlagen und technischen Prozessen große Abwärmemengen an. Das Projekt „NanoKoCh“ verfolgt die Entwicklung hocheffektiver TE Wandlermaterialien in der Klasse der komplexen Chalkogenide auf Basis von PbTe, darunter Pb-Sb-Ag-Te-Verbindungen (Lead-Silver-Antimony-Tellurium = „LAST“). Sie bilden selbstorganisierende Nanostrukturen aus, die die Wärmeleitfähigkeit stark absenken und damit die TE Güte des Materials entscheidend zu erhöhen können. Im „NanoKoCh“ wurden in Zusammenarbeit der Partner DLR Köln, Leibniz IOM Leipzig, FZ Jülich und FhG IWM Freiburg hocheffektive TE Halbleiter auf Basis vom LAST-18 untersucht, um die Bildungsbedingungen vorteilhafter Nanostrukturen aufzuklären und wesentliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erkennen. Arbeitsziele waren im einzelnen:

- Entwicklung einer kombinatorischen Methodik zur Aufklärung der schmelztechnischen Herstellungsrouten für phasenhomogenes Material und zur Güteoptimierung,
- Entwicklung einer Microscanning-Methode zur lokalen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (IWM Freiburg); Anwendung in Ortskorrelation zur unikalischen Technik der Seebeck-Sonde zur mikroskopisch ortsauflösenden Bestimmung thermoelektrischer Eigenschaften,
- Detaillierte strukturelle Analytik von Mikro- und Nanostrukturen (IOM Leipzig) und Korrelation der Beobachtungen mit den Prozessparametern der Herstellung und den funktionellen Eigenschaften,
- Formulierung einer Strategie zu produktionsrelevanten Aspekten des Herstellungsprozesses für hochwertige LAST-Materialien (Upscaling).

Im Projekt wurde eine Methodik zur kombinatorischen Temperaturbehandlung etabliert und demonstriert. Dazu wurde ein Gradientenofen errichtet und in die Materialentwicklung eingebunden. Durch Schmelzsynthese und nachfolgendes Sintern wurden Proben hergestellt, detailliert abbildend und strukturell analysiert (REM, TEM, STEM, HRTEM; IOM) sowie einer Analyse der Gitterstruktur und Gitterdynamik (FZJ) unterzogen. Identisches Vergleichsmaterial wurde thermoelektrisch durch Messung des Seebeck-Koeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit und Hall-Messungen charakterisiert. Iterativ wurden die Syntheseparameter (Zusammensetzung und Temperaturführung) mit dem Ziel variiert, zunächst mikrostrukturell homogenes Material herzustellen und seine Güte sukzessive zu steigern. Eine Herstellungsrouten wurde identifiziert, die gute Homogenität lieferte, und Variationen der Zusammensetzung wurden durchgeführt, um die TE Eigenschaften zu steuern. Der bestimmende Einfluss der Temperaturführung auf die Eigenschaften wurde durch kombinatorische Gradiententemperatur untersucht. Gütewerte ZT bis 1.1 und stark variierende Werte der Wärmeleitfähigkeit zwischen 0.4 und ca. 1.3 W/(m·K) bei Einsatztemperatur wurden erhalten. Nach Fertigstellung der Entwicklung des IWM zur TDTR-Sonde wurden korrelierte Seebeck- und Wärmeleitfähigkeits-Scans an extrem gering wärmeleitendem LAST mit konsistenten Ergebnissen durchgeführt.

Quanten-Confinement-Effekte in niederdimensionalen Strukturen, die durch Nanostrukturierung erreicht werden können, eröffnen gemeinsam mit einer massiven beobachteten Senkung der Wärmeleitfähigkeit den Zugang zur erheblichen Verbesserung der TE Effektivität. Amerikanische Arbeiten zeigten, dass Pb-Sb-Ag-Te-Verbindungen (Lead-Silver-Antimony-Tellurium = „LAST“) unter geeigneten Bedingungen selbstorganisierende kohärente Nanostrukturen (Nanodots) ausbilden. Zugleich wurde eine sehr niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit gemeinsam mit hoher elektrischer Leitfähigkeit berichtet. Stark erhöhte Werte der TE Güte wurden so realisiert.

Experimentelle Untersuchungen des LAST-Materials gestalten sich kompliziert wegen der empfindlichen Abhängigkeit der Mikrostruktur, Matrixzusammensetzung und der funktionellen Eigenschaften einzelner Phasen von der thermischen Prozessführung. Maßgebliche Faktoren sind Entmischungstendenzen, die Vielgestaltigkeit der Nanostrukturen sowie die Gitterfehlordnung. Wegen der fehlenden direkten experimentellen Zugänglichkeit kann ihr wahrscheinlich maßgeblich mitbestimmender Einfluss auf die TE Eigenschaften bisher nicht separiert werden. Auch fordert das Verständnis der starken Variation der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der thermischen Prozessführung eingehendere Untersuchung. Die Frage nach Optionen zum Upscaling der Materialtechnologie konnte grundsätzlich positiv beantwortet werden; gute thermoelektrische Materialhomogenität konnte erreicht werden und verfügbare Hochdurchsatz-Verfahren erscheinen geeignet.

Insgesamt erwies es sich als sehr erfolgreich, die Thematik in interdisziplinärer Zusammenarbeit zwischen Festkörperphysik, Materialwissenschaften, Messtechnik/Methodenentwicklung, Strukturanalytik und Elektronenmikroskopie unter Beteiligung des DLR Köln, des Fraunhofer IWM Freiburg, des FZ Jülich und des IOM Leipzig zu bearbeiten.

#### 19. Schlagwörter

Thermoelektrische Energieumwandlung, Abwärmennutzung, PbTe, Pb-Sb-Ag-Te (LAST), Nanostrukturierung, Thermoelektrische Güte, Wärmeleitfähigkeit, elektronische Transporteigenschaften, Gitterfehlordnung, Materialtechnologie, Upscaling

#### 20. Verlag

#### 21. Preis