

Entwicklung eines dispersionsbasierten Druckverfahrens zur Herstellung von thermoelektrischen Mikroschichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von **M.Sc. Christian Künzel**

geb. am 18.05.1983 in Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Prüfungskommission:

Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern (Vorsitz)

Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler (Gutachterin)

Prof. Dr. rer. nat. Michael Scheffler (Gutachter)

Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauerhering (Gutachter)

eingereicht am: 28.01.2022

Promotionskolloquium am: 14.06.2022

*Bloß weil man etwas nicht weiß,
was man nicht kennt,
sollte man sich nicht sicher sein,
dass es dies nicht gibt.*

Schall & Rauschen

Kurzfassung

Durch die Möglichkeit, thermoelektrische (TE) Materialien zu drucken, können verschiedene Szenarien der Abwärmenutzung an die unterschiedlichsten Anforderungen angepasst und das spezifische Anwendungsfeld für thermoelektrische Generatoren (TEG) erweitert werden. Eine große Herausforderung ist dabei die Herstellung von gedruckten TE-Schenkeln mit geringer Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig hohem Leistungsfaktor.

Mit der Entwicklung einer Prozessroute, unter Einsatz der (kryogenen) Pulverpräparation und des sogenannten *doctor blading* als Druckverfahren und einem abschließenden Sinterschritt, ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, TE-Schenkel in Form von gedruckten Mikroschichten ($50 \times 50 \times 0,13 \text{ mm}^3$) auf Basis einer kolloidalen Tinte (Suspension) aus Chalkogeniden herzustellen. Während der Entwicklung der Prozessroute wurden die Herstellungsparameter schrittweise angepasst um so einen optimalen Prozessierungsbereich zu bestimmen. Die Parameter waren hierbei (i) Menge des flüssigen Dispersionsmediums, (ii) Mahldauer und (iii)-temperatur sowie (iv) Sintertemperatur und (v)-dauer. Die Drucktinte wurde aus einem zweiphasigen Dispersionsgemisch hergestellt. Für die feste disperse Phase wurden sowohl Antimontellurid (Sb_2Te_3) als auch Bismuttellurid (Bi_2Te_3) verwendet. Als flüssiges Dispersionsmedium wurde Ethylenglykol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) verwendet. Die erhaltene Suspension wurde unter Nutzung eines Dissolvers in 3 Präparationsstufen hergestellt. Die erste Stufe diente der Homogenisierung von Dispersionsphase und -medium, die zweite Stufe der Zerkleinerung der TE-Ausgangspulver (disperse Phase) und die dritte Stufe der Stabilisierung der kolloidalen Drucktinte. Der anschließende Druckprozess, basierend auf dem *doctor blading*, erfolgte unter Verwendung eines Filmziehrahmens. Abschließender Prozessschritt der Druckschichtenherstellung war das Sintern der applizierten Dünnschichten unter Stickstoffatmosphäre.

Rheometrische Untersuchungen der entstandenen Suspensionen zeigten, je nach Massenanteil des flüssigen Dispersionsmediums ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), scherverdünnendes bis moderat scherverdickendes Verhalten. Es wurden Viskositäten im Bereich von 0,04 - 0,26 Pa·s (für Sb_2Te_3) und von 0,53 - 0,91 Pa·s (für Bi_2Te_3) gemessen. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der hergestellten Druckschichten zeigte ein flexibles Verhalten mit Biegetiefen von bis zu 4 mm. Rietveld-Analysen belegen zudem Sb_2O_3 -Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze, die direkt auf die Verwendung des flüssigen (organischen) Di-

persionsmediums bei der Drucktintenherstellung zurückzuführen sind. Qualitativ konnten diese Fremdphasen durch Messungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie als kristalline Einschlüsse identifiziert werden. Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigen zudem eine Verkapselung der gebildeten Nanostrukturen und unterstützen die Hypothese des Auftretens von komplementären Phononenstreumechanismen innerhalb der Schichten. Weiterführende strukturelle Analysen zeigten eine Erhöhung der Fremdphasenanteile mit ansteigender Mahldauer, die einen unmittelbaren Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften haben.

Durch 4-Punkt- und Seebeck-Spannungsmessungen wurden Leistungsfaktoren von bis zu $15 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ (Sb_2Te_3) und $3,5 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ (Bi_2Te_3) ermittelt. Mit Hilfe der entwickelten Prozessroute konnte darüber hinaus die Wärmeleitfähigkeit der hergestellten Mikroschichten deutlich beeinflusst werden. Verantwortlich dafür sind verschiedene Phononenstreumechanismen wie Versetzungen und Korngrenzen, die durch die Prozessierung verstärkt auftreten. Hot-Disk-Messungen zeigen eine Schicht-Wärmeleitfähigkeit unterhalb $0,1 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ und damit eine signifikante Reduktion im Vergleich zur gemessenen Bulk-Wärmeleitfähigkeit von $1,28 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (für Sb_2Te_3) und von $0,96 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (für Bi_2Te_3). Bei Raumtemperatur und einer Temperaturdifferenz von 20 K wurden somit Werte für die thermoelektrische Güte der Mikroschichten von $zT = 5 \pm 1$ (Sb_2Te_3) und $zT = 1,9 \pm 0,4$ (Bi_2Te_3) ermittelt. Daraus lässt sich eine theoretische Ausgangsleistung für ein TE-Schenkelpaar aus den verwendeten Chalkogeniden von $7,3 \mu\text{W}$ ableiten.

Abstract

The ability of printing thermoelectric (TE) materials allows various waste heat recovery scenarios to be adapted to a wide range of requirements and expands the specific field of application for thermoelectric generators (TEGs). A major challenge in this regard is the fabrication of printed TE legs with low thermal conductivity while maintaining a high power factor.

By developing a process route, using (cryogenic) powder preparation and the so-called *doctor blading* as a printing process with a final sintering step, this work has succeeded in producing TE legs in the form of printed microlayers ($50 \times 50 \times 0,13 \text{ mm}^3$) based on a colloidal ink (suspension) of chalcogenides. During the development of the process route, the manufacturing parameters were adjusted stepwise to determine an optimal processing range. The parameters here were (i) amount of liquid dispersion medium, (ii) grinding time and (iii) -temperature, and (iv) sintering temperature and (v) -duration. The printing ink was prepared from a two-phase dispersion mixture. For the solid disperse phase, antimony telluride (Sb_2Te_3) or bismuth telluride (Bi_2Te_3) were used. Ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) was used as liquid dispersion medium. The obtained suspension was prepared by using a dissolver in 3 preparing stages. The first stage was used for homogenization of dispersion phase and medium, the second stage was used for grinding of TE starting powders (disperse phase) and the third stage was used for stabilization of colloidal printing ink. The subsequent printing process, based on *doctor blading*, was carried out by using a film drawing frame. The printing layer production was completed with sintering of the applied thin films under nitrogen atmosphere.

Rheometric investigations of the resulting suspensions showed shear-thinning to moderate shear-thickening behavior, depending on the mass fractions of the liquid dispersion medium ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$). In-depth investigations demonstrated viscosities in the range of 0.04 - 0.26 Pa·s (for Sb_2Te_3) and 0.53 - 0.91 Pa·s (for Bi_2Te_3). Investigation of the mechanical properties of the fabricated printed layers exhibited flexible behavior and bending depths up to 4 mm. Rietveld analyses also proved Sb_2O_3 contents above the detection limit, which can be directly attributed to the use of the liquid (organic) dispersion medium in the printing ink production. Qualitatively, this impurity could be confirmed as crystal-line inclusions by measurements using energy dispersive X-ray spectroscopy and scanning

electron microscopy. Transmission electron microscope studies also show encapsulation of the formed nanostructures and support the hypothesis of complementary phonon scattering mechanisms within the layers. Further structural analysis indicated an increase in the extraneous phase fractions with increasing milling time, which directly showed an influence on the thermoelectric properties.

Power factors of up to $15 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ (Sb_2Te_3) and $3.5 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ (Bi_2Te_3) were obtained by 4-point and Seebeck voltage measurements. Moreover, by the developed process route, the thermal conductivity of the fabricated microlayers could be significantly affected by various determined phonon scattering mechanisms such as dislocations and grain boundaries. Hot-disk measurements show a film thermal conductivity below $0.1 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$, a significant reduction compared to the measured thermal conductivity of the bulk material of $1.28 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (for Sb_2Te_3) and of $0.96 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (for Bi_2Te_3). At room temperature and a temperature difference of 20 K, this resulted in values for the thermoelectric figure of merit of the microlayers of $zT = 5 \pm 1$ (Sb_2Te_3) and $zT = 1.9 \pm 0.4$ (Bi_2Te_3) and a theoretical output power for a TE uncouple from the chalcogenides used of $7.3 \mu\text{W}$ were determined.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Formelzeichenliste	VII
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen	5
2.1 Thermoelektrik	5
2.1.1 Transporttheorien	8
2.1.2 Transportkoeffizienten	14
2.1.3 Technische Anwendung	23
2.2 Thermoelektrische Materialien	28
2.2.1 Materialeffizienz	28
2.2.2 Chalkogenide	31
2.2.3 Materialoptimierung	36
3 Präparative Methoden	39
3.1 Zerkleinerungsprozess	40
3.2 Druckprozess	43
3.3 Sinterprozess	46
3.4 Kompaktierungsprozess	49
4 Analytische Methoden	51
4.1 Bestimmung der Partikelgrößen	51
4.2 Untersuchungen zum Fließverhalten der Drucktinten	53
4.3 Schichtdickenmessung	55
4.4 Mikroskopische Methoden	56
4.5 Röntgenographische Methoden	60
4.6 Wärmeleitfähigkeitsmessung	68
4.7 Schichtwiderstandsmessung	71
4.8 Seebeck-Koeffizientenmessung	72

4.9	Bestimmung der Bruchfestigkeit	74
5	Praktische Arbeiten	77
5.1	Versuchsplanung	77
5.2	Drucktintenherstellung	79
5.2.1	Drucktinte auf Basis von Sb_2Te_3	79
5.2.2	Drucktinte auf Basis von Bi_2Te_3	85
5.3	Druckprozess auf Basis des doctor bladings	87
5.4	Festphasensintern gedruckter Dünnschichten	89
5.4.1	Sb_2Te_3 -Sinterschichten	89
5.4.2	Bi_2Te_3 -Sinterschichten	91
5.5	Matrizenpressen getrennter Drucktintenpulver	92
5.5.1	Sb_2Te_3 -Schenkel	92
5.5.2	Bi_2Te_3 -Schenkel	93
6	Ergebnisse	95
6.1	Strukturelle Eigenschaften	95
6.1.1	Fließverhalten der Drucktinten	95
6.1.2	Partikelgrößenverteilung innerhalb der Mahlprozesse	97
6.1.3	Phasenzusammensetzung innerhalb der Prozessabschnitte	100
6.1.4	Druckschichtenbildung und Porencharakteristika	108
6.1.5	Streuzentrenanalyse der gesinterten Druckschichten	113
6.2	Mechanische Eigenschaften	120
6.3	Thermoelektrische Eigenschaften	123
6.3.1	Elektrische Leitfähigkeit	123
6.3.2	Seebeck-Koeffizient und Powerfaktor	128
6.3.3	Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrische Gütezahl	134
6.3.4	Ausgangsleistung TE-Unicouple	141
7	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Abbildungsverzeichnis	XII
	Tabellenverzeichnis	XIII
	Literaturverzeichnis	XLIII
	Anhang	XLV

Formelzeichenliste

Großbuchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	m ²	Fläche
D	mm	Durchmesser
	m ² /s	Diffusivität
D ₀	m ² /s	Diffusionskonstante
C _v	J/(kg·K)	spezifische Wärmekapazität
E	V/m	Elektrisches Feld
E _F	eV	Fermi-Energie
E _F [*]	eV	Reduzierte Fermi-Energie
E _G	eV	Bandlücke
E _{kin}	J	Kinetische Energie
E _n	eV	Energie im Quantenzustand n
F	N	Kraft
F _s		Gestreute Fermiintegrale
G	S	Leitwert
	N/m ²	Schubmodul
GOF		Goodness of fit
I	A	Strom
J	A/m ²	Stromdichte
K ₀	W/mcotK	Wärmeleitung im Kurzschlusszustand
K _L	W/mcotK	Gitterwärmeleitung
L	m	Länge
L _{0[deg]}	2,45 · 10 ⁻⁸ V ² /K ²	Lorenz-Zahl für entarteten Halbleiter
L _{0[non-deg]}	1,48 · 10 ⁻⁸ V ² /K ²	Lorenz-Zahl für nicht entarteten Halbleiter
M(E)		Moden in Abhängigkeit von der Zustandsdichte
M	u	Atommasse
M	Nm	Drehmoment
N		Brechungsindex
N _V		Anzahl der entarteten Täler
P ₀	W	Eingangsleistung
Q̇	W	Wärmestrom

\dot{Q}_h	W	Heiseitenwärmestrom
\dot{Q}_c	W	Kaltseitenwärmestrom
\dot{Q}_{el}	W	Elektronischer Teil des Wärmestroms
\dot{Q}_{ph}	W	Phononischer Teil des Wärmestroms
R	Ω	Widerstand
	m	Plattenradius
	8,314 J/mol · K	Allgemeine Gaskonstante
R_0	Ω	Anfangswiderstand
R_a	mm	Auflagerradius (B3B)
R_B	mm	Kugelradius (B3B)
R_{ball}	Ω	Ballistischer Widerstand
R_E	nm	Eindringtiefe des Elektronenstrahls
R_{exp}		Expected profile residual
R_L	Ω	Lastwiderstand
R_w	Ω	Leitungswiderstand
R_c	Ω	Kontaktwiderstand
R_s	Ω	Schichtwiderstand
R_{wp}		Residuals weighted profile
S	V/K	Seebeck-Koeffizient
T	K	Temperatur
\bar{T}	K	Mittlere Temperatur
T_S	K	Schmelzpunkt
U	V	Spannung
U	cm ² /Vs	Gewichtete Mobilität
U_0	V	Primärspannung
U_{th}	V	Thermospannung
V	m ³	Volumen
V	V	aus dem eng. für Spannung
\dot{W}_{max}	W	Maximale Ausgangsleistung (auch P_{max} genannt)
\dot{W}_n	W	Leistung eines thermoelektrischen Moduls im Lastbetrieb
X^T		Deterministische Eingangsgrößen
Y^T		Ausgehende Messantworten

Kleinbuchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
b	$4 \cdot 10^{11} \text{ V}^2/\text{g}$	Konstante nach Thomson-Whiddington
d	μm	Schichtdicke
	mm	Dissolverscheibendurchmesser
c_i		Dimensionslose Konstante (B3B)
d_{50}	μm	Häufigster Feretdurchmesser
$d_{50,E}$	μm	Endfeinheit
d_{90}	μm	Feretdurchmesser für 90 % der gemessenen Partikel
$d_{90,A}$	μm	Aufgabenkorngröße
d_{hkl}	m	Netzebenenabstand
e	$1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung (auch q genannt)
f		Fermi-Faktor
		Dimensionsloser Faktor einer Druckschichtgeometrie
f_0		Fermi-Dirac-Statistik im Gleichgewicht (bei 0 K)
g_0	$\pi^2 k_B^2 T / 3h$	Wärmeleitfähigkeitsquantum
h	$4,136 \cdot 10^{-14} \text{ eV}$	Planksches Wirkungsquantum
\hbar	$1,054571817 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	reduziertes Planksches Wirkungsquantums
k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmann-Konstante
l	m	Probenlänge
m_e	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	Elektronenmasse
m^*	kg	Effektive Masse der Ladungsträger
m_b^*	kg	Effektive Bandmasse
m_{kugel}	g	Masse der Mahlkugel
n		Ladungsträgerkonzentration
		Bose-Einstein-Faktor
q	$1.602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
r		Streufraktor
	mm	Sensorradius
s	mm	Sondenabstand
t	mm	Thickness (Probendicke)
t_{grind}	min	Mahldauer
u	1/s	Umdrehungsgeschwindigkeit
v	m/s	Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen
v_x^+	m/s	mittlere Geschwindigkeit des Elektronenstroms
w_i		Wichtungsfaktor
x_i		Störgrößen (DoE)
z	K^{-1}	Thermoelektrische Leistungskennzahl
zT		Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	K^{-1}	Temperaturkoeffizient
β		dimensionsloser Leistungsfaktor
$\dot{\gamma}$	1/s	Schergeschwindigkeit (auch Scherrate genannt)
ε	m	Längenänderung
ε_q	m	Querdehnung
η	Pa·s	Viskosität
η_c	%	Carnotwirkungsgrad
η_{\max}	%	Maximaler Wirkungsgrad
Θ	s	Charakteristische Zeit
κ	W/m·K	Wärmeleitfähigkeit
κ_{el}	W/m·K	Elektronische Wärmeleitfähigkeit
κ_l	W/m·K	Gitterwärmeleitfähigkeit
κ_0	W/m·K	Wärmeleitfähigkeit im Kurzschlussverhalten
λ	nm	Mittlere freie Weglänge
	m	Wellenlänge
μ	m^2/Vs	Elektronenmobilität
	eV^2	Elektrochemisches Potential
ν		Poissonzahl (Querkontraktion)
π_{AB}	μV	Peltier-Koeffizient zweier Leitermaterialien
Φ	Wb	Magnetischer Fluss
ρ	g/cm^3	Dichte
	$\Omega mm^2/m$	Spezifischer Widerstand
ρ_{matrix}	g/cm^3	Matrixdichte
σ	S/m	Elektrische Leitfähigkeit
	mN/m	Oberflächenspannung
σ^p	mN/m	Polarer Anteil der Oberflächenspannung
σ^d	mN/m	Dispersionskräfte
σ_{\max}	Pa	Zugspannung
τ	Pa	Normalspannung
	s	Relaxationszeit der Elektronen
	K/s	Charakteristisches Zeitverhältnis
τ_{AB}	V/K	Thomson-Koeffizient
$\tau(E)$		Transmission der Elektronen
σ_{12}	N/m ²	Schubspannung
θ	°	Einstrahlwinkel
	°	Beugungswinkel
ϕ	%	Geometrische Porosität
ω	Hz	Frequenz

Abkürzungsverzeichnis

AHV	Applikationshöhenvariation
B3B	Ball on three balls
BF	Bright-field (Hellfeld-Bildgebung im TEM)
BM	Probenbezeichnung der Bindemittelversuchsreihe
BSE	Backscattered electrons (Rückstreuelektronen)
BST	Ternäre chemische Verbindung aus $\text{Bi}_x\text{Sb}_x\text{Te}_x$
CB	Conduction band (Leitungsband)
CT	Computertomographie
CVD	Chemical vapour deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
DB	Doctor blading
DoE	Design of Experiments (Versuchsplanung)
DOS	Density of states (Zustandsdichten)
DP	Dispenser Printing (Dispenserdruck)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FD	Fermi-Dirac
FWHM	Full width at half maximum (Halbwertsbreite)
Gew. %	Gewichtsprozent
GPHS	General purpose heat source
HB	Halbwertsbreite
HAADF	High angle annular dark field (Dunkelfeld-Bildgebung im TEM)
HIP	Heiß-Isostatische Presse
HRTEM	Hochauflösendes TEM
IB	Integralbreite
IP	Inkjet printing (Tintenstrahldruck)
J	Joule
K	Kelvin
kfz	kubischflächenzentriert
KRYO	Kryogene Prozessierung
LF	Laser flash
LMV	Lösungsmittelmengenvariation
m	Meter
MEMoRIAL	Medical engineering and engineering materials
MDV	Mahldauervariation

MMRTG	Multimission radioisotope thermoelectric generator
OC	Open circuit (Leerlaufspannung)
PF	Powerfaktor
PGE	Power generation efficiency (Erreichbare Wirkungsgrade)
PGEC	Phonon-glass electron crystal
PID	Proportional-integral-derivative (Proportional-Integral-Differential)
PLEC	Phonon-liquid-electron-crystal
PVD	Physical vapour deposition (Physikalische Gasphasenabscheidung)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
S	Siemens
SAED	Selected-area electron diffraction (Elektronenbeugung im TEM)
SE	Sekundärelektronen
SDV	Sinterdauervariation
SLA	Stereolithografie
SLM	Selective laser melting (Selektives Laserschmelzen)
SLS	Selective laser sintering (Selektives Lasersintern)
SP	Screen printing (Siebdruck)
STS	Standardtemperatur-Seebeckmessstand
STV	Sintertemperaturvariation
TAB	Probenbezeichnung der Matrizenpressversuche
TE	Thermoelektrisch
TEG	Thermoelektrischer Generator
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TPS	Transient-Plane-Source
TDTR	Time domain thermoreflectance
STEM	Scanning TEM (Raster-TEM)
V	Volt
VB	Valenzband
W	Watt
WPPF	Whole powder pattern fitting
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)
zT	thermoelektrische Gütezahl

1 Einleitung und Motivation

Die Nutzung thermoelektrischer Generatoren (TEG) gewinnt im Zuge der sich vollziehenden Energiewende immer größere Bedeutung.^[1-3] Dabei liegt mittlerweile der Fokus nicht mehr nur auf kleinskaligen Spezialanwendungen,^[4] die sowohl die hohen Materialkosten^[5] als auch die gegenwärtig noch sehr hohen Prozessierungs- und Konfektionierungskosten^[6] rechtfertigen, sondern vermehrt auch auf der Energierückgewinnung in einer Vielzahl von (groß-) technischen Prozessen^[7] auf unterschiedlichen Temperaturniveaus.^[8] Gegenwärtige Forschungsaktivitäten lassen sich in verschiedene Bereiche unterteilen wobei sich drei Hauptrichtungen herauskristallisieren.^[9]

- (i) Die Entwicklung und Suche nach neuen Materialien (chemischen Verbindungen) durch Modifizierung potenziell geeigneter Verbindungsklassen auf molekularer Ebene,^[10]
- (ii) Entwicklung neuer Konfektionierungsprozesse, die einerseits den Verarbeitungsaufwand stark reduzieren andererseits aber auch bislang nicht umsetzbare Flexibilität und Dimensionierung von thermoelektrischen Modulen ermöglichen,^[11]
- (iii) synthesebegleitende und/ oder postsynthetische Beeinflussung der strukturellen und/ oder textuellen Eigenschaften der thermoelektrischen Eigenschaften von bekannten TE-Materialien (Partikelgröße, -größenverteilung, -form, -konnektivität etc.).^[12-14]

Die Zitationsanalyse mit cite space^[15] zu Beginn dieser Arbeit zeigt unterschiedlich starke Verknüpfungen für die einzelnen Themengebiete (vgl. Abbildung 1.1). Für (i) gibt es eine große Rückkopplung zu den Arbeiten von Slack^[16] und Rowe^[17] jedoch werden auch Synthesen von immer komplexeren Systemen in den Fokus genommen.^[18] Ein Schwerpunkt liegt hier auf Materialien mit hoher thermoelektrischer Güte $zT = (S^2 \cdot \sigma / \kappa) \cdot T$. Diese setzt sich aus den physikalischen Transportgrößen, den Seebeck-Koeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ sowie der Wärmeleitfähigkeit $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_l$ und deren Komponenten κ_{el} für den elektronischen Wärmetransport und κ_l für den Gitteranteil zusammen.^[19] In Metallen gilt hierbei vorrangig das Wiedemann-Franz Gesetz und die Wärmeleitung ist durch Elektronen bestimmt $\kappa_{el} \gg \kappa_l$ wohingegen in Halbleitern die Gitterschwingungen $\kappa_l \gg \kappa_{el}$ dominieren.^[20,21]

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit κ in Halbleitern und somit auf die Beeinflussung der Materialgüte zT durch die Prozessierung des TE-Materials (vgl. iii) sowie auf den Konfektionierungsprozess (vgl. ii) hin zum thermoelektrischen Generator.

Für (iii) spielt der thermische Phononentransport $\kappa_1 = 1/3 \int C_v(\omega) \cdot v(\omega) \cdot l(\omega)$ in thermoelektrischen Materialsystemen eine signifikante Rolle und ist über die kinetische Theorie^[22] sowie Boltzmann-Transportgleichung^[23] bestätigt. Dabei ist C_v die spezifische Wärmekapazität, v definiert die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen und l entspricht dem mittleren freien Weg des Phonons (ω) bevor es gestreut wird.^[24] Durch gezielte Manipulation der einzelnen Anteile von κ_1 besteht die Möglichkeit die Materialgüte zT grundlegend anzupassen.^[25] Weitere Verfeinerungen der Zitationsanalysen zeigen dabei eine starke Verknüpfung im Bereich thermoelektrischer Schichten (> 3000 Veröffentlichungen) mit dem Fokus auf nanostrukturierte Systeme^[26] in Verbindung mit angepassten Sinterverfahren^[27] (vgl. Abbildung 1.1). Dazu sind im Einzelnen für C_v der Fokus auf große Einheitszellen,^[28] für v das Ausnutzen von phononischen Bandlücken^[29] sowie für l bspw. Punktdefekte,^[30] Korngrenzen^[31] und somit das Einbringen unterschiedlicher Streumechanismen zu nennen.

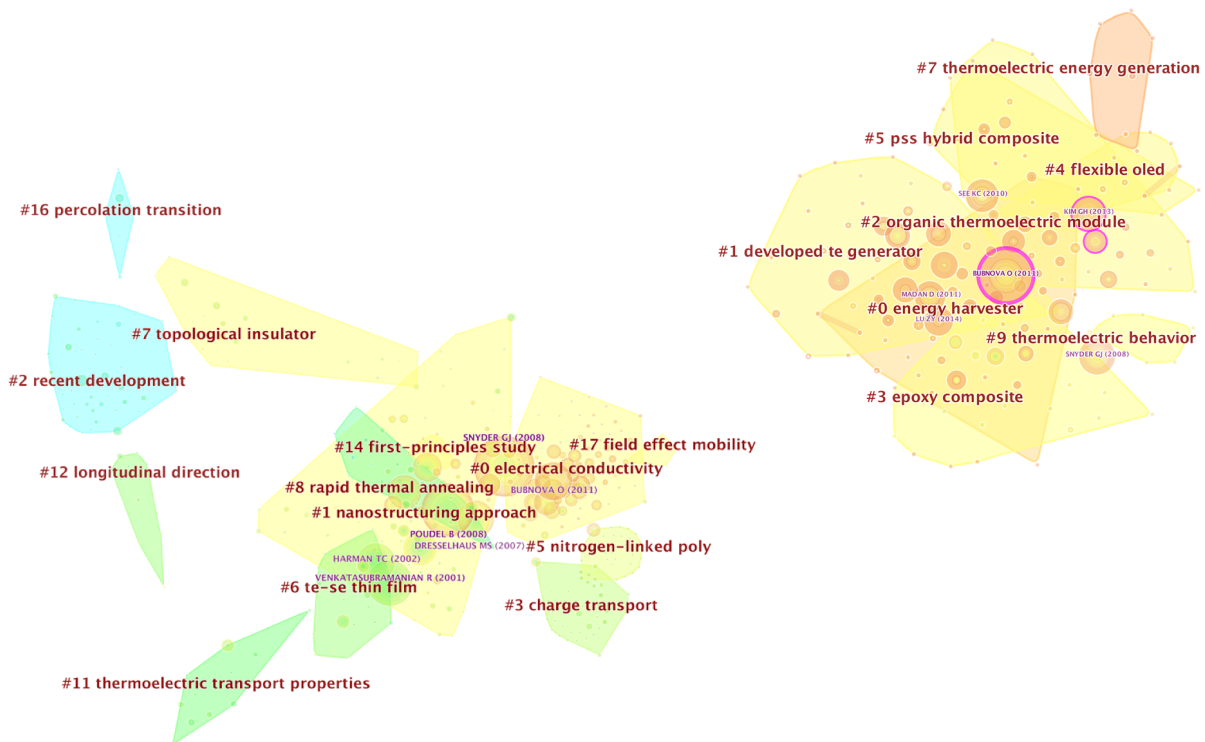


Abbildung 1.1: Zitationsanalyse zu Beginn dieser Arbeit. **Links:** Verfeinerung der Zitationsanalyse auf Schichtherstellung im Bereich der Thermoelektrik mit Schlüsselwort- und Autorenverknüpfung. **Rechts:** Verfeinerung der Zitationsanalyse auf Druckverfahren in der Thermoelektrik mit Schlüsselwort- und Autorenverknüpfung.

Für (iii) wird auf die Nanostrukturierung bereits bekannter Materialklassen in der Literatur hingewiesen.^[32] Speziell werden die Herstellung von Nanokompositen,^[33] Nanodrähten,^[34] Supergittern und Quantenpunkten^[35] angeführt. Jedoch sind zur Weiterverarbeitung bislang weiterhin Standardprozeduren (u.a. Heißpressen) in der Anwendung und somit können die Vorteile der Nanostrukturierung nicht gänzlich ausgenutzt werden, was wiederum in durchschnittlich hohen zT -Werten mündet.^[36–39]

Die vorliegende Arbeit thematisiert das Potenzial der Herstellung nanostrukturierter thermoelektrischer Materialien mit Fokus auf die (Post-)Prozessierung. Aktuelle Drucktechniken - Siebdruck (eng. screen printing),^[40] Dispenserdruck (eng. dispenser printing),^[41] Tintenstrahldruck (eng. inkjet printing)^[42] - überwinden diese Herausforderung durch die Verwendung von TE-Pasten oder -Tinten und zeigen erfolgreiche Anwendungen, die das spezifische Einsatzgebiet erweitern. Die Zitationsanalyse zeigt hier einen Schwerpunkt im Bereich des energy harvesting (vgl. Abbildung 1.1), die Umwandlung kleinster elektrischer Energiemengen aus lokal verfügbaren Energiequellen.^[43]

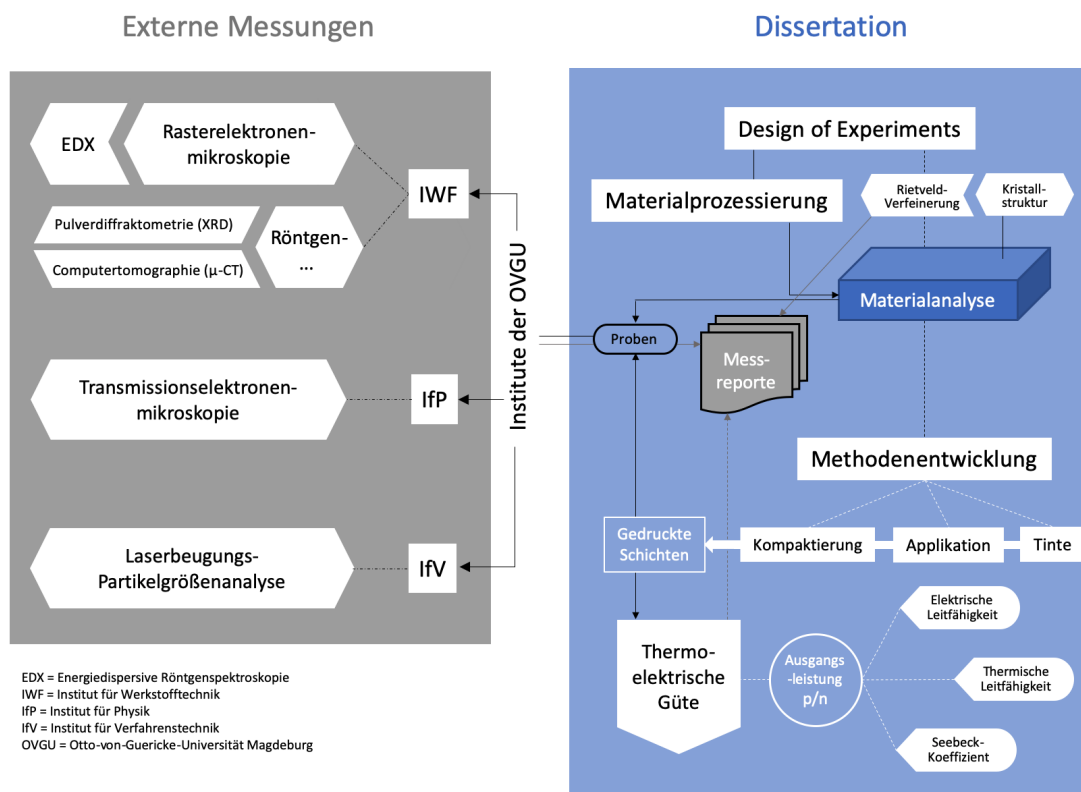


Abbildung 1.2: Schematischer Ablaufplan der Dissertation zur Herstellung von thermoelektrischen Druckschichten.

Der schematische Aufbau dieser Arbeit ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Die Basis der genutzten Drucktechnologie ist der Rakeldruck (eng. *doctor blading*) und soll für kolloidale TE-Tinten ohne Zusätze wie Bindemittel zum Einsatz kommen. Die Motivation hierfür ist, dass in den o.g. Druckverfahren organische Additive^[44] als Bindemittel verwendet werden. Diese Bindemittelzugabe führt aufgrund der resultierenden eingeschränkten elektrischen Verbindung zwischen den Kristallen innerhalb der anorganischen TE-Materialien zur Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit.^[45] Im anschließenden Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen zur Thermoelektrik (Transporttheorien, -koeffizienten und technische Anwendung) erläutert sowie ein Überblick zu eingesetzten thermoelektrischen Materialien, -effizienz und -optimierung gegeben. In Kapitel 3 werden die präparativen Methoden dieser Arbeit beschrieben, die in der Prozessroute zur Druckschichtherstellung genutzt werden.

In Kapitel 4 werden die angewandten Charakterisierungsverfahren erläutert (vgl. Abbildung 1.2). Im darauf folgenden Kapitel 5 werden Methoden zur Druckschichtenherstellung in dieser Arbeit entwickelt. Es wird gezeigt, dass die Verwendung des *doctor bladings* ein interessanter Ansatz für die effektive Herstellung von TE-Druckschichten aus Antimontellurid (Sb_2Te_3) sein kann. Darauf aufbauend wird geprüft, ob die entwickelte Prozessroute auch auf weitere TE-Materialien wie Bismuttellurid (Bi_2Te_3) übertragen werden kann. Im Kapitel 6 werden die genutzten Modelle und Parametervariation hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften zu den thermoelektrischen Transportkoeffizienten in Korrelation gebracht.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel bildet die theoretischen Grundlagen hinsichtlich der untersuchten Materialien Antimontellurid Sb_2Te_3 sowie Bismuttellurid Bi_2Te_3 und beleuchtet diese aus der Perspektive der Thermoelektrik. Eingangs werden substantielle thermoelektrische Effekte beschrieben, bevor Zusammenhänge und Korrelationen mit der verfahrenstechnischen Entwicklung in dieser Arbeit Erläuterung finden. Danach werden Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 detaillierter in Bezug auf Einsatzzweck bei Raumtemperatur sowie deren Abgrenzung zu anderen Materialien analysiert. Abschließend wird auf die Herstellung von thermoelektrischen Dünnschichten eingegangen und die derzeitigen Applikationen mit dem Fokus der technischen Anwendbarkeit sowie möglicher Effizienzsteigerung erörtert.

2.1 Thermoelektrik

Die Thermoelektrik beschreibt den Zusammenhang von thermischen und elektrischen Phänomenen in elektrischen Leitern und Halbleitern und deren Nutzung zur direkten Umwandlung der Energiearten ineinander. Im Einzelnen bedeutet das, dass thermische Energie direkt in elektrische Energie und umgekehrt elektrische in thermische umgewandelt werden kann. Die Kombination von zwei unterschiedlichen elektrisch leitenden Materialien führt zur Bildung eines elektrochemischen Potentials (elektromotorische Kraft) und wird Thermopaar genannt. Die elektromotorische Kraft kann in zwei Hauptanwendungen genutzt werden: (i) im Thermogenerator, der aus einer Temperaturdifferenz elektrischen Strom erzeugt und (ii) im Thermokühler, bei dem der durch das Thermopaar fließende elektrische Strom eine Temperaturdifferenz erzeugt, die bei Umkehrung der Fließrichtung auch zum Heizen genutzt werden kann. Die technische Nutzung dieses Effekts benötigt keine bewegten Teile, wie z.B. Pleuel und Kolben in einem Verbrennungsmotor, führt somit zu keinem mechanischen Verschleiß und erreicht hohe Langzeitstabilitäten (> 200.000 h) ohne zusätzlichen Wartungsaufwand. Außerdem ist die Thermoelektrik in einem weiten Temperaturbereich skalierbar und es entstehen keine klimaschädlichen Neben-/ Endprodukte wie Kohlendioxid (CO_2) oder Stickoxide. Die heutige Thermoelektrik basiert auf der wissenschaftlichen Beschreibung der drei grundlegenden Effekte, die in der Zeitspanne von 1821 bis 1851 beschrieben wurden.^[46]

Seebeck-Effekt

Im Jahr 1821 entdeckte der deutsche Physiker Thomas J. Seebeck (1770 – 1831), dass eine Temperaturdifferenz ΔT in einem Leiterpaar eine Potentialdifferenz U_{th} erzeugt. Diese elektromotorische Kraft resultiert aus dem einseitigen Erwärmen des elektrischen Leiterpaars, in dem die Elektronen zur kalten Seite diffundieren. Dieser Vorgang wird *Seebeck-Effekt* genannt und ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

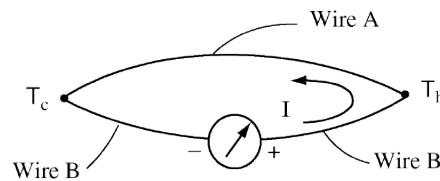


Abbildung 2.1: Seebeck-Effekt in einer Leiterschleife der Materialien A und B mit einer Temperaturdifferenz $\Delta T = T_h - T_c$ und dem resultierenden, kontinuierlich fließenden Strom I im geschlossenen Schaltkreis. ^[46]

Die entstehende Potentialdifferenz U_{th} ist proportional zur Temperaturdifferenz. Sie wird wie folgt definiert und in Volt (V) gemessen.

$$U_{th} = S_{AB} \cdot \Delta T = (S_A - S_B) \cdot (T_h - T_c) \quad (2.1)$$

Dabei beschreibt S_{AB} den (summarischen) Seebeck-Koeffizienten der Materialien A und B, der aus dem Quotienten der Spannung und dem anliegenden Temperaturunterschied gebildet wird. Dieser kann Werte im Bereich zwischen zehn und einigen hundert $\mu V/K$ annehmen. Bei einer Messung würde nur der relative Seebeck-Koeffizient im Voltmeter angezeigt werden. Der resultierende Seebeck-Effekt kann durch Kombination von zwei unterschiedlichen Materialien - jeweils eines mit positivem und eines mit negativem Seebeck-Koeffizienten - deutlich erhöht werden. Um den absoluten Seebeck-Koeffizienten eines Materials zu ermitteln muss der Thomson-Koeffizient herangezogen werden. ^[47]

Peltier-Effekt

Bereits zwei Jahrzehnte nach der ersten Beschreibung durch Seebeck entdeckte 1834 der französische Physiker Jean Peltier (1785 – 1845) den umgekehrten Prozess dieses Effekts.

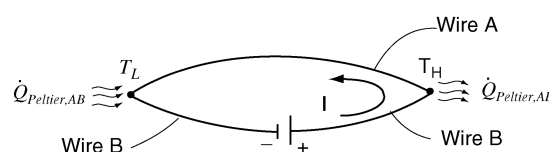


Abbildung 2.2: Peltier-Effekt in einer Leiterschleife der Materialien A und B mit kontinuierlichem Stromfluß I und erzeugtem Wärmestrom $Q_{Peltier,AB}$. ^[46]

An einer Kontaktstelle eines Leitermaterials wird eine Spannung induziert und erzeugt einen Stromfluss I , der wiederum je nach Polung eine Abkühlung oder Erwärmung des Leiters verursacht. Die Entstehung dieses Temperaturgradienten ∇T durch Umwandlung eines Teils der elektrischen Energie wird *Peltier-Effekt* genannt (schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt) und die absorbierte oder freiwerdende Wärmemenge kann durch folgende Gleichung beschrieben werden.

$$\dot{Q}_{\text{Peltier}} = \pi_{\text{AB}} \cdot I \quad (2.2)$$

Der Peltier-Koeffizient π_{AB} ist ebenfalls materialspezifisch und beschreibt die Abhängigkeit des erzeugten Wärmestroms \dot{Q} von der Stromstärke I . Er lässt sich durch den Seebeck-Koeffizient multipliziert mit der Temperatur ausdrücken und ermöglicht so detaillierte Materialklassifizierungen.^[19]

Thomson-Effekt

Im Jahr 1854 entdeckte dann der britische Physiker William Thomson (1824 – 1907), dass sobald ein Strom in einer Leiterschleife fließt, Wärme im Leiter A (aufgrund von $\Delta T < 0$) aufgenommen und im Leiter B (da $\Delta T > 0$) abgegeben wird (Abbildung 2.3). Verursacht wird dies durch die Elektronenbewegung von der Kalt- (T_L) zur Heißseite (T_H) sowie durch die thermische Energieabsorption (und die daraus resultierende Abkühlung) am Punkt T_H und wird *Thomson-Effekt* genannt.^[48]

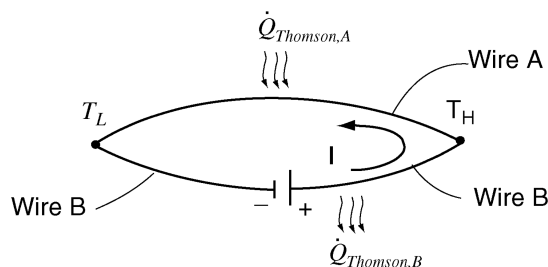


Abbildung 2.3: Thomson-Effekt in einer Leiterschleife der Materialien A und B mit einer Temperaturdifferenz $\Delta T = T_H - T_L$ und dem induzierten Strom I .^[46]

Die Thomson-Wärme \dot{Q}_{Thomson} ist proportional zum fließenden elektrischen Strom I aber auch zum Temperaturgradienten ∇T und kann wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{Q}_{\text{Thomson}} = -\tau_{\text{AB}} \cdot I \cdot \nabla T \quad (2.3)$$

Dabei ist τ_{AB} der materialspezifische Thomson-Koeffizient, der im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Koeffizienten S_{AB} und π_{AB} als einzige Größe direkt messbar ist. Die Thomson-Wärme wiederum ist, anders als die irreversible Jouleschen Wärme ($I^2 \cdot R$), zwischen elektrischem Strom und Wärme reversibel.^[49]

Kelvin-Relationen

Die thermodynamische Betrachtung der drei oben beschriebenen Effekte ist für das Verständnis der thermoelektrischen Prozesse unumgänglich. So betrachtete William Thomson (später 1. Baron Kelvin oder Lord Kelvin) die thermodynamische Beziehung der thermoelektrischen Effekte untereinander. Er entwickelte unter Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, unter der Annahme, dass die reversiblen und irreversiblen Prozesse in der Thermoelektrik getrennt sind,^[50] zwei wichtige Relationen:

$$\pi_{AB} = S_{AB} \cdot T \quad (2.4)$$

$$\tau_{AB} = T \cdot \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (2.5)$$

Im Jahr 1931 wurden durch die Publikation des Onsager-Prinzips die irreversiblen Prozesse der Kelvin-Relationen thermodynamisch untermauert.^[51] Der oben beschriebene Thomson-Effekt ist zwar im Vergleich zum Peltier-Effekt sehr klein, doch spielt er eine entscheidende Rolle bei der Herleitung der Kelvin-Relationen.^[52] Setzt man Gleichung 2.2 in 2.4, führt dies zu einer effektiven Beschreibung der Peltierkühlung:

$$\dot{Q}_{\text{Peltier}} = S_{AB} \cdot T \cdot I \quad (2.6)$$

Die elementaren Effekte und die entscheidenden Relationen der Thermoelektrik stellen die Basis für die nun folgende Beschreibung der wichtigen thermoelektrischen Transportmechanismen dar.

2.1.1 Transporttheorien

Um den Ladungs- und Wärmetransport in thermoelektrischen Materialien sinnvoll zu beschreiben, gibt es verschiedene Herangehensweisen. Die Nutzung der Landauer-Theorie scheint geeignet für diesen Zweck, da sie sowohl auf den Ladungs- als auch auf den Wärmetransport anwendbar ist.^[53] Mit den hier folgenden Ansätzen erhält man die gleichen Ergebnisse wie bei Nutzung der historisch vorherrschenden Transporttheorien (z.B. die Boltzmann-Transportgleichung innerhalb der Relaxationszeit-Approximation).^[54]

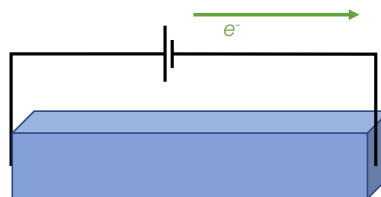


Abbildung 2.4: Leitermaterial mit Gleichspannungsquelle und Elektronenstrom.

In der folgenden Herleitung soll gezeigt werden, wie elektronische und thermische Transporte in Festkörpern im Bereich der Thermoelektrik sinnvoll beschrieben werden können.

Zunächst wird mit der mikroskopischen Betrachtung des elektrischen Stromflusses in einem Leitermaterial, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, begonnen. Das sich ausbildende elektrische Feld lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$E = \rho \cdot J \quad (2.7)$$

Dabei ist ρ der spezifische Widerstand und J die Stromdichte. An dieser Stelle wird häufig mit dem mikroskopischen Ansatz der Boltzmann-Transportgleichung fortgesetzt. Dieser beschreibt die Leitfähigkeit der Elektronen σ als Reziproke von ρ wie folgt:

$$\sigma \equiv \frac{1}{\rho} = q^2 \cdot \int dE \left(-\frac{\delta f_0}{\delta E} \right) \cdot \sum(E) \quad (2.8)$$

Hierbei steht q für die Elementarladung, der Energie E und der Fermi-Dirac-Statistik (ff. FD-Verteilung genannt) f_0 im Gleichgewicht (bei 0 K). In einem thermoelektrischen System herrscht jedoch ein Temperaturunterschied und der Ausdruck in Gleichung 2.7 ist durch den thermoelektrischen Anteil ($S \cdot dT/dx$) zu ergänzen. Für ein besseres Verständnis für thermoelektrische Transportphänomene sollte deshalb eine detailliertere Betrachtung erfolgen. Bereits Feynman sagte schon "There's plenty of room at the bottom".^[55] Folgend wird daher der Ansatz gewählt, die thermoelektrischen Transportmechanismen auf Basis eines elastischen Widerstands, einem sogenannten single level device zu erklären. Diese Herangehensweise erlaubt vom Atom zum (thermoelektrischen) System über den „bottom-up“ Ansatz zu gelangen. Ein elastischer Widerstand beschreibt dabei den Elektronentransport ohne Energieverlust jedoch mit der Möglichkeit der Impulsänderung (Richtungs- umkehr des Elektrons e^-).

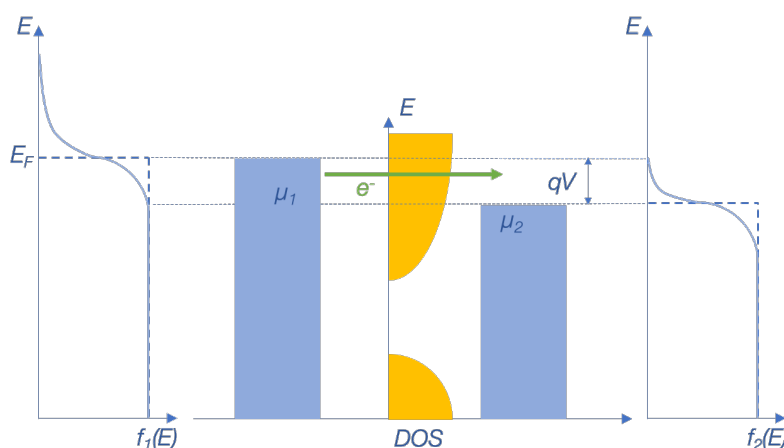


Abbildung 2.5: Elektronenbewegung e^- im Bereich möglicher Zustandsdichten DOS aufgrund unterschiedlicher elektrochemischer Potentiale ($qV = \mu_1 - \mu_2$).

Ohne Temperaturbetrachtung lässt sich der resultierende Stromfluss in Abbildung 2.5 dann wie folgt beschreiben:

$$I = \frac{1}{q} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot G(E) \cdot (f_1(E) - f_2(E)) \quad (2.9)$$

Der allgemeine Leitwert G ist dabei durch das Verhältnis aus dem konventionelle Stromfluss I (welcher sich entgegengesetzt zum negativ geladenen Elektronenfluss e^- bewegt) und der resultierenden Spannung V definiert.

$$G \equiv \frac{I}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot \left(-\frac{\delta f_0}{\delta E}\right) \cdot \bar{G}(E) \quad (2.10)$$

Betrachtet man nun den Stromfluss e^- aufgrund von Temperaturunterschieden in einem geschlossen Leitungssystem am Beispiel eines elastischen Widerstands (vgl. Abbildung 2.6 ist dieser abhängig von der Dotierung des Halbleitermaterials, wobei der Phononenstrom φ entgegengesetzt zum Elektronenstrom e^- fließt. Phononen (aus dem griech. $\varphi\omega\nu\eta$ (phonē) = Klang; häufig auch ω) können als quantenmechanische Gitterschwingungen in einem Kristall, die mit Photonen wechselwirken oder als Quasiteilchen mit kleiner Energie und hohem Impuls angesehen werden.^[56]

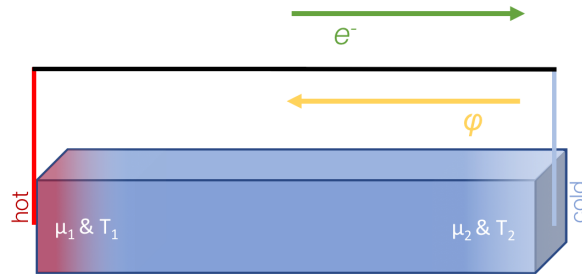


Abbildung 2.6: Elektronenfluss e^- sowie Phononenstrom φ aufgrund von Temperaturunterschieden innerhalb eines n-Typ Halbleiters.

Die elektrochemischen Potentiale μ und Temperaturen T in Abbildung 2.6 finden sich auch in der FD-Verteilung in Gleichung 2.11 wieder. Hierbei beschreibt $k_B T$ die Wärmemenge (25 meV bei 298 K) die erforderlich ist, um die thermodynamische Entropie eines Systems in natürlichen Einheiten um ein nat (natural unit of information) zu erhöhen.^[57] Eine gebräuchliche Festlegung der elektronischen und phononischen Fließrichtung in unterschiedlichen Halbleitern beinhaltet, dass in n-Leitern vorwiegend Elektronen und p-Leitern hauptsächlich Phononen den elektrischen Ladungstransport übernehmen.^[58]

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu/k_B T)} + 1} \quad (2.11)$$

Die Fließrichtung des Stroms kann aber auch durch die zu Gleichung 2.9 in Bezug stehende FD-Verteilung klar definiert werden. Aus der Differenz der auftretenden FD-Verteilungen ($f_1 - f_2$), siehe Abbildung 2.7, ergibt sich die entsprechende Besetzung der Zustandsdichten (density of states - DOS). Sobald sich mehr Zustände im positiven, also oberhalb μ liegendem Bereich befinden, handelt es sich um einen n-dotierten Halbleiter mit entsprechender Fließrichtung und umgekehrt.

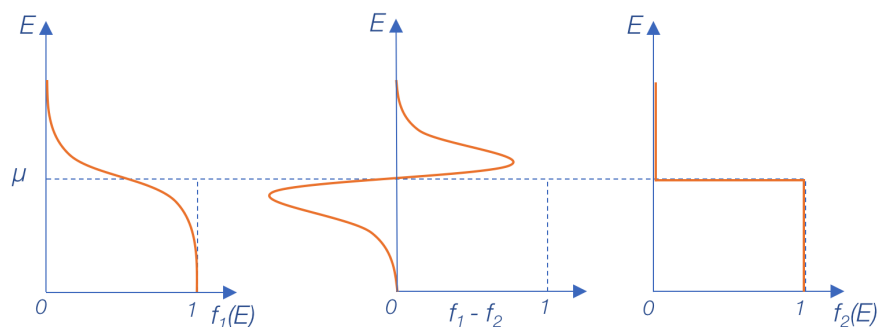


Abbildung 2.7: Unterschiedliche FD-Verteilungen f_1 und f_2 sowie deren resultierende Differenz aufgrund von Temperaturunterschieden in einem Halbleiter.

Ein weiteres wichtiges Transportphänomen in der Thermoelektrik ist, dass im Wärmestrom \dot{Q} der Seebeck- und Peltier-Koeffizient immer gemeinsam vorkommen. Der Nachweis dieser Theorie kann anhand des allgemeinen Leitwerts in Gleichung 2.10 erbracht werden. Dazu wird zunächst der exponentielle Anteil im Nenner der FD-Verteilung (2.11) als $x \equiv E - \mu / k_B T$ definiert und folgend indiziert.

$$\frac{\delta f}{\delta T} = \frac{\delta f}{\delta x} \cdot \frac{\delta x}{\delta T} \quad (2.12)$$

Im Anschluss wird der Seebeck-Koeffizient, aufgrund des vorherrschenden ΔT , wie in Abbildung 2.6 gezeigt, mit $\delta T = -(E - \mu / k_B T^2)$ approximiert und in die vorangegangene Ableitung eingesetzt.

$$\frac{\delta f}{\delta T} = \frac{E - \mu}{T} \cdot \left(-\frac{\delta f}{\delta E} \right) \quad (2.13)$$

Diese Vorgehensweise ermöglicht es, den allgemeinen Leitwert (vgl. Gleichung 2.10) mit dem Seebeck-Koeffizienten unter thermoelektrischen Gesichtspunkten wie folgt zu ergänzen:

$$G_S = \int dE \cdot \left(-\frac{\delta f}{\delta E} \right) \cdot \bar{G}(E) \cdot \underbrace{\frac{E - \mu}{qT}}_{\text{Seebeck Koeffizient}} \quad (2.14)$$

Eine Linearisierung der Gleichung 2.9 unter den in Abbildung 2.6 gezeigten Bedingungen, bestätigt den vorangegangenen Ausdruck. Der konventionelle Strom

$$I \simeq G\Delta V + G_S\Delta T \quad (2.15)$$

bildet sich aus dem spannungsgetriebenen ΔV sowie dem temperaturbedingten Anteil ΔT im Kurzschlussbetrieb. Unter der Annahme, dass der Strom gleich Null ist, sich demnach im Leerlaufspannungsbetrieb befindet, ergibt sich für $\Delta V = -(G_S/G) \cdot \Delta T$ und man erhält ebenfalls den am Beginn dieses Kapitels beschriebenen Seebeck-Effekt. Nun folgt die mathematische Herleitung des Peltiereffekts, um der allgemeinen Definition des bestehenden Hitzewiderstands $I^2 R$ aus dem Ohm'schen Gesetz, welcher mit jedem Leiter

einhergeht, gerecht zu werden.^[59] Dazu wird der Stromfluss in Gleichung 2.9 herangezogen und mit dem Wärmetransports eines Elektrons pro Sekunde ergänzt.

$$\dot{Q} = \frac{1}{q} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot \left(\frac{E - \mu}{q} \right) \cdot G(E) \cdot (f_1(E) - f_2(E)) \quad (2.16)$$

In sehr kleinen Leitern ist die Wärme in den Kontakten zu verorten und je nach Dotierung dissipiert die Wärme, wie in Abbildung 2.8 zu sehen, in Abhängigkeit von den bestehenden elektrochemischen Potentialen sowie der Richtung des konventionellen Stromflusses.

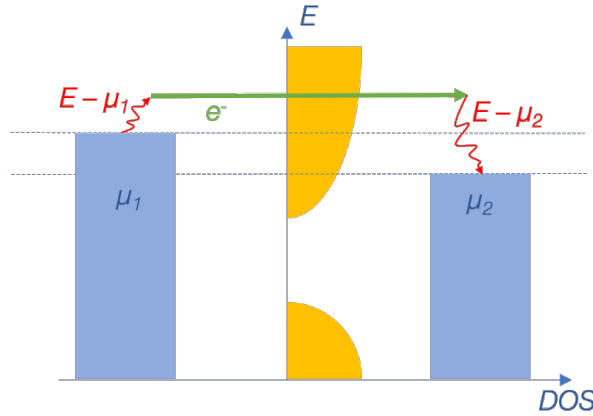


Abbildung 2.8: Wärmestrom eines Elektrons pro Sekunde $(E - \mu)/q$ aufgrund eines konventionellen Stroms im n-Typ Halbleiter bei Kurzschlussbetrieb.

Die Linearisierung von Gleichung 2.16 resultiert in zwei neuen Konstanten G_P und G_Q .

$$\dot{Q} \simeq G_P \Delta V + G_Q \Delta T \Rightarrow G_P \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{q} \right) + G_Q (T_1 - T_2) \quad (2.17)$$

Die beiden neuen Konstanten sind unter folgendem Ansatz mit der gleichen linearen Approximation wie zuvor in Gleichung 2.15 bestimmt.

$$f_1 - f_2 \simeq \frac{\delta f}{\delta \mu} (\mu_1 - \mu_2) + \frac{\delta f}{\delta T} (T_1 - T_2) \quad (2.18)$$

Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Überlegungen lassen sich folgende, wichtigen Punkte zusammenfassen. Der allgemeine Leitwert G (vgl. 2.10) und der Seebeck-Koeffizient G_S (vgl. 2.14) sind aus der Betrachtung des Ladungsträgertransports heraus definiert, wobei der Peltier-Koeffizient G_P (vgl. 2.19) und der Wärmestromkoeffizient G_Q über den Wärmetransport bestimmt werden. Zudem ist festzuhalten, dass die Definition des Hitzewiderstands $I^2 R \equiv V \cdot I \equiv V^2 G$ oder anders ausgedrückt die Leistung, gleichbedeutend dem thermoelektrischen Leistungsfaktor (engl. power factor) $PF = (G_P/G) \Delta T^2$ ist.

$$G_P = \int dE \cdot \left(-\frac{\delta f}{\delta E} \right) \cdot \bar{G}(E) \cdot \underbrace{\frac{E - \mu}{q}}_{\text{Peltier Koeffizient}} \quad (2.19)$$

Der Wärmestrom \dot{Q} aus Gleichung 2.15 wird nun mit den vorangegangenen approximierten Koeffizienten zusammengeführt.

$$\dot{Q} = \frac{G_P}{G} I + \left(G_Q - \frac{G_P \cdot G_S}{G} \right) \cdot \Delta T \quad (2.20)$$

Der in Gleichung 2.20 komplettierte Ausdruck von \dot{Q} belegt die in Gleichung 2.4 aufgezeigten experimentellen Kelvin-Relationen und beweist zugleich, dass dem Wärmestrom, wie Eingangs in diesem Kapitel postuliert, immer auch der Peltier- (G_P/G) und Seebeck-Koeffizient (G_S/G) innewohnen. Darüber hinaus beschreibt der Ausdruck in Klammern in der Gleichung 2.20 die Wärmeleitfähigkeit $G_K = (G_Q - (G_P \cdot G_S)/G)$. Die ballistische Leitung hingegen wird aufgrund von extremen Größenquantisierungseffekten typischerweise in 1D-Strukturen^[60] wie Kohlenstoff-Nanoröhren^[61] beobachtet. Der ballistische Leiter unterscheidet sich vom Supraleiter durch das Fehlen des Meissner Effekts,^[62] obwohl bereits beide Phänomene (temperaturabhängig) bei Kohlenstoff-Nanoröhren nachgewiesen wurden.^[63,64] Der Widerstand eines ballistischen Leiters R_{ball} kann entsprechend der folgenden Form beschrieben werden.

$$R_{\text{ball}} = \frac{h}{q^2} \cdot \frac{1}{M(E)} \quad (2.21)$$

Hierbei ist h/q^2 die elementare Klitzing-Konstante und $M(E)$ stellt die Anzahl der Moden für die effektiv parallelen Leitungsbänder dar, die für den Ladungsträgertransport zur Verfügung stehen.^[65] An diesem Punkt wird allgemein angenommen, dass der Ausdruck R_{ball} nur für kurze Widerstände gilt und in das Fachgebiet der mesoskopischen Physik oder Nanoelektronik gehört. Dies ist nicht der Fall und es wird folgend bewiesen, dass unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge (engl. MFP - mean free path) für die Rückstreuung eines Elektrons (λ) sowie die Länge des Leiters (L), die Gleichung 2.21 sowohl für diffuse ($L \gg \lambda$) als auch für ballistische Leiter (mit $L \ll \lambda$) angewendet werden kann.

$$R(E) = \frac{h}{q^2} \cdot \frac{1}{M(E)} \left(1 + \frac{L}{\lambda(E)} \right) \quad (2.22)$$

Ballistische und diffuse Leiter sind demnach keine zwei gänzlich verschiedenen Systeme, sondern eher ein Kontinuum, während die Länge des Leiters selbst zunimmt. Das ohmsche Gesetz $R \equiv \rho \cdot (L/A)$ kann somit unter Berücksichtigung der tatsächlichen Querschnittsfläche des Leiters (A) und dessen Länge wie folgt ausgedrückt werden.

$$R(E) = \frac{\rho(E)}{A} \cdot (L + \lambda(E)) \quad (2.23)$$

Im nächsten Abschnitt werden die wichtigsten thermoelektrischen Transportgrößen in einem diffusen Leitermaterial definiert und bei genauerer Betrachtung die Grundlagen für eine gezielte Optimierung der Gütezahl zT von thermoelektrischen Materialien gebildet.

2.1.2 Transportkoeffizienten

Ausgehend von den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Transportphänomenen auf sehr kleiner Ebene, werden hier die wichtigsten thermoelektrischen Transportkoeffizienten für die Abwärmenutzung mittels eines Gedankenexperiments hergeleitet. Dazu wird in einem Bulk-Halbleiter, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, ein Strom I_x induziert und eine Temperaturdifferenz ΔT über die Länge L_x des Leiters erzeugt. Die gekoppelten Hauptströme für den Elektronen- und Wärmetransport lassen sich mit Hilfe der folgenden Gleichungen allgemein beschreiben.

$$E_x = (\rho \cdot J_x) + \left(S \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (2.24)$$

$$\dot{Q}_x = (\pi \cdot J_x) - \left((\kappa_l + \kappa_e) \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (2.25)$$

Aus den Gleichungen 2.24 und 2.25 lassen sich 5 wichtige Transportkoeffizienten der Thermoelektrik entnehmen. Hierbei handelt es sich um den spezifischen Widerstand ρ , den Seebeck-Koeffizienten S , und den Peltier-Koeffizienten π , sowie um die elektronische Wärmeleitfähigkeit κ_e und die phononische Wärmeleitfähigkeit κ_l .

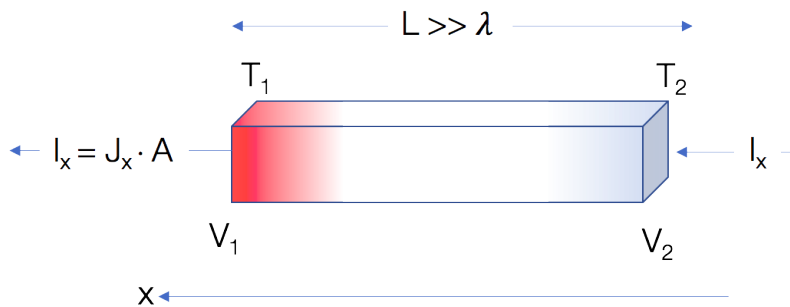


Abbildung 2.9: N-dotierter 3D-Halbleiter ($L \gg \lambda \rightarrow$ engl. MFP - mean free path) mit $\Delta T = T_1 - T_2$ durch induzierten Strom I_x und resultierendem ΔV .

Auch hier zeigt sich, dass eine Temperaturdifferenz ΔT eine Spannungsdifferenz ΔV zur Folge hat (vgl. 2.15) und der induzierte Strom ein ΔT erzeugt. Häufig werden die eben genannten Koeffizienten mit der traditionellen Transport-Verteilungsfunktion $\sum(E)$ diskutiert.^[54] An dieser Stelle soll nun mit dem erweiterten Landauer-Datta-Lundstrom-Ansatz (bottom-up) ein einfacher Zugang zum Verständnis des Gedankenexperiments in Abbildung 2.9, mit der nötigen physikalischen Transparenz, hergeleitet werden.^[66] In Abbildung 2.10 wird die Abhängigkeit der unterschiedlichen FD-Verteilungen $\Delta f = f_1 - f_2$ aufgrund eines Temperaturgradienten deutlich. Diese Fermidifferenz finden wir im physikalisch vereinfachten Ansatz von Gleichung 2.15 wie folgt wieder.

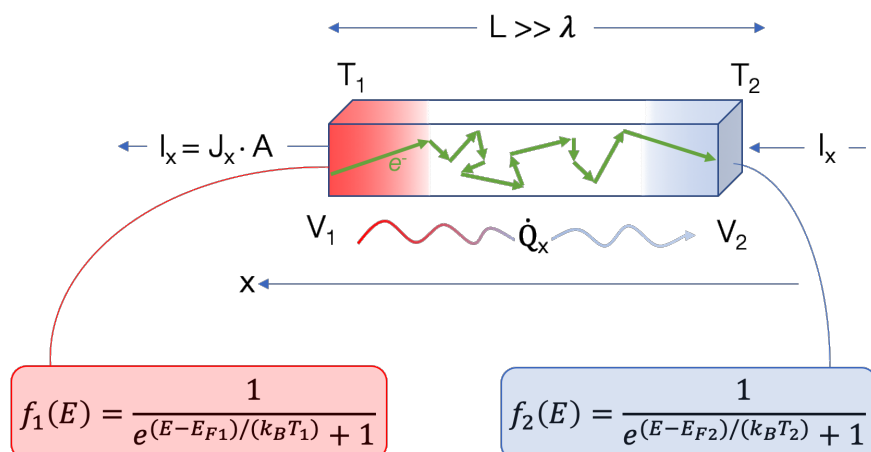


Abbildung 2.10: Fermidifferenz in einem n-dotierter 3D-Halbleiter aufgrund einer Temperaturdifferenz ΔT und der vorherrschenden Elektronenbewegung (e^-) sowie der resultierende Wärmestrom (\dot{Q}_x).

$$I = \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \tau(E) \cdot M(E) \cdot (f_1(E) - f_2(E)) \quad (2.26)$$

In Gleichung 2.26 steht h für das Plancksche Wirkungsquantum, τ für die Transmission der Elektronen sowie M für die Moden in Abhängigkeit von der Zustandsdichte. Die Transmission beschreibt dabei die Wechselwirkung der mittleren freien Weglänge λ eines Elektrons über die Länge des Leiters L (vgl. 2.27).

$$\tau(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L} \quad (2.27)$$

Die Transmission mit $(\tau \cdot I)_{x=L}$ liegt immer im Bereich zwischen $0 \leq \tau(E) \leq 1$, kann mit $((1-\tau) \cdot I)_{x=0}$ als Reflexion verstanden werden und ist bei $L \gg \lambda(E)$, durch diffuse Begrenzungen ($\tau(E) = \lambda(E)/L \ll 1$) sehr klein. Die Moden M beschreiben das Maß an möglichen Zustandsdichten, die den Elektronentransport e^- ermöglichen. In sehr kleinen ballistischen Leitern entspricht $M_{1D} = DOS$ wohingegen diese in zwei- und dreidimensionalen Leitern der de Broglie Wellenlänge ähneln.

$$M(E) = \frac{h}{4} \cdot (v_x^+) \cdot DOS \begin{cases} v_x^+ = v_{1D}(E) \\ v_x^+ = 2/\pi \cdot v_{2D}(E) \\ v_x^+ = 1/2 \cdot v_{3D}(E) \end{cases} \quad (2.28)$$

M verhält sich dabei proportional zur Zustandsdichte DOS und zur mittleren Geschwindigkeit des Elektronenstroms v_x^+ (vgl. 2.28). Mit einer gerichteten Betrachtungsweise, in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Leiters (1D, 2D oder 3D), gilt für parabolische Energiebänder $v(E) = \sqrt{2 \cdot (E - E_c) / m_{\text{eff}}}$.

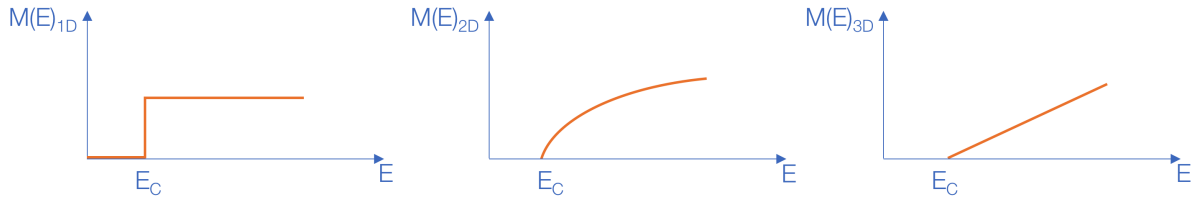


Abbildung 2.11: Moden für parabolische Energiebänder. *Links:* Konstantes Verhalten am unteren Rand der Energiebänder. *Mitte:* Langsamer Energiezuwachs proportional zu DOS. *Rechts:* Linearer Zuwachs für $M(E)_{3D} > E_c$.

Während sich die Moden wie in Abb. 2.11 darstellen lassen, verhalten sich die Zustandsdichten DOS für parabolische Energiebänder dazu gegensätzlich. Im 1D-Bereich geht DOS gegen unendlich am unteren Rand des Leitungsbands E_c , während in 2D-Halbleitern sich die Zustandsdichte quasi unabhängig von der Energie verhält, konstant bleibt, solange sich der Aufenthaltsort über dem Untergrund von E_c befindet. Bei 3D-Halbleitern steigt DOS langsam mit $\sqrt{2 \cdot m_{\text{eff}} \cdot (E - E_c)}$. Da dies nur für einfache parabolische Energiebänder gilt sind unterschiedliche Ausprägungen bei komplexen Energiebänder der in dieser Arbeit verwendeten Materialien zu erwarten. Die Differenz der Fermilevel ($f_1 - f_2$) aus Gleichung 2.26 kann für den Elektronenfluss aus zwei Perspektiven betrachtet werden und ist in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt. Für den Fall einer konstanten Spannung V zwischen den beiden Kontakten des Halbleiters ändert sich f_2 wobei diese unterhalb E_F positiv und darüber negativ ist. Damit fließt bei $(f_1 - f_2 > 0) \rightarrow I_x$ Strom, das Vorzeichen hängt jedoch davon ab, ob sich die Zustandsdichten über oder unter E_F (n-Typ oder p-Typ) befinden.

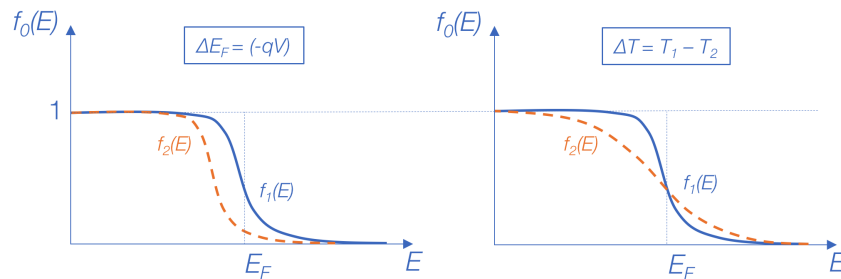


Abbildung 2.12: Fermidifferenz ΔE_F für konstante Quasizustände. *Links:* Änderung der Fermienergie bei konstanter Temperatur. *Rechts:* Änderung der Fermilevel bei konstanter Spannung und sehr kleinem ΔT .

Im zweiten Fall -bei konstanter Temperatur T - entspricht die Fermienergie E_{F2} des in Abbildung 2.10 dargestellten Halbleiters, der von E_{F1} jedoch abzüglich des frei werdenden Stroms in der Differenz der Fermilevel (qV). Mit $f_1 > f_2$ fließt der kontinuierliche Strom I_x im Bereich des Fermifensters (engl. fermi window).

Elektrische Leitfähigkeit

Nach den grundlegenden Betrachtungen werden nun die linearen (Fermidifferenz vgl. 2.18) und diffusen Anteile (Transmission vgl. 2.17) in Gleichung 2.26 eingesetzt. Das Resultat

daraus ist der Stromfluss I , der gleich dem Produkt aus allgemeinem Leitwert und Spannung ist.

$$I = \frac{2q^2}{h} \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\lambda_{el}(E)}{L} \right) \cdot M_{el}(E) \cdot \left(-\frac{\delta f_0}{\delta E} \right) dE \right) \cdot V = G \cdot V \quad (2.29)$$

Hierbei zeigt sich nun auch mit $2q^2/h$ das elementare Leitfähigkeitsquantum, das als gequantelte Einheit der elektrischen Leitfähigkeit durch die Elementarladung q und die Planck-Konstante h definiert ist.^[53] Die elektrische Leitfähigkeit wird allgemein bekannt über die Geometrie des Leiters und des allgemeinen Leitwerts mit $\sigma = (G \cdot L)/A$ definiert. Mit dem Wissen das Strom nur in einem bestimmten Energiebereich fließen kann, im sog. Fermifenster ($k_B T$ vgl. Abb. 2.13), sind hier bereits erste Rückschlüsse auf die Materialunterschiede von Leiterklassen möglich. In Abbildung 2.13 wird deutlich, dass die Leitungsbandgrenze (CB - engl. conduction band) für Metalle weit unterhalb des Fermifensters und für Halbleiter (in diesem Fall für den nicht entarteten Zustand) weit oberhalb dieses Fensters liegt.

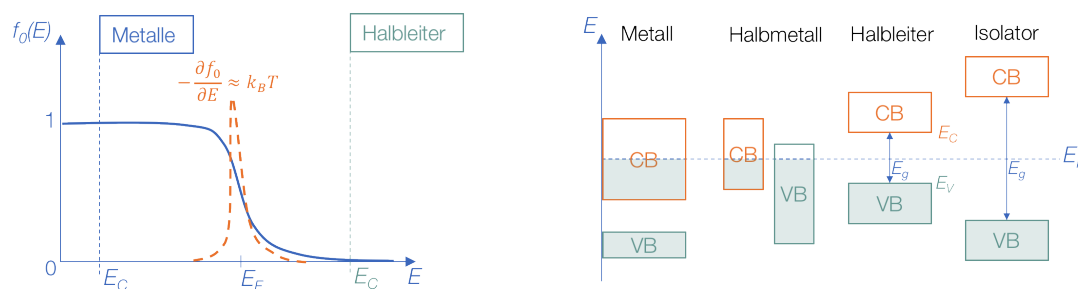


Abbildung 2.13: Links: Fermifenster als Ergebnis der Taylorreihenerweiterung von $(f_1-f_2)=(-\delta f_0/\delta E)$. Rechts: Bändermodell unterschiedlicher Leiterklassen in Bezug zur Fermienergie (E_F) und Bandlücke (E_G).

Die elektrische Leitfähigkeit σ für nicht entartete Halbleiter lässt sich aus dem allgemein bekannten Leitwert ($G = \sigma \cdot A/L$) ableiten.

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma'(E)dE \quad \text{mit} \quad \sigma' = \frac{2q^2}{h} \cdot \left(\lambda_{el}(E) \cdot \frac{M_{el}(E)}{A} \cdot \left(-\frac{\delta f_0}{\delta E} \right) \right) \quad (2.30)$$

Ein entarteter Halbleiter ist als ein sehr stark dotierter Halbleiter (Ladungsträgerkonzentration $n \geq 10^{19} \text{ cm}^3$) mit einer elektrischen Leitfähigkeit ähnlich der von Metallen zu verstehen. Die Bandlücke (E_G) in solchen Halbleitern wird durch ein vermehrtes Einbringen von freien Ladungsträgern (engl. band-gap shift) sehr gering.^[67] Je nach Dotierungsgrad liegt E_F im Leitungsband (n-dotiert) oder innerhalb des Valenzbandes (p-dotiert).^[68] Bei nicht entarteten Halbleitern ist das Verhalten entsprechend umgekehrt. In entarteten Halbleitern ist die Ladungsträgerkonzentration (n) nicht direkt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit, sondern definiert sich aufgrund $(-\delta f_0/\delta E) = \delta(E_F)$ wie folgt.

$$\sigma = \frac{2q^2}{h} \cdot \left(\lambda_{\text{el}}(E_{\text{F}}) \cdot \frac{M_{\text{el}}(E_{\text{F}})}{A} \right) \quad \text{mit } n \approx \sigma \quad (2.31)$$

Aus den beiden vorangegangenen Formulierungen kann somit für den allgemeinen Fall der elektrischen Leitfähigkeit in 3D-Halbleitern die folgende Interpretation abgeleitet werden.

$$\sigma = \frac{2q^2}{h} \langle \lambda_{\text{el}} \rangle \langle M_{\text{el}}/A \rangle \quad (2.32)$$

Wie in Abbildung 2.13 gezeigt wurde, kann hier festgestellt werden, dass die Ladungsträgerkonzentration das Fermilevel bestimmt. Ferner kontrolliert die Lage des Fermilevels nicht nur die elektrische Leitfähigkeit sondern beeinflusst auch den Seebeck-Koeffizienten.

Seebeck-Koeffizient

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels gezeigt wurde, ist der Seebeck-Koeffizient S als spezifische Materialkonstante ein Wert für den Elektronenstrom, der aufgrund des vorherrschenden Temperaturunterschieds ΔT fließt (vgl. Gleichung 2.7). Er wird deshalb auch häufig als sog. Thermokraft bezeichnet. Der Unterschied der FD-Verteilungen beim Seebeck-Effekt resultiert dabei nicht aus den unterschiedlichen Fermileveln, sondern basiert auf der bereits induzierten Temperaturdifferenz (vgl. Gleichung 2.18). Mit der Erkenntnis, dass die Transmission in 3D-Halbleitern sehr klein wird (vgl. Gleichung 2.27), kann mit Hilfe des Landauer-Ansatz die Stromdichte für eine makroskopische Beschreibung wie folgt dargestellt werden.

$$J_x = -S\sigma \frac{dT}{dx} \quad \text{mit} \quad S\sigma = - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{E - E_{\text{F}}}{qT} \right) \sigma'(E) dE \quad (2.33)$$

Die entstehende Thermospannung wurde bereits in Gleichung 2.1 definiert. Mathematisch betrachtet ändert sich das Vorzeichen für den Seebeck-Koeffizienten mit der Dotierung des Halbleiters. Das bedeutet, dass n-dotierte Materialien einen negativen Seebeck-Koeffizienten haben und p-dotierte einen positiven Seebeck-Koeffizienten. Der in Abbildung 2.10 dargestellte physikalische Zustand kann mit der folgend einfachen Gleichung beschrieben werden.

$$f_1(E) = f_2(E) \rightarrow \left(\frac{E_{\text{F}2} - E_{\text{F}1}}{q} \right) = \left(\frac{E - E_{\text{F}1}}{qT} \right) \cdot \Delta T \quad (2.34)$$

Der Seebeck-Koeffizient kann nun aus Gleichung 2.34 durch Einfügen der elektrischen Leitfähigkeit abgeleitet werden (vgl. Gleichung 2.35). Hierbei beschreibt die differentielle elektrische Leitfähigkeit σ' den Strom(mengen)fluss in Abhängigkeit vom Energiezustand (E) und der Fermienergie (E_{F}).

$$S = - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{E - E_F}{qT} \right) \sigma'(E) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma'(E) dE} \quad (2.35)$$

Für den Punkt, an dem die Energie fließt kann der Seebeck-Koeffizient demnach wie folgt zusammenfassend ausgedrückt werden und ergibt sich mit der Maßeinheit V/K wie folgt.

$$S = - \frac{(E - E_F)}{qT} \quad (2.36)$$

In einem nicht entarteten Halbleiter mit $E \gg E_F$ wird $S \ll 0$. Bei sehr stark dotierten (entarteten) Halbleitern und Metallen, bei denen sich das Fermilevel tief im Energieband ausbildet (vgl. Abb. 2.13), wird S für $E \approx E_F$ sehr klein und geht gegen Null. Für schwach dotierte (nicht entartete) Halbleiter ist der Seebeck-Koeffizient in diesem Fall dagegen sehr groß. Ähnlich verhält es sich mit der Änderung des Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten. Bei einem p-dotierten Halbleiter ist das Vorzeichen von S positiv, da das Fermifenster oberhalb des Valenzbands $E \ll E_F$ liegt. Die Zustandsdichte in der der Ladungsträgertransport stattfindet ist unterhalb des Fermilevels und das gilt sinngemäß umgekehrt für n-dotierte Halbleiter. Der stattfindende Wärmetransport, eine nicht unwesentliche Größe bezogen auf das thermoelektrische Verhalten, wird im nächsten Abschnitt als physikalische Größe hergeleitet.

Wärmeleitfähigkeit

Basierend auf der Erkenntnis, dass durch einen Temperaturunterschied eine Änderung des Fermienergielevels verursacht wird $f_1 - f_2 \approx -(\delta f / \delta T) \cdot \Delta T$ (vgl. Abbildung 2.10), werden nachfolgend die entsprechenden Randbedingungen für den elektronischen Teil des Wärmestroms \dot{Q} aus Gleichung 2.26 berücksichtigt.

$$\dot{Q}_{\text{el}} = \frac{2}{h} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F) \cdot \tau(E) \cdot M(E) \cdot (f_1 - f_2) dE \quad (2.37)$$

Zusammen mit den Erkenntnissen aus der Herleitung des Seebeck-Koeffizienten, gilt für die Approximation der Fermidifferenz $\Delta f = -((E - E_F)/T) \cdot (-(\delta f(E))/\delta E)$ (vgl. Gleichung 2.34) und der Wärmestrom für kleine ΔT wird wie folgt umformuliert.

$$\dot{Q}_{\text{el}} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{(E - E_F)^2}{q^2 T} \sigma'(E) dE \right) \Delta T \equiv -K_0 \cdot \Delta T \quad (2.38)$$

Mit dem bekannten Ausdruck, dass die Wärmeleitung K_0 für 3D-Halbleiter im Kurzschlusszustand (engl. SC - short circuit) der Wärmeleitfähigkeit mit Bezug auf die Di-

mensionierung des stromführenden Objekts entspricht $K_0 = \kappa_0 \cdot (A/L)$, ist eine Neuinterpretation der vorangegangene Formel wie folgt möglich.

$$\kappa_0 = T \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{(E - E_F)^2}{k_B T} \right)^2 \sigma'(E) dE \quad (2.39)$$

Zur elektrischen Leitfähigkeit σ in das Verhältnis gesetzt, ist es möglich, die elektrische Wärmeleitfähigkeit im Kurzschlussverhalten wie folgt zu beschreiben.

$$\kappa_0 = T \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \cdot \left\langle \frac{(E - E_F)^2}{k_B T} \right\rangle \sigma \quad (2.40)$$

Das in diesem Abschnitt generierte Gedankenexperiment befasst sich ebenfalls mit der Bedeutung des elektronischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit $\kappa_e = \kappa_0 - (T \cdot \sigma \cdot S^2)$ in der Anwendung, d.h. mit Blick auf die Leerlaufspannung (engl. OC - open circuit). Mit der Kelvin-Relationen (vgl. Gleichung 2.4) und unter Anwendung des Onsagerschen Reziprozitätssatz ergibt sich aus den Gleichungen für das elektrische Feld (vgl. Gleichung 2.24) und für die Wärmestromdichte (vgl. Gleichung 2.25) eine Kreuzbeziehung.^[69] Eine direkte Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit steht damit außer Frage.^[70] Für die Applikation von thermoelektrischen Materialien lässt sich somit die elektrische Wärmeleitfähigkeit κ_e mit der vorangegangenen Gleichung 2.40 und der Definition des Seebeck-Koeffizienten (vgl. Gleichung 2.36) durch den folgenden Ausdruck darstellen.

$$\kappa_e = T \sigma \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \cdot \left\{ \left\langle \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right) \right\rangle^2 \right\} \equiv T \sigma L_0 \quad (2.41)$$

Gleichung 2.41 resultiert im Wiedemann-Franz Gesetz ($\kappa_e = T \cdot \sigma \cdot L_0$) und führt zu einer neuen Proportionalitätskonstante L_0 (Lorenz-Zahl).^[20] Die Lorenz-Zahl hängt dabei von der Bandstruktur, der Streuung, der Dimensionalität und dem Grad der Entartung eines Halbleiters ab. Der Anteil der Elektronen an der spezifischen Wärmeleitung steigt zudem proportional mit der Temperatur und ist durch die Sommerfeld-Theorie belegt. Die Größenordnung der Thermokraft beim Seebeck-Effekt wird darüber hinaus auch quantitativ bestätigt.^[71] Für konstante freie Weglängen λ und parabolische Energiebänder sind folgende Werte als Näherungen zu verstehen.^[72]

$$L_{0[\text{deg}]} \approx \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \approx 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{V^2}{K^2} \quad (2.42)$$

$$L_{0[\text{non-deg}]} \approx 2 \cdot \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \approx 1,48 \cdot 10^{-8} \frac{V^2}{K^2} \quad (2.43)$$

Der Wert für entartete Halbleiter ($L_{0[\text{deg}]}$) ist dabei höher als der für nicht entarteten Halbleiter ($L_{0[\text{non-deg}]}$). Sowohl Elektronen κ_e als auch Gitterschwingungen κ_L transportieren

Wärme im Halbleitermaterial und ergeben als Summe κ , die Wärmeleitfähigkeit, die sich wie folgt zusammensetzt.

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L \tag{2.44}$$

In Metallen gilt vorrangig das Wiedemann-Franz Gesetz und die Wärmeleitung wird durch den Beitrag der Elektronen bestimmt ($\kappa_e \gg \kappa_L$). Dagegen dominieren in Halbleitern die Gitterschwingungen (sog. Phononen $\rightarrow \kappa_L \gg \kappa_e$). Phononen können im übertragenen Sinne als eine Masse M an einer Feder k_s verstanden werden. Die potentielle Energie entspricht dabei

$$E_{pot} = \frac{k_s}{2} \cdot (x - x_0)^2 \tag{2.45}$$

also dem Wert, bei dem die Feder um die Hälfte gedehnt wird, im Verhältnis zur Änderung der Ruheposition. Die resultierende Kraft $F = -dE_{pot}/dx = -k_s \cdot (x-x_0)$ ergibt sich aus dem negativen Gradienten (von E_{pot}). Analog dazu, ist durch das Newtonsche Gesetz, mit der beschleunigten Masse $M(d^2x/dt^2) = -k_s \cdot (x-x_0)$, eine zeitabhängige Schwingungsbestimmung möglich. Die periodischen Schwingungen $x(t)-x_0 = Ae^{i\omega t}$ lassen sich wiederum auf den harmonischen Schwingungszustand zurückführen, wobei die Frequenz $\omega = \sqrt{k_s/M}$ von der Steifigkeit der Feder und der Masse abhängt. Die typische Betrachtungsweise für die Energie E_n in diesem „Phononen-Feder-System“ ist die Proportionalität der quadratischen Amplitude der Schwingung. Von größerer Bedeutung ist jedoch die quantenmechanische Betrachtungsweise bei der die Energie $E_n = (n+1/2) \cdot \hbar\omega$ und unter Zuhilfenahme des reduzierten Plankschen Wirkungsquantums \hbar definiert wird. Phononen können demnach als (quantisierte) Gitterschwingungen verstanden und als Dispersion $\omega(\vec{q}) = E(\vec{q})/\hbar$ definiert werden. Gitterschwingungen verhalten sich dabei wie (Quasi-)Teilchen und Wellenpakete). Die Bandbreite (engl. bandwidth - bw) bei Phononen ist deutlich kleiner ($bw \approx k_B T$) als die für Elektronen ($bw \gg k_B T$). Die Geschwindigkeit solcher Wellenpakete wird dabei häufig über den Anstieg, für die lineare Dispersion mit dem Debye-Modell und im flachen Verlauf mit dem Einstein-Modell, beschrieben.^[73]

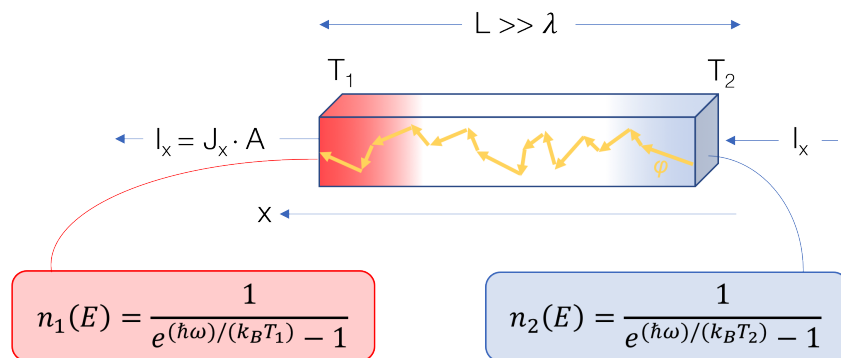


Abbildung 2.14: Diffuser n-Typ Halbleiter mit Phononenstrom (φ), Bose-Einstein-Faktoren (n) und Energienormierung ($\beta=1/k_B T$).

Diese einfache Annahme kann bei Phononen aufgrund der, aus der geringen Bandbreite resultierenden, geringen Energieverteilung, nicht übernommen werden. Für das Gedankenexperiment wird die Gitterwärmeleitung folgend genauer betrachtet. Wie bereits postuliert, hat jede Kontaktseite eine thermische Gleichgewichtspopulation von Phononen, die durch unterschiedliche Bose-Einstein-Faktoren (n) anstelle von Fermi-Dirac-Faktoren (f) beschrieben werden. Das fehlende Fermi-Niveau resultiert aus der Nichterhaltung der Phononen.^[74] Basierend auf der Gleichung 2.26 für die el. Leitfähigkeit und unter der Annahme, dass die Energie sich aufgrund der Dispersiongleichung nun als $q \rightarrow \hbar\omega$ definieren lässt, kann der Wärmestrom für die Gitterwärmeleitung wie folgt dargestellt werden.

$$\dot{Q}_{\text{ph}} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} (\hbar\omega) \cdot \tau_{\text{ph}}(\hbar\omega) \cdot M_{\text{ph}}(\hbar\omega) \cdot (n_1 - n_2) d(\hbar\omega) \quad (2.46)$$

Eine mögliche Vereinfachung des phononischen Wärmestroms \dot{Q}_{ph} stellt auch hier eine Taylorreihenentwicklung erster Ordnung dar. Ähnlich wie beim elektrischen Pendant (vgl. Gleichung 2.37), nun jedoch für die Bose-Einstein-Faktoren anstelle der Fermi-Dirac-Faktoren, gilt für geringe ΔE folgende Gleichung.

$$n_1 - n_2 \approx -\frac{\hbar\omega}{T} \left(-\frac{\delta n_0}{\delta(\hbar\omega)} \right) \Delta T \quad (2.47)$$

Nun kann auf Basis des Fourier'schen Wärmeleitungsgesetzes $\dot{Q} = -K_L \cdot \Delta T$ (vgl. Gleichung 2.38) die Gitterwärmeleitung (K_L) wie folgt ausgedrückt werden.

$$K_L = \frac{k_B^2 T}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \tau_{\text{ph}}(\hbar\omega) \cdot M_{\text{ph}}(\hbar\omega) \cdot \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \cdot \left(-\frac{\delta n_0}{\delta(\hbar\omega)} \right) \right\} d(\hbar\omega) \quad (2.48)$$

Der Bereich, indem sich Phononen bewegen ($W_{\text{ph}}(\hbar\omega)$) ähnelt dem der Elektronen in Abbildung 2.13 (Fermifenster $W_{\text{el}}(E) = \delta f_0 / \delta E$) und lässt sich wie folgt beschreiben.^[66]

$$W_{\text{ph}} = \left\{ \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \cdot \left(-\frac{\delta n_0}{\delta(\hbar\omega)} \right) \right\} \quad (2.49)$$

Mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsquantums $g_0 = \pi^2 k_B^2 T / 3h \approx (9,464 \cdot 10^{-13} \text{ W/K}^2) T$ in der vorangegangenen Funktion, lässt sich dieser Ausdruck für K_L vereinfachen.^[75]

$$K_L = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \int_{-\infty}^{\infty} \tau_{\text{ph}}(\hbar\omega) \cdot M_{\text{ph}}(\hbar\omega) \cdot W_{\text{ph}}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (2.50)$$

Für den diffusen Fall gilt $L \gg \lambda_{\text{ph}}$ (vgl. Gleichung 2.27, $\tau_{\text{ph}} \rightarrow 1$) und ebenso, dass die Moden proportional zur Querschnittsfläche sind ($M_{\text{ph}} \propto A$). Unter Berücksichtigung der

Phononenstromdichte kann die spezifische Gitterwärmeleitfähigkeit $\kappa_L = K_L \cdot (L/A)$ mit der vorangegangenen Gleichung 2.50 wie folgt beschrieben werden.

$$\kappa_L = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{M_{\text{ph}}(\hbar\omega)}{A} \cdot \lambda_{\text{ph}}(\hbar\omega) \cdot W_{\text{ph}}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (2.51)$$

Die durchschnittliche Anzahl der Moden eines diffusen, wärmedurchflossenen Leiters pro Querschnittsfläche definiert sich wie folgt.^[66]

$$\left\langle \frac{M_{\text{ph}}}{A} \right\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{M_{\text{ph}}(\hbar\omega)}{A} \cdot W_{\text{ph}}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (2.52)$$

Schlussendlich kann dadurch die Gleichung 2.51 vereinfacht und die Gitterwärmeleitfähigkeit nun zu folgendem Ausdruck gebildet werden.

$$\kappa_L = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \langle \lambda_{\text{ph}} \rangle \langle M_{\text{ph}}/A \rangle \quad (2.53)$$

An dieser Stelle endet das Gedankenexperiment und alle notwendigen thermoelektrischen Transportkoeffizienten in 3D-Halbleitern können nun bestimmt werden. Die technischen Nutzungsmöglichkeiten des thermoelektrischen Effekts durch den Einsatz von thermoelektrischen Generatoren, sollen im Folgenden unter verschiedenen Aspekten erläutert werden.

2.1.3 Technische Anwendung

In der Thermoelektrik werden bislang drei technische Hauptanwendungen unterschieden: Kälteerzeugung, Wärmeerzeugung und Stromerzeugung.^[76] Das in der vorliegenden Arbeit (weiter)entwickelte Herstellungsverfahren hat vorrangig die Energiewandlung von Abwärme in Strom im Fokus. Die thermoelektrische Stromerzeugung durch Nutzung eines Temperaturgradienten kann dabei die verschiedensten Anwendung finden. Thermoelektrische Generatoren werden z.B. in der Weltraumforschung^[77] eingesetzt, oder für die Abwärmenutzung in Fahrzeugen und Industrieanlagen^[78,79] aber auch zum Betreiben von dezentralen Systemen zur Stromerzeugung, bei der Kraft-Wärme-Kopplung^[80] sowie bei der Solarenergienutzung.^[81,82] Folgend werden Systeme vorgestellt und voneinander abgegrenzt, die diese Stromwandlung ermöglichen.

Thermoelektrisches Modul

Ein thermoelektrisches Modul ist aus thermoelektrischen Paaren (engl. Unicouple), aufgebaut. Diese wiederum bestehen aus je einem p- und einem n-dotierten Halbleiterschenkel. Mit einem Unicouple gelingt nicht nur der experimentelle Nachweis des Seebeck-Effekts,

sondern es ist auch die Grundlage für die thermoelektrische Stromerzeugung durch Nutzung eines vorhandenen Temperaturgradienten. Eine schematische Darstellung ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

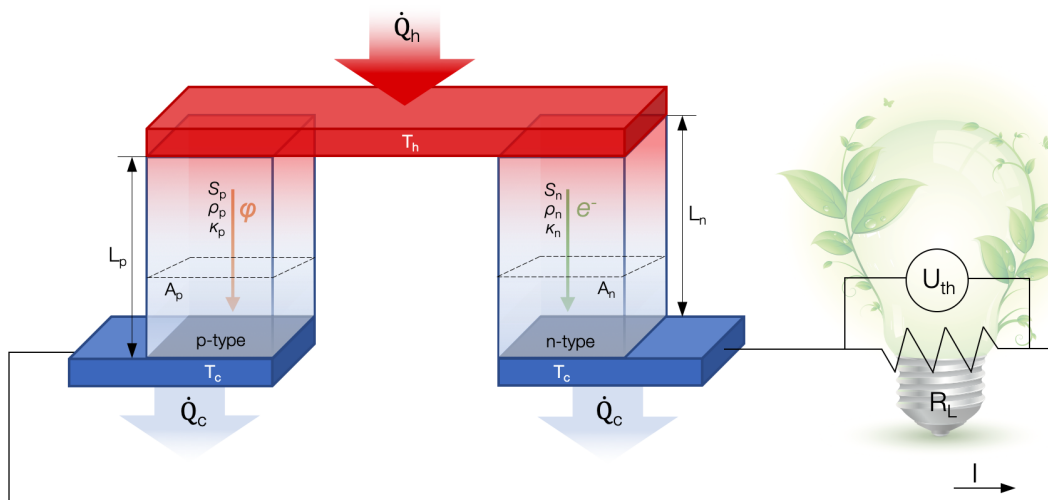


Abbildung 2.15: TE-Unicouple aus p- und n-dotiertem Material in Mischbauweise mit Transportkoeffizienten und externer Last.

Die unterschiedlich dotierten TE-Schenkel werden durch elektrisch leitende Kontaktbrücken (z.B. Kupfer) miteinander verbunden. In den Schenkeln kommt es aufgrund der Elektronendiffusion von der Heiß- zur Kaltseite zu einem Stromfluss, ohne das bewegte Komponenten (wie z.B. Pleuel im Ottomotor) beteiligt sind.^[83] Um chemische Veränderungen der Halbleiterschenkel durch Oxidation und Degradation zu verhindern und auch um die metallischen Verbindungsbrücken zu schützen, werden die TE-Paare gekapselt. Hierfür werden oft Keramiken, z.B. Al_2O_3 verwendet.^[19] Der Seebeck-Koeffizient in Abbildung 2.15 ist als $S = S_p - S_n$ definiert. Die absorbierte Wärme an der heißen Verbindungsseite mit der Temperatur T_h kann, basierend auf der Anzahl der TE-Paare (n), als die Zustandsgleichung mit weit verbreiteter Anwendung in der Thermoelektrik als Wärmestrom \dot{Q}_h wie folgt ausgedrückt werden.^[19,84–86]

$$\dot{Q}_h = n \cdot \left[\underbrace{(S \cdot T_h \cdot I)}_{\text{Seebeck-Effekt}} - \underbrace{\left(\frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R\right)}_{\text{Joulesche Wärme}} + \underbrace{(K \cdot (T_h - T_c))}_{\text{Wärmeleitung}} \right] \quad (2.54)$$

Der erste Term in der eckigen Klammer in Gleichung 2.54 beschreibt den Seebeck-Effekt (vgl. Gleichung 2.1), der zweite Term die irreversible Joulesche Wärme und der dritte Term die Wärmeleitung. Die freibleibenden Leiterenden der Kontaktbrücken in der elektrischen Reihenschaltung des thermoelektrischen Moduls dienen als Anschluss für eine externe Last (R). Diese lässt sich für das TE-Paar wie folgt bestimmen.

$$R = \left(\frac{\rho_p \cdot L_p}{A_p} \right) + \left(\frac{\rho_n \cdot L_n}{A_n} \right) \quad (2.55)$$

Neben dem elektrischen Widerstand R ist der thermische Leitwert K im Unicouple eine wichtige Variable und kann analog zum Widerstand beschrieben werden. Dabei ist der spezifische Widerstand ρ durch die Wärmeleitfähigkeit κ zu ersetzen. Sollten die p- und n-Typ Thermoelemente ähnlich sein, gilt $K = \kappa \cdot A/L$ mit $\kappa = \kappa_p + \kappa_n$ sowie die sinngemäße Definition für R mit ρ als Resistivität.^[46]

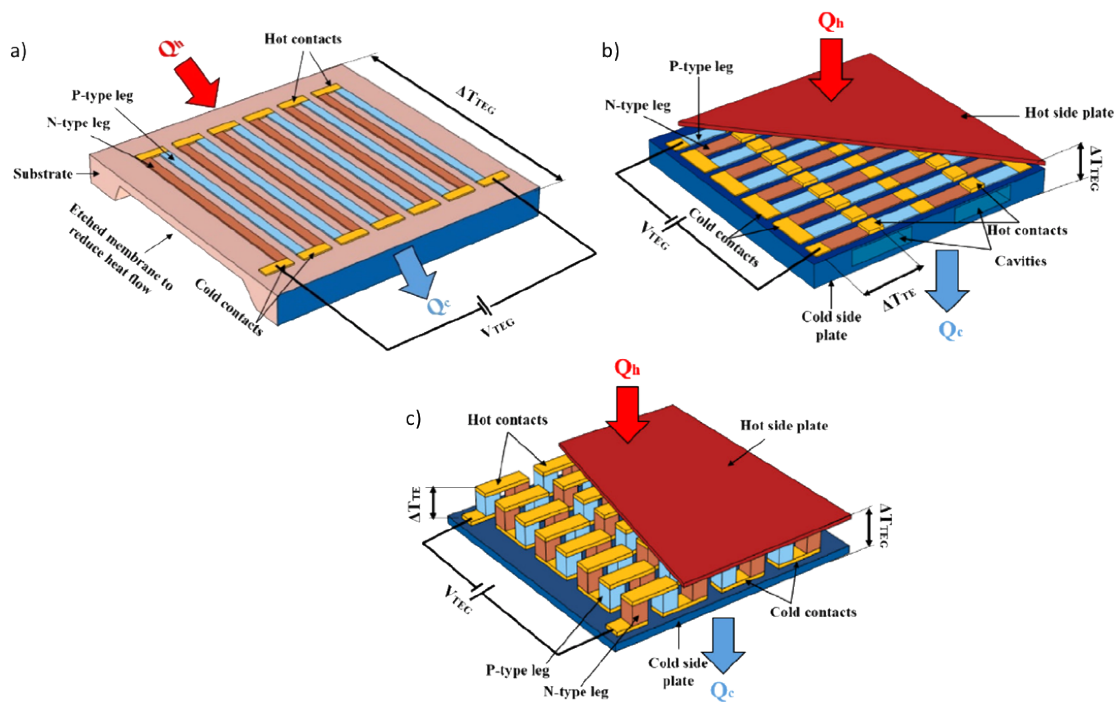


Abbildung 2.16: Aufbau verschiedener thermoelektrischer Module als Generatorvariante in a)planarer, b)vertikaler und c)Mischbauweise zur Wandlung von Wärme in elektrischen Strom.^[87]

Im Prinzip kann ein einzelnes Unicouple durch Änderung des Verhältnisses von Länge zu Querschnittsfläche so angepasst werden, dass es theoretisch jede gewünschte Leistung bereitstellen kann. Ein solches TE-Paar würde jedoch mit einer sehr kleinen Spannung arbeiten und der Strom wäre sehr groß, jedoch bei minimaler Leistung. Für die technische Anwendung zur Abwärmeverstromung wird eine größere Zahl von TE-Paaren thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet. Abbildung 2.16 zeigt verschiedene Anordnungen und Bauformen von thermoelektrischen Modulen,^[87] für unterschiedlich geplante Anwendungen. Bereits einfache Standardausführungen können zur Stromwandlung im niedrigen Energiebereich verwendet werden.^[88,89] Im Lastbetrieb ergibt sich die Leistung des thermoelektrischen Moduls in Abhängigkeit des Verhältnis von Last- zu Innenwiderstand (R_L/R) und lässt sich wie folgt beschreiben.

$$\dot{W}_n = n \cdot \left(\frac{S^2 \cdot (T_h - T_c)^2}{R} \right) \cdot \left(\frac{R_L/R}{(1 + (R_L/R))^2} \right) \quad (2.56)$$

Die thermische Energiewandlungseffizienz $\eta_{th} = (\dot{W}_n/\dot{Q}_h)$, kann aus den Gleichungen 2.54 und 2.56 abgeleitet werden. Zusammen mit dem Carnotwirkungsgrad $\eta_c = 1 - (T_c/T_h)$,

der sog. Leistungskennzahl $z = S^2/(\rho \cdot \kappa)$ multipliziert mit der mittleren Temperatur $\bar{T} = (T_h + T_c)/2$ ergibt sich η_{th} für ein thermoelektrisches Modul im Lastbetrieb wie folgt.

$$\eta_{th} = \frac{\eta_c \cdot (R_L/R)}{\left(1 - \frac{R_L}{R}\right) - \frac{1}{2}\eta_c + \frac{1}{2 \cdot z\bar{T}} \cdot \left(1 - \frac{R_L}{R}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{T_c}{T_h}\right)} \quad (2.57)$$

Die maximale Ausgangsleistung erhält man, indem man das Verhältnis des Lastwiderstandes zum Innenwiderstand differenziert und auf null setzt. Das Ergebnis resultiert in der Beziehung $R_L/R = 1$, die zur maximalen Ausgangsleistung \dot{W}_{max} in Abhängigkeit von der Anzahl der TE-Paare (n) führt.

$$\dot{W}_{max} = n \cdot \left(\frac{S^2 \cdot (T_h - T_c)^2}{4 \cdot R} \right) \quad (2.58)$$

Den maximalen Umwandlungswirkungsgrad erhält man, indem man die Umwandlungseffizienz in Gleichung 2.57 in das Verhältnis vom Lastwiderstand zum Innenwiderstand differenziert und anschließend auf Null setzt. Das Resultat ist der Bezug von $R_L/R = \sqrt{1 + z\bar{T}}$ und der maximale Umwandlungswirkungsgrad η_{max} lässt sich zum folgenden Ausdruck bringen.

$$\eta_{max} = \eta_c \cdot \frac{\sqrt{1 + z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z\bar{T}} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (2.59)$$

Neben den insgesamt vier wesentlichen Maximalparameter: I_{max} , U_{max} , \dot{W}_{max} und η_{max} kann ebenso der maximale Leistungswirkungsgrad η_{mp} durch setzen von $R_L/R = 1$ in Gleichung 2.57 wie folgt bestimmt werden.

$$\eta_{mp} = \frac{\eta_c}{\left(2 - \frac{1}{2}\eta_c\right) + \frac{2}{z\bar{T}} \cdot \left(1 + \frac{T_c}{T_h}\right)} \quad (2.60)$$

Folgend wird das thermoelektrische Modul in der Nutzung als Generator und später als stromerzeugendes System skizziert und näher betrachtet.

Thermoelektrischer Generator

Ein thermoelektrischer Generator (TEG) besteht aus ein oder mehreren thermoelektrischen Modulen als Hauptkomponenten, die einzeln oder zusammen an weitere Systembestandteile, wie z.B. Kühlelemente gekoppelt sind. Die Kühlung kann entweder passiv oder aktiv durch Luft erfolgen,^[90] aber auch durch ein flüssiges Kühlmedium (Hydronik).^[91] Außerdem können Wärmetauscher zum Einsatz kommen,^[92] sowie eine Isolierungsschicht^[93] und eine Grenzflächenschicht (engl. Interface),^[94] für eine optimale Wärmeleitung zwischen der Umgebung und dem TE-Material. Alle genannten Komponenten werden zu einer Baugruppe zusammengefügt, um als eine Einheit zu funktionieren, die dann als TEG bezeichnet wird (Abbildung 2.17).^[47,95]

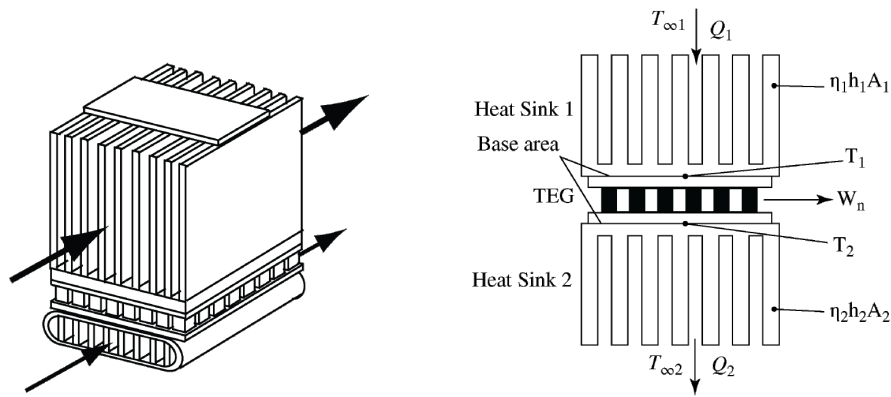


Abbildung 2.17: Links: TEG mit fluiddurchströmten Wärmebrücken. **Rechts:** Querschnitt mit zwei Wärmebrücken und den Konvektionsleitfähigkeiten $\eta_x h_x A_x$ die sich aus dem Kühlrippenwirkungsgrad (η_x), dem Konvektionsbeiwert (h_x) und der Wärmebrückenoberfläche (A_x) zusammensetzt.^[46]

Thermoelektrisches Generatorsystem

Ergänzt man den thermoelektrischen Generator nun um weitere Hardware wie bspw. Leistungselektronik, Firmware, Regler, USB-Hubs, Anzeigen sowie Halterungen, Sensoren aber auch zusätzliche aktive Kühl- und Heizsysteme erhält man das TEG-System. Diese finden in unterschiedlichen Bereichen Anwendung. Hier sind patentierte wearables^[96] aber auch die TEG-Systeme im Bereich der automobilen^[97] und industriellen Abwärmenutzung^[98] sowie die radioisotope Stromversorgung durch sog. Multimission Radioisotope Thermoelectric Generator (MMRTG - vgl. Abbildung 2.18)^[99] im Bereich der Raumfahrt zu nennen.

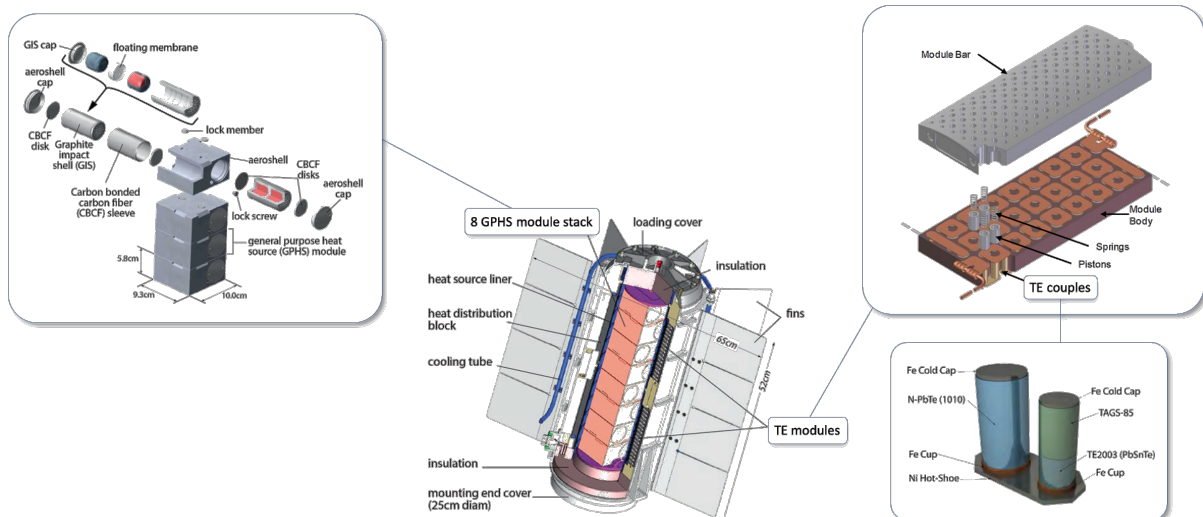


Abbildung 2.18: MMRTG zur Energieversorgung des Marsrovers Curiosity mit Komponenten. **Links:** General Purpose Heat Source (GPHS) **Mitte:** MMRTG **Rechts:** TE-Modul und TE-Uncouple.^[100–102]

Das TEG System des MMRTG liefert aufgrund der Zerfallswärme von 4,8 kg Plutoniumdioxid (PuO_2) durchschnittlich 2000 W thermische und 110 W elektrische Energie.^[101]

Die acht sog. General Purpose Heat Source (GPHS) Module, welche das PuO_2 beinhalten, dienen als Wärmequelle für die eingesetzten thermoelektrischen Module und liefern seit 2012 bis voraussichtlich 2030 Energie, ohne dass Wartungsarbeiten erforderlich sind. Die Unicouple in den eingesetzten thermoelektrischen Modulen verwenden, in gestapelter Ausführung, PbSnTe und $(\text{GeTe})_{85}(\text{AgSbTe}_2)_{15}$ (auch TAGS-85 genannt) als p-Typ Schenkel. Für die n-Typ Schenkel wird PbTe eingesetzt. Um die Wärme des MMRTG-Kerns in Strom umzuwandeln, ist dieser in einen Graphit-Wärmeverteilungsblock eingebettet, umgeben von einer Schicht thermoelektrischer Module, deren Wärmebrücken die Heiseiten des Wrmeverteilerblock berühren. Die Wärmebrücken der Kaltseite sind mit der Außenhülle des MMRTG verbunden und geben die Wärme an deren Lamellen ab. Die Heiseiten erreichen durchschnittlich Temperaturen von 520°C , die der Kaltseiten liegen bei 75°C während Erkundungsfahrten und bei $150\text{-}185^\circ\text{C}$ im Stillstand, je nach Jahreszeit auf dem Mars.^[100] In Abbildung 2.18 sind der MMRTG des Mars Rover Curiosity und auch die Komponenten dargestellt. Welche Materialien in der Thermoelektrik zum Einsatz kommen, welche Auswahlkriterien dabei zu berücksichtigen sind und welche Bedeutung der Materialeffizienz zukommt, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

2.2 Thermoelektrische Materialien

Thermoelektrische Materialien oder Thermoelektrika werden typischerweise nach Materialstruktur und -zusammensetzung klassifiziert sowie nach Einsatztemperaturbereichen unterschieden. Als wichtige Materialklassen sind (Oxy-) Chalkogenide,^[103] Oxide,^[104] Phonon-liquid-electron-crystal (PLEC) Phasen,^[103] Clathrate,^[105] Skutterudite,^[106] Halb-Heusler-Verbindungen,^[107] Silizium-Germanium-Legierungen^[108] und Silizide^[108] zu nennen. Die Materialeffizienz spielt dabei eine erhebliche Rolle^[109] und wird beginnend in diesem Abschnitt erläutert. Danach werden die Chalkogenide, die in dieser Arbeit Verwendung finden, näher beleuchtet und von anderen Materialklassen abgegrenzt. Chalkogenide haben eine lange Geschichte von nachgewiesenen thermoelektrischen Anwendungen, wobei Bismutellurid sowie Antimontellurid die bekanntesten sind und hauptsächlich bei niedrigen Temperaturen ($300 - 350\text{ K}$) in handelsüblichen thermoelektrischen Modulen eingesetzt werden.^[9,17] Verschiedene Ansätze um die Materialeffizienz zu steigern werden am Ende dieses Abschnitts vorgestellt um damit gleichzeitig auf die Herstellung von Thermoelektrika im Folgeabschnitt überzuleiten.

2.2.1 Materialeffizienz

Die Effizienz der, in thermoelektrischen Bauteilen, eingesetzten halbleitenden Materialien ist ein wichtiger Parameter.^[19] Dieser wird häufig in einer dimensionslosen Gütezahl (engl. figure of merit) ausgedrückt und ist in Abbildung 2.19 dargestellt.^[110] 1957 wurde von A.F. Joffe^[111] die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl (zT) als Hypothe-

se entwickelt und bereits ein Jahr später experimentell^[112] bewiesen. Die Gütezahl zT enthält den Leistungsfaktor (PF vgl. Gleichung 2.20), der sich wiederum aus dem Seebeck-Koeffizienten (S vgl. Gleichung 2.35) und der elektrischen Leitfähigkeit (σ vgl. Gleichung 2.32) zusammensetzt.

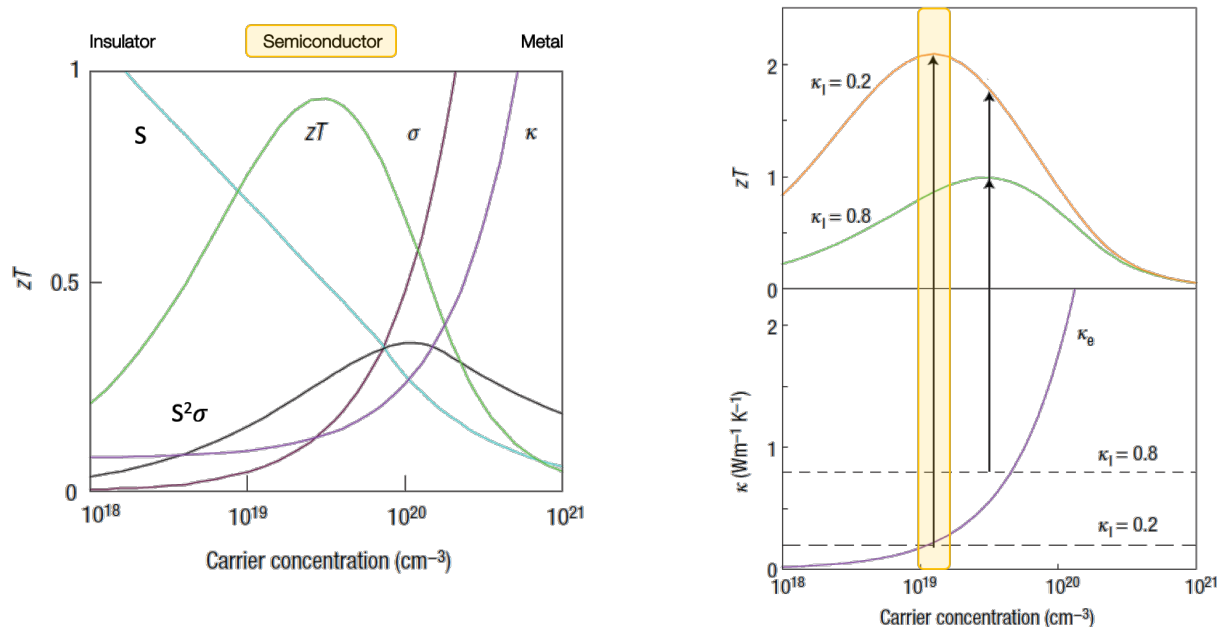


Abbildung 2.19: Links: Abhängigkeit der thermoelektrischen Gütezahl zT und dessen Transportkoeffizienten von der Ladungsträgerkonzentration des Materials.

Rechts: Gezielte Ladungsträgeranpassung in Halbleitern erlaubt das Minimieren der Gitterwärmeleitfähigkeit κ_1 und damit Steigerung von zT .^[18]

Weiterhin ist die Wärmeleitfähigkeit (κ vgl. Gleichung 2.44) und die absolute Temperatur (T) in der Gleichung für die Gütezahl zT enthalten und ist folgend dargestellt.

$$zT = \frac{PF}{\kappa} \cdot T = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa_1 + \kappa_e} \cdot T \quad (2.61)$$

Die Gütezahl zT ist als Standard für die Materialeffizienz in der aktuellen Forschung fest etabliert.^[83,113,114] Sie ist von verschiedenen Größen abhängig, wie z.B. von der Ladungsträgerkonzentration (vgl. Abbildung 2.19), aus denen sich wiederum Möglichkeiten zur Leistungssteigerung bzw. Optimierung der Materialien ableiten lassen. Das Maximum von zT eines thermoelektrischen Materials wird dabei u.a. durch die Anpassung der Ladungsträgerkonzentration (n), wie in der vorangegangenen Abbildung gezeigt, erreicht.^[115,116] Um die thermoelektrische Güte zT auf hohe Werte zu steigern, kann z.B. σ aus Gleichung 2.61 in den Fokus genommen und die elektronischen (Mikro-) Strukturen sorgfältig angepasst werden.^[117] Weiterhin ist die Verwendung des Leistungsfaktors β (engl. material quality factor) zur Bewertung von thermoelektrischen Materialien sehr hilfreich und wie folgt definiert.^[118]

$$\beta = 9 \cdot \frac{U}{\kappa_1} \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^{5/2} \quad (2.62)$$

Der dimensionslose Materialparameter β wurde erstmals von Chasmar und Stratton eingeführt.^[117] Hierbei ist U die gewichtete Mobilität (in $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) und setzt sich wie folgt zusammen.^[17]

$$U = (m^*)^{3/2} \cdot \mu \quad (2.63)$$

In der vorangegangenen Gleichung ist $m^* = (N_V)^{2/3} \cdot m_b^*$ als effektive Masse der Ladungsträger definiert. Diese steht in direkter Beziehung zur effektiven Bandmasse (m_b^*) und der Anzahl an äquivalenten entarteten Tälern der Bandstruktur (N_V).^[119] Eine weitere Möglichkeit zur Nutzung von zT besteht in der Anwendung des Potenzgesetzes als Modell für Halbleiter.^[46] Die Basis hierfür bildet die Relaxationszeit τ der Elektronen und ist eine Funktion $\tau = \tau_{\text{const}} \cdot E^r$ der Energie (E). Hierbei ist τ_{const} abhängig von der effektiven Masse und der Temperatur jedoch nicht von der Energie. Der Streuparameter r gibt zudem Aufschluss welcher grundlegende Streumechanismus vorherrscht. Dabei steht $r = -1/2$ für die akustische Phononenstreuung (gültig für die meisten Materialien), $r = 3/2$ für die Streuung ionisierter Verunreinigungen und $r = 1/2$ für die polare optische Phononenstreuung.^[86] Nach der Annahme von Lee^[46] ist eine einfache Darstellung der gestreuten Fermiintegrale mit $F_s = \int_0^\infty (E^* / e^{(E^* - E_F^*)} + 1) dE^*$ möglich. Dabei entspricht die Elektronenenergie ungefähr der Größenordnung von $k_B T$ ($\tau_0 \hat{=} \tau_{\text{const}} (k_B T)^r$) und die reduzierte Energie wird definiert als $E^* = E/k_B T$. Dies gilt sinngemäß für die reduzierte Fermienergie (E_F^*). Die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$ der Elektronen definiert sich mit der Elektronenmobilität $\mu = q \langle \tau \rangle / m_c^*$ innerhalb des Potenzgesetz-Modells hierbei wie folgt.

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 \frac{2}{3} \left(r + \frac{3}{2} \right) \frac{F_{r+1/2}}{F_{1/2}} \quad (2.64)$$

Mit dem generischen parabolischen Einbandmodell nach Lee können sowohl die entarteten als auch die nicht entarteten Materialien beschrieben werden. Mit der Definition von κ_e nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz (vgl. 2.41) und den gestreuten Fermiintegralen kann zT , nach Anpassung der einzelnen Transportkoeffizienten, wie folgt beschrieben werden.

$$zT = \frac{r + \frac{3}{2} \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+3/2}}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+1/2}} - E_F^* \right]^2 F_{r+1/2}}{\frac{1}{\beta} + \left(r + \frac{7}{2} \right) F_{r+5/2} - \frac{\left(r + \frac{5}{2} \right)^2 F_{r+3/2}^2}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+1/2}}} \quad (2.65)$$

An dieser Stelle wird nun sehr schnell deutlich, dass neben der Art und Weise der Streuung selbst, der Streufaktor r eine wichtige Bewertungsgröße ist (vgl. Abbildung 2.20).

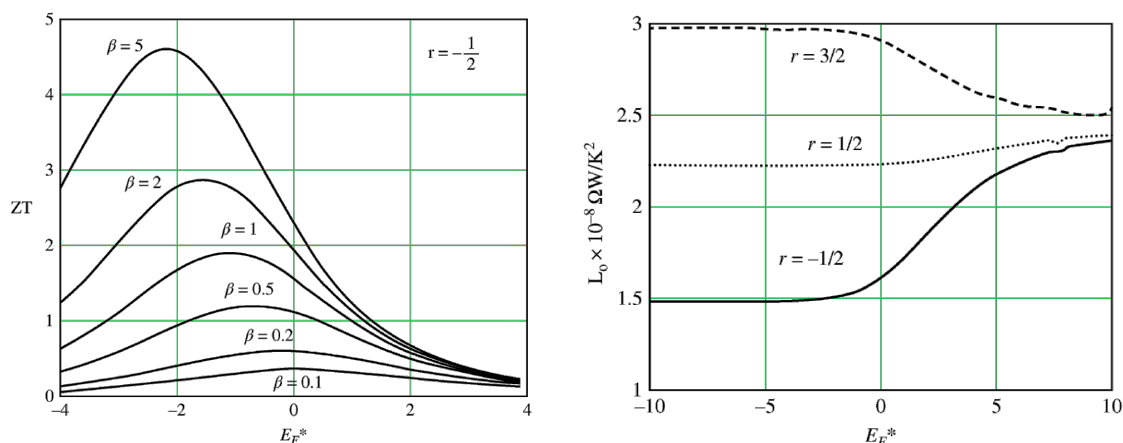


Abbildung 2.20: Links: Gütezahl zT im Verhältnis zur reduzierten Fermi-Energie E^* für verschiedene Werte des Leistungsfaktors β für $r = -1/2$. **Rechts:** Lorenz-Zahl aufgetragen gegen E^* für $r = -1/2, 1/2$ und $3/2$.^[46]

Bei Materialien, die von akustischer Phononenstreuung dominiert werden ($r = -1/2$), hängt der Materialparameter $\beta \propto \mu = q\langle\tau\rangle/m_c^*$ stark von der Elektronenbeweglichkeit ab. Daher werden bei anisotropen Materialien geringe m_c^* für den thermoelektrischen Transport bevorzugt.^[120] Je nach Einsatztemperaturbereich variiert β und hat bspw. für den p-Typ von Bi_2Te_3 sein Maximum bei Raumtemperatur, dagegen liegt β_{max} für PbTe nahe 900 K (vgl. Abbildung 2.21). Im nächsten Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten TE-Materialien näher beschrieben und anschließend auf mögliche Effizienzsteigerungen untersucht.

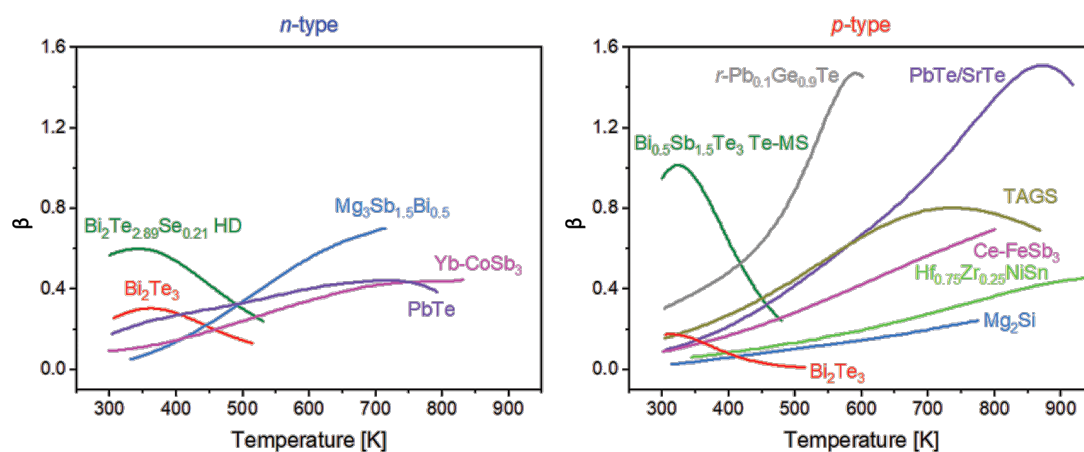


Abbildung 2.21: Leistungsfaktor β für unterschiedliche TE-Materialien.^[121]

2.2.2 Chalkogenide

In Abbildung 2.19 wurde bereits gezeigt, dass sich vor allem Halbleiter, aufgrund ihrer charakteristischen Transporteigenschaften als Thermoelektrika eignen. Chalkogenide erfüllen in verschiedenen Verbindungen genau diese Anforderungen an eine hohe thermoelektrische Materialeffizienz.^[122] Chalkogenide sind chemische Verbindungen, die aus einem oder

mehreren Elementen der Sauerstoffgruppe (bspw. Tellur, Schwefel und Selen - als formale Anionen) und Metallen oder stärker elektropositiveren Elementen (bspw. Antimon, Germanium und Indium - als formale Kationen) bestehen.^[123] In der Thermoelektrik zählen diese Verbindungsklassen zu den am meisten untersuchten TE-Materialien.^[19] Jüngste Publikationen zeigen für PbTe Gütezahlen von $zT > 2$ bei hohen Temperaturen^[124] und lassen sich auf endotaxial eingebettete Nanoeinschlüsse zurückführen, wie es z.B. für LASTm-Phasen beschrieben wird. Jedoch haben Umweltbedenken in Bezug auf die Verwendung von Blei zu einer Erweiterung dieser Materialgruppe auf bspw. Zinnverbindungen geführt.^[9] Neben PbTe als Material für Hochtemperaturanwendungen, werden Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 als Standardmaterialien in kommerziellen Modulen eingesetzt.^[125] Für diese Materialien sind in der Literatur zT -Werte 0,20–0,48^[17] bis 1,4^[126] für 300 K zu finden. Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 vorgestellt.

Antimontellurid Sb_2Te_3

Für den V-VI-Halbleiter Antimontellurid (Sb_2Te_3) werden in der Literatur verschiedene Werte für die Bandlücke angegeben: von 0,161 eV^[127–129] über 0,21 eV^[130] bis 0,3 eV.^[131] Die Verbindung zeigt, wie die meisten Chalkogenide mit der Stöchiometrie V_2VI_3 , direkte Halbleitereigenschaften.

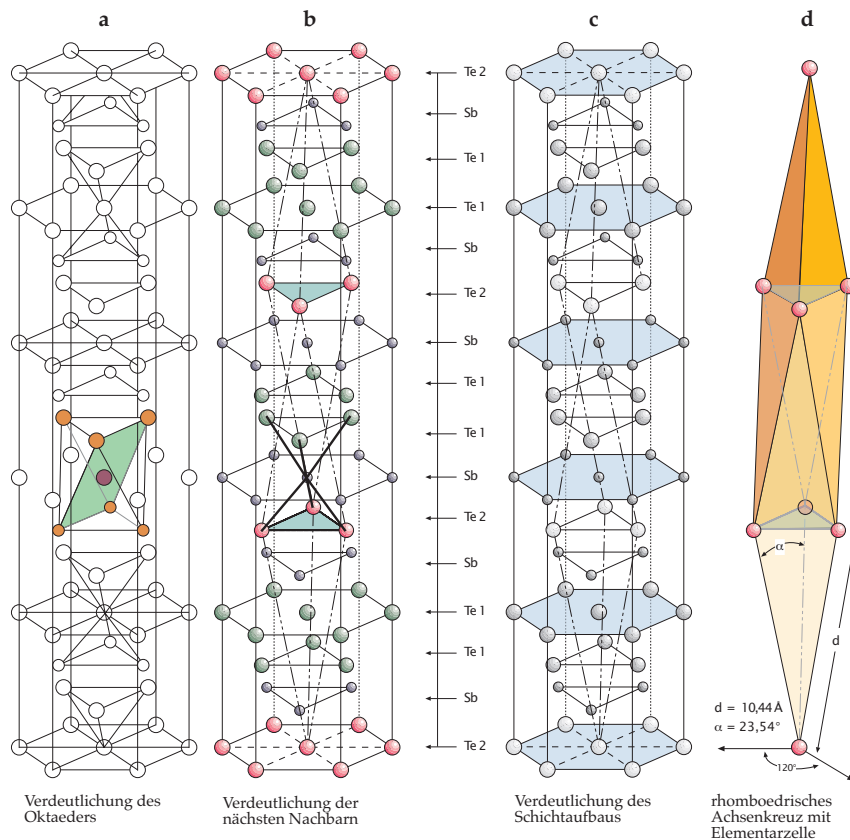


Abbildung 2.22: Sb_2Te_3 -Kristallstruktur der hexagonalen (a-c) und der rhomboedrischen (d) Einheitszelle.^[132]

Kristallographisch betrachtet ist Sb_2Te_3 in c -Richtung eine Abfolge von gestapelten Te^1 - Sb - Te^2 - Sb - Te^1 Lagen (vgl. Abbildung 2.22). Innerhalb der sequenziellen Te^1 -Schichten wirken van der Waals-Kräfte, während die Sb - Te^2 - und Sb - Te^1 -Bindungen kovalenten (-ionogenen) Charakter besitzen. Die Attribute 1 und 2 entsprechen hierbei diversen chemischen Umgebungen des Tellurs.^[84] Die Atome selbst sind oktaedrisch koordiniert und von jeweils drei Nachbarn der oberen und unteren Lage eingerahmt. Die Ausnahme bilden die Te^2 -Atome, da diese einen symmetrischen Oktaeder darstellen und von sechs Sb -Atomen umgeben sind. Die lamellenartige Struktur zeigt überdies ein starkes anisotropes Verhalten.^[133,134] Zudem kristallisiert Antimontellurid trigonal und lässt sich in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ als hexagonale oder rhomboedrische Einheitszelle darstellen ($c = 30,428 \text{ \AA}$ sowie $a = 4,264 \text{ \AA}$).^[84]

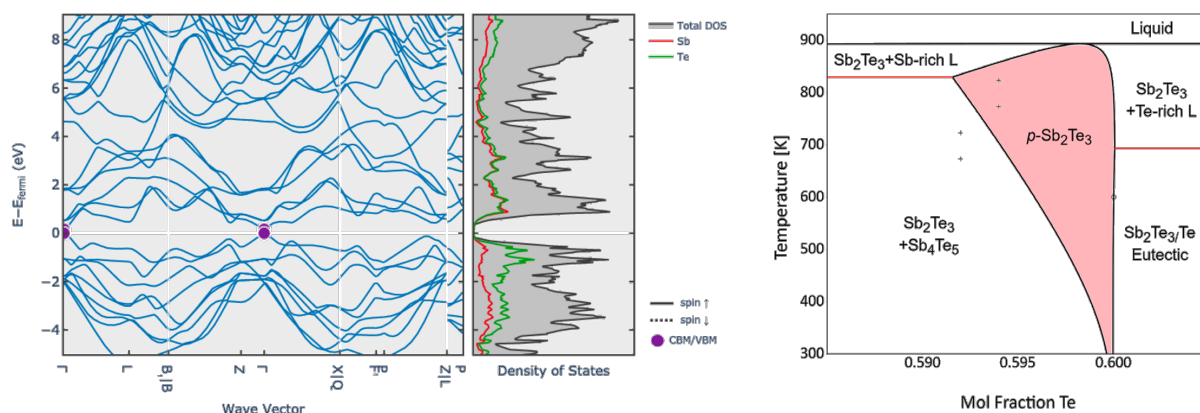


Abbildung 2.23: Links: DFT-Berechnungen von Sb_2Te_3 mit Bandstruktur und DOS.^[135] Rechts: Sb_2Te_3 -Phasendiagramm mit Te-Stoffmengenverhältnis.^[121]

Die starke Tendenz zu Gitterfehlern (engl. crystallographic defect) bei Sb_2Te_3 führt dazu, dass dieses immer ein p -Typ ist (vgl. Abbildung 2.23). Mit Bezug zu den thermoelektrischen Eigenschaften des grauen und geruchlosen Chalkogenids Sb_2Te_3 werden folgend die physikalischen und chemischen Stoffeigenschaften der Elemente Antimon (Sb) und Tellur (Te) im Vergleich zu denen der Verbindung dargestellt.

Tabelle 2.1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Sb, Te und Sb_2Te_3 Einkristallen bei 300 K.^[84,136,137]

Eigenschaften	Einheit	Sb	Te	Sb_2Te_3
rel. Atommasse M	u	121,76	127,6	626,30
Dichte ρ	g/cm^3	6,69	6,23	6,50
Schmelzpunkt T_S	K	904,1	722,8	902,15
el. Leitfähigkeit σ	S/m	$2,6 \times 10^6$	$0,23 \times 10^3$	$52,91 \times 10^4$
Wärmeleitfähigkeit κ	W/mK	24,3	2,35	1,62
Seebeck-Koeffizient $ S_{\perp} $	$\mu\text{V}/\text{K}$	52	500	185

Die relativen Atommassen sowie die Dichten beider Edukte unterscheiden sich nur wenig.

Ebenso liegen die Schmelztemperaturen von Antimon und die der Verbindung nah beieinander. Diese müssen bei der zu wählenden Sintertemperatur für die spätere Schichtbildung entsprechend berücksichtigt werden, da während des Sinterns definitionsgemäß nur eine Komponente aufschmelzen soll.^[138] Bei der Herstellung von Sb_2Te_3 kommen diverse Verfahren zum Einsatz. Als wichtige Methoden für die Herstellung von Bulkware sind an dieser Stelle Ausfällung aus wässriger Lösung und Zusammenschmelzen der Elemente zu nennen.^[132] Für die Dünnschichtherstellung werden die physikalische Gasphasenabscheidung,^[139] organometallische chemische Dampfabcheidung (engl. metal organic chemical vapour deposition - MOCVD),^[140] Funkenplasmasintern (engl. spark plasma sintering - SPS)^[141] und die Solvothermal Synthese^[142] in der Literatur genannt.

Bismutellurid Bi_2Te_3

Elektronisch und strukturell ist Bismutellurid (Bi_2Te_3) zu Antimontellurid sehr ähnlich.^[143] Die hexagonale Zelle wird durch die Stapelung von Schichten senkrecht zur c-Achse gebildet. Die Schichten bestehen aus gleichartigen Atomen in der Reihenfolge $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$. Diese Abfolge wird als Quintett bezeichnet und die hexagonale Zelle wird von drei Quintetten gebildet.^[17] Die lamellare Struktur von Bi_2Te_3 und die schwachen $\text{Te}^1\text{-Te}^1$ -Bindungen zwischen zwei Quintetten, sind für die leichte Spaltbarkeit entlang der Ebenen senkrecht zur c-Achse (d. h. entlang der Basalebene) verantwortlich. Neben dieser auffälligen mechanischen Anisotropie weisen auch die meisten Halbleiterparameter von Bismutellurid eine starke Anisotropie auf. Die $\text{Te}^1\text{-Te}^1$ -Bindungen sind vom Van-der-Waals-Typ^[144] während die $\text{Te}^1\text{-Bi-}$ und Bi-Te^2 -Bindungen vom ionisch-kovalenten^[145] Typ sind. Die Werte der Gitterparameter für die hexagonale Zelle sind $c = 30,360 \text{ \AA}$ sowie $a = 4,384 \text{ \AA}$.^[146] Die Extrapolation optischer und galvanomagnetischer Messungen zeigen die Details der mehrfach ellipsoidischen Energieflächen^[147] dieses V-VI-Halbleiters, wobei die Bandlücken dieses sog. Multivalley-Bandstrukturtyps (6 Täler pro Valenz-/ Leiterband)^[19] je nach Literatur bei den Werten von $0,16 \text{ eV}$ ^[148] und $0,18 \text{ eV}$ ^[149] liegen (vgl. Abbildung 2.24).

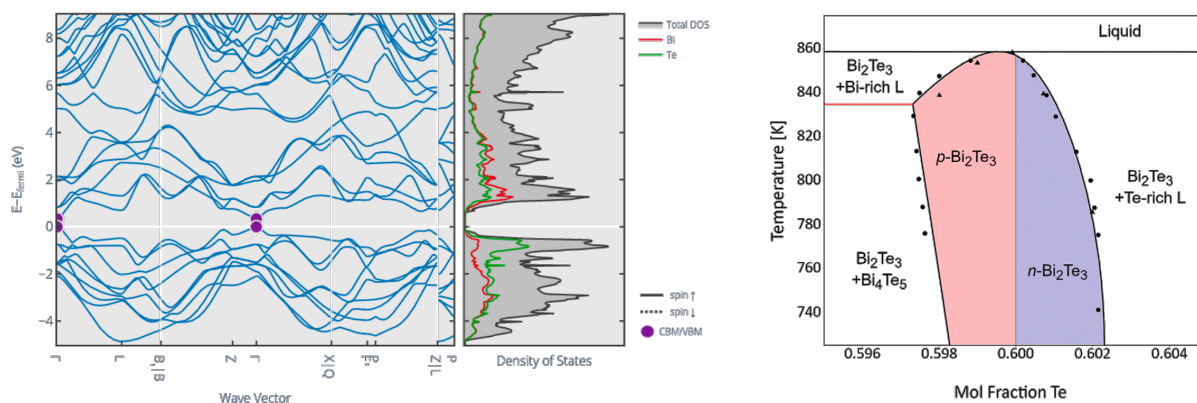


Abbildung 2.24: Links: DFT-Berechnungen von Bi_2Te_3 mit Bandstruktur und DOS.^[150] **Rechts:** Bi_2Te_3 -Phasendiagramm mit Te-Stoffmengenverhältnis.^[121]

Im Jahr 1954 wurde erstmals, durch die experimentelle Bestimmung des Peltier-Effekts (Abkühlung um 26 K) in einem Thermopaar (p-Typ \rightsquigarrow Bi₂Te₃ & n-Typ \rightsquigarrow Bi) unter Standardbedingungen, nachgewiesen, dass Bismuttellurid ein effektives thermoelektrisches Material ist.^[151] Die chemischen und physikalischen Eigenschaften mit Bezug zu den thermoelektrischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 2.2: Experimentell bestimmte Materialeigenschaften von Bi, Te und Bi₂Te₃ Einkristallen bei 300 K.^[84,136,152]

Eigenschaften	Einheit	Bi	Te	Bi ₂ Te ₃
rel. Atommasse M	u	208,98	127,6	800,76
Dichte ρ	g/cm ³	9,78	6,23	7,86
Schmelzpunkt T _S	K	544,53	722,8	858,15
el. Leitfähigkeit σ	S/m	$0,769 \times 10^6$	$0,23 \times 10^3$	$10,78 \times 10^4$
Wärmeleitfähigkeit κ	W/mK	7,87	2,35	0,963
Seebeck-Koeffizient $ S_{\perp} $	μ V/K	72	500	230

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Bismuttellurid herzustellen. Exemplarisch sind das Kristallwachstum im Zonenschmelzverfahren,^[36] das Heißpressen^[26] und SPS^[153] aber auch die galvanische Abscheidung^[154] zur Herstellung von Bi₂Te₃-Nanoröhren zu nennen. Obwohl Bi₂Te₃ und auch Sb₂Te₃ eine gute Leistung bei 300 K bieten, gibt es zwei Hauptfaktoren, die mit diesen Chalkogeniden verbunden und für die Systemapplikation zu beachten sind. Das Vorkommen vom Edukt Tellur ist dabei als eine kritische Komponente hervorzuheben. Die irdische Häufigkeit von Bismut liegt bei 200 ppb und die von Tellur bei nur 1 ppb, was letzteres damit unter die Top 9 der kritikalsten Elemente^[155,156] bringt. Eine großflächige Einführung der thermoelektrischen Anwendungen auf Telluridbasis wäre demnach aufgrund der Verfügbarkeit sehr schwierig.

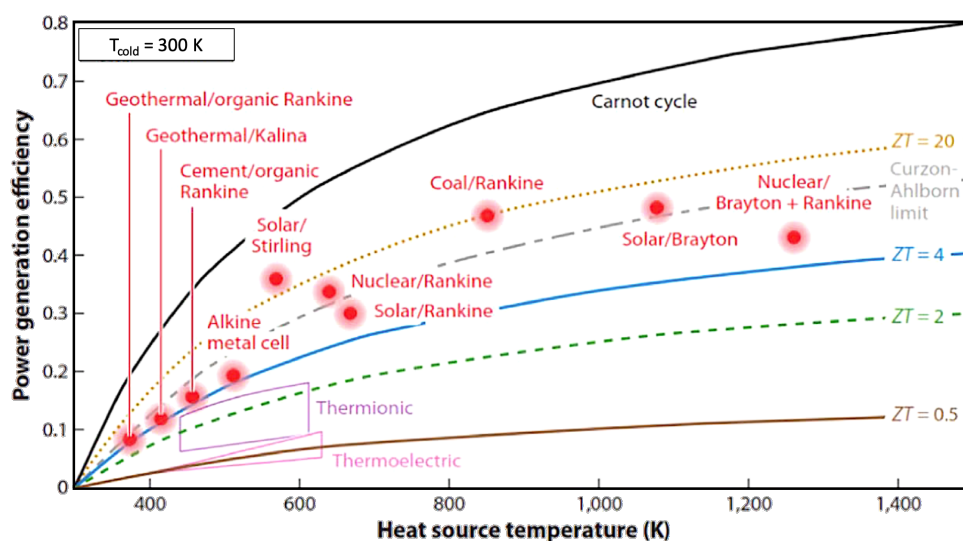


Abbildung 2.25: Erreichbare Wirkungsgrade (PGE) als Funktion der Einsatztemperatur für unterschiedliche Materialgüten zT im Vergleich zu anderen Energiewandlungstechnologien.^[157]

Außerdem ist die steigende Nachfrage nach Te für andere Technologien, einschließlich der Photovoltaik, ein weiterer Faktor für die Notwendigkeit der Entwicklung effizienterer TE-Materialien. Eine weitere Motivation ergibt sich aus den eher durchschnittlichen zT -Werten $\leq 1,5$ ^[9] im Temperaturbereich von 300 - 450 K (vgl. Abbildung 2.21). Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 erreichen dadurch in der Anwendung eher geringe Systemwirkungsgrade von 2 - 3 % (vgl. Abbildung 2.25). Deshalb werden im folgenden Abschnitt Möglichkeiten zur Materialoptimierung vorgestellt.

2.2.3 Materialoptimierung

Gegenwärtige Forschungsaktivitäten zur Materialoptimierung werden durch den fortschreitenden Erkenntnisgewinn zu Wechselwirkung zwischen chemischer Zusammensetzung, Struktur und thermoelektrischen Eigenschaften angetrieben und lassen sich in verschiedene Bereiche unterteilen.^[9]

Bandstrukturmodifikation: Ziel der Bandstrukturmodifikation ist die Erhöhung der Tal-Entartung (N_V) welche die Ladungsträgerbeweglichkeit (μ) ansteigen lässt und damit eine Maximierung des Leistungsfaktors (vgl. Gleichung 2.20) ermöglicht.^[158] Diese wird durch eine hohe Symmetrie sowie einer geringen Energietrennung zwischen Bändern unterschiedlichen Charakters^[159] begünstigt und durch chemische Substitution^[160] unterstützt. Eine weitere Möglichkeit ist die sog. „Verunreinigung“ durch Fremdatome. Diese können, nach dem Übergang, durch Erzeugung von Resonanzzuständen, zu Störungen in der Zustandsdichte führen, was in einer signifikanten Steigerung der Gütezahl zT resultiert.^[161]

Energiefilterung: Das Konzept der Energiefilterung besteht darin, dass Ladungsträger mit einer mittleren Energie, die deutlich unter dem Fermi-Niveau des Halbleiters liegt, durch Potenzialbarrieren „gefiltert“ werden und somit nicht zum Transport niederenergetischer elektrischer Ladungsträger beitragen.^[162] Hierdurch entsteht eine Verringerung von σ , jedoch führt dies auch zu einer deutlichen Steigerung des Seebeck-Koeffizienten. Dabei ist der Abstand zwischen den Potentialbarrieren vergleichbar mit der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger λ (vgl. Gleichung 2.27).^[163]

Korngrenzenimplikation: Durch das Einbringen von Korngrenzen ist es möglich κ_1 zu beeinflussen.^[164] Vorteile bilden hier dichte Versetzungsanordnungen, die an niederenergetischen Korngrenzen gebildet werden und selektive Ausscheidungen einer weiteren Phase an den Korngrenzen begünstigen. Das Resultat ist die Streuung mittelfrequenter Phononen mit minimalem Einfluss auf den Elektronentransport.^[14]

Niederdimensionalität: Strukturen mit reduzierter Dimensionalität (sog. Niederdimensionalität) weisen eine höher strukturierte Zustandsdichte (DOS) auf, als herkömmliche

3D-Bulk-Materialien.^[60,66] Eine Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten kann durch Fermi-Niveau-Abstimmung auf scharfe Diskontinuitäten in der DOS erreicht werden.^[165] Daraus resultiert eine größere Anzahl an Grenzflächen mit niedriger Dimensionalität und eine verstärkte Streuung der Phononen.

Nano Einschlüsse und -komposite: Durch Kompositionsinhomogenitäten ist es möglich, innerhalb einer halbleitenden Matrix endotaxial eingebettete Nano Einschlüsse zu erzeugen, die ebenso akustische Phononen streuen, jedoch sehr geringen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben.^[13]

Phonon-glass electron crystal (PGEC): Beim PGEC dienen lokalisierte Schwingungsmoden von schwach gebundenen Atomen, die in freie Stellen innerhalb eines halbleitenden Gerüsts eingebracht werden, der Phononenstreuung. Hierbei wird die Gitterkomponente der Wärmeleitfähigkeit (κ_l) reduziert ohne die elektrischen Transporteigenschaften des Kristallgerüsts negativ zu beeinflussen.^[16,166]

Phonon-liquid-electron-crystal (PLEC): Beim PLEC hingegen können hochmobile Ionen, bei erhöhten Temperaturen, einen flüssigkeitsähnlichen Zustand innerhalb einer ansonsten starren kristallinen Matrix annehmen und senken so κ_l ohne Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften zu nehmen.^[167,168]

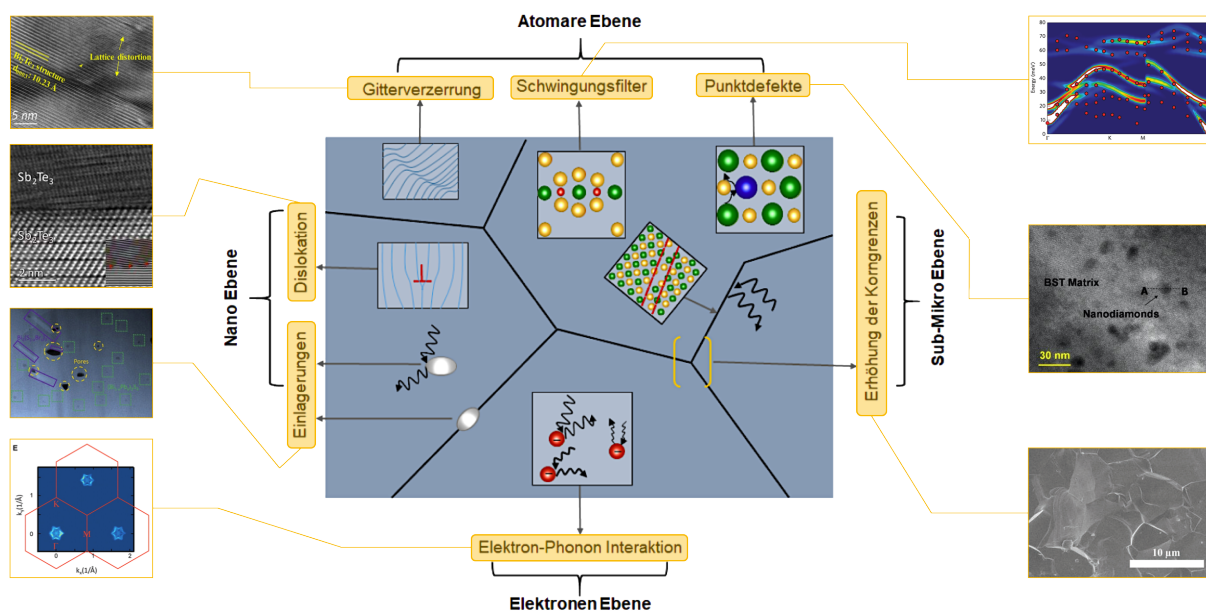


Abbildung 2.26: Streumechanismen zur Reduzierung thermischer Leitfähigkeit in Festkörpern^[169] mit Beispielen zu Gitterverzerrungen,^[170] Schwingungsfiltern,^[171] Punktdefekten,^[172] Versetzungen,^[173] Einlagerungen^[174] sowie für Elektron-Phonon Interaktion^[175] und Korngrenzen^[31].

Bei den bisher erläuterten Strategien wird das Hauptaugenmerk auf die Trennung zwischen dem Seebeck-Koeffizienten (S) sowie den elektrischen (σ) und thermischen (κ)

Transportenmechanismen innerhalb der Gütezahl zT gelegt. In dieser Arbeit spielt der thermische Transport $\kappa_1 = 1/3 \int C_v(\omega) \cdot v(\omega) \cdot l(\omega)$, speziell der von Phononen (ω), in thermoelektrischen Materialsystemen eine wichtige Rolle und wurde bereits eingangs grundlegend erläutert. An dieser Stelle definiert C_v die spezifische Wärmekapazität, v ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen und l entspricht dem mittleren freien Weg des Phonons bevor es gestreut wird.^[24] Durch gezielte Manipulation der einzelnen Anteile von κ_1 besteht die Möglichkeit die Materialgüte zT grundlegend zu verbessern.^[25] Dabei sind im Einzelnen

- (1) für C_v die Erzeugung einer großen Einheitszellen,^[28]
- (2) für v das Ausnutzen von phononischen Bandlücken^[29] sowie
- (3) für l bspw. Punktdefekte,^[30] Korngrenzen^[31]

und somit das Einbringen unterschiedlicher Streumechanismen (vgl. Abbildung 2.26) zu nennen. Um dies zu erreichen liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der synthesebegleitenden und/oder postsynthetischen Beeinflussung der strukturellen und/oder textuellen Eigenschaften und somit der thermoelektrischen Eigenschaften von bekannten TE-Materialien (Partikelgröße, -größenverteilung, -form, -konnektivität etc.).^[12-14] Im Folgenden werden die in dieser Arbeit genutzten und weiterentwickelten präparativen Methoden erläutert und zu bestehenden Standards abgegrenzt.

3 Präparative Methoden

Im vorangegangenen Grundlagenkapitel wurde u.a. die Nanostrukturierung als Methode zur Effizienzsteigerung von thermoelektrischen Materialien aufgeführt. In der aktuellen Literatur werden hierzu die Herstellung von Nanokompositen,^[176] Nanodrähten,^[177] Supergittern^[178] und Quantenpunkten^[179] beschrieben. Zur Weiterverarbeitung, d.h. zur Herstellung von TE-Paaren werden jedoch bisher vorrangig Standardprozeduren (u.a. Heißpressen)^[180] angewendet und somit die Vorteile der Nanostrukturierung nicht gänzlich ausgenutzt. Auf diese Weise werden eher durchschnittlich hohe zT -Werte erreicht.^[14,37,39] Diese Arbeit nimmt das Potenzial zur Herstellung nanostrukturierter thermoelektrischer Materialien in den Fokus und befasst sich dabei speziell mit der (Post-)Prozessierung. Der Schwerpunkt liegt auf alternativen und nachhaltigen Verfahren (basierend auf der allgemeinen Druckprozessierung) in Kombination mit der Sintertechnik. Die in diesem Zusammenhang genutzten Präparationsmethoden werden in diesem Kapitel betrachtet und an späterer Stelle statistisch und experimentell validiert.

Allgemeines

Grundlegend kann die Nanostrukturierung in zwei Bereiche untergliedert werden: Bottom-up und Top-down-Vorgehensweisen/ Strategien. Bei der Bottom-up-Synthese werden bspw. Vorläuferverbindungen (engl. precursor - Ionen, Moleküle) zu Nanostrukturen aufgebaut.^[181] Beim Top-Down-Ansatz werden die Edukte bspw. in einem ultrapräzisen Verarbeitungsprozess integriert um nanostrukturelle Effekte im Endprodukt zu erhalten.^[182]

Bottom Up: Bei dieser Methode wird häufig die Herstellung komplexer Strukturaufbauten^[183] aus sehr dünnen Schichten durch physikalische^[184] und chemische^[185] Gasphasenabscheidung (PVD und CVD) zur Ausnutzung quantenmechanischer Effekte^[186,187] realisiert. Weitere Verfahren sind chemisches Verdampfen VLS (Vapor-Liquid-Solid)^[34,188] zur Herstellung von Nanodrähten aus SiGe. Zudem sind Sol-Gel-Prozesse^[189,190] oder Solvothermal-Synthesen^[191,192] zu nennen, bei denen organische Liganden^[193] zum Einsatz kommen. Hierdurch werden die Nanopartikel auf dem Substrat stabilisiert und es wird einer Agglomeration entgegenwirkt. Bestimmte Vorläuferverbindungen die bei der Bottom-up-Methode eingesetzt werden, sind immer häufiger als kritisch betrachtet^[194] sowie als stark umweltschädigend^[195] eingestuft. Um Bottom-Up-Verfahren nachhaltiger zu gestalten, werden Sinterprozessschritte, wie bspw. das sog. Rapid Laser Reactive Sinte-

ring,^[196] in der chemischen Nanotechnologie^[197] integriert. Verschiedene Sintertechniken ermöglichen die Nanostrukturierung^[12] durch Punktdefekte^[30] und Korngrenzen^[31] im System. Das Sintern wird in dieser Arbeit als abschließende präparative Methode zur Herstellung gedruckter Mikroschichten verwendet und am Ende dieses Kapitels erörtert.

Top Down: Diese Herangehensweise beschreibt, im Gegensatz zum vorangestellten Bottom-up Verfahren, den umgekehrten Weg durch Erzeugung nanoskaliger Strukturen mit der Möglichkeit Phononenstreuung in TE-Materialien zu generieren.^[183] Als Herstellungstechniken können dabei das chemische Ätzverfahren für Silizide^[198] sowie die Fotolithographie^[199] genannt werden. Ein nachhaltigerer Top-Down-Ansatz hinsichtlich der Prozessierung von TE-Materialien^[200] ist die Zerkleinerung^[194] der Edukte unter Standardbedingungen. Hierbei ist das Perlmühlen-^[201] und Kugelmahlverfahren^[202] nicht nur als kostengünstige^[33] sondern auch sehr effektive Alternative^[26] zu nennen. Diese beiden Formen der Prozessierung werden als Strukturierungsschritte zur Herstellung der thermoelektrischen Drucktinte dieser Arbeit verwendet und folgend näher betrachtet.

3.1 Zerkleinerungsprozess

Um Feststoffe mit einer gewünschten Partikelgröße(nverteilung) zu erzeugen stehen verschiedene Zerkleinerungstechnologien zur Verfügung, die sich im Beanspruchungsmechanismus unterscheiden und auf das Bruchverhalten des zu zerkleinernden Materials abgestimmt werden sollten.^[203] Die Auswahl der geeigneten Apparaturen für die spezifische Herstellung erfolgte unter Berücksichtigung grundlegender Aspekte^[204] zur Bearbeitung der Ausgangsmaterialien und des folgenden Druckprozesses.

Tabelle 3.1: Materialeigenschaften von Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 laut Hersteller sowie Randbedingungen für den Zerkleinerungsprozess.

Probeneigenschaften	Einheit	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
Ausgangszustand	-	trocken	trocken
Mohs-Härte	-	2,5	1,8
Aufgabenkorngröße $d_{90,A}$	μm	≥ 150	≥ 150
Endfeinheit $d_{50,E}$	μm	< 50	< 50
Probenvolumen	ml	5	4
Toxizität	Kat. 4	H302 + H332	H302 + H332

Bei der Auswahl des Mahlaggregats müssen außerdem Sicherheitsaspekte berücksichtigt werden. Da die verwendeten Chalkogenide in dieser Arbeit gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 als akut toxisch bei Verschlucken, Einatmung und Hautkontakt eingestuft werden, ist der Zerkleinerungsprozess dementsprechend auszuwählen bzw. anzupassen. Die spezifischen Materialeigenschaften wie die relativ geringe Mohs-Härte von weniger als 3,

die einer Vickershärte von 109 (HV in kp/mm^2) entspricht, führen zur Prozessierung auf Grundlage des Prall- und Reibwirkprinzips (vgl. Abbildung 3.1).^[205]

- Durch die bedingte Endfeinheit im Bereich kleiner $50 \mu\text{m}$ und der Annahme einer Mehrkornbelastung^[206] durch die Aufgabenkorngröße, wird die Zerkleinerung im Bereich der Feinst- und Kolloidalvermahlung, mit einem Zerkleinerungsgrad $z_{80} = d_{80,A}/d_{80,E} > 50$, angesiedelt.^[207]

Um die Effizienz des Mahlverfahrens zu steigern, ist der Einsatz von Mahlhilfen (Additive) im Zerkleinerungsprozess möglich.^[208]

- Grundsätzlich wird zwischen Trocken- und Nassmahlverfahren unterschieden^[203] und ebenso die Additive in feste (bspw. Natriumsulfat zur Bindung von Fett)^[209] sowie flüssige (bspw. Isopropanol zur Vermeidung von Agglomeraten)^[210] Substanzen eingeteilt.
- Optional besteht die Möglichkeit, gasförmige Additive wie bspw. gekühlte Luft beizumengen um die Reibungswärme kontinuierlich abzuführen und die Durchsatzleistung zu erhöhen.^[211]

Weiterhin kann eine gesteigerte Mahleffizienz durch Prozesstemperaturänderung mittels Flüssigstickstoff erreicht werden,^[212] um bei sehr tiefen Temperaturen die plastischen und elastischen Eigenschaften der Partikel so zu verändern dass diese verspröden.^[213] Folgend wird zunächst die Präparation der Nassvermahlung unter Standardbedingungen in dieser Arbeit beschrieben und anschließend die Trockenvermahlung bei tiefen Temperaturen.

Perlmühlenverfahren

Als Zerkleinerungsverfahren auf Basis von Prall- und Reibwirkung, bis hin in den Nanometerbereich, eignet sich zur Erzeugung von sehr kleinen Partikelpopulationen die Perlmühlenprozessierung (vgl. Abbildung 3.1).^[214] Bei der Prallwirkung wird die Beanspruchung der Partikeloberfläche durch das Mahlwerkzeug oder durch andere Partikel erzielt und vorrangig durch einseitige sowie gegenseitige Teilchenbeschleunigung verursacht.^[206] Bei der Zerkleinerung durch Reibung (Scherkräfte) wird der entstehende vertikale Druck auf eine bewegliche und eine feststehende Fläche ausgenutzt.^[207]

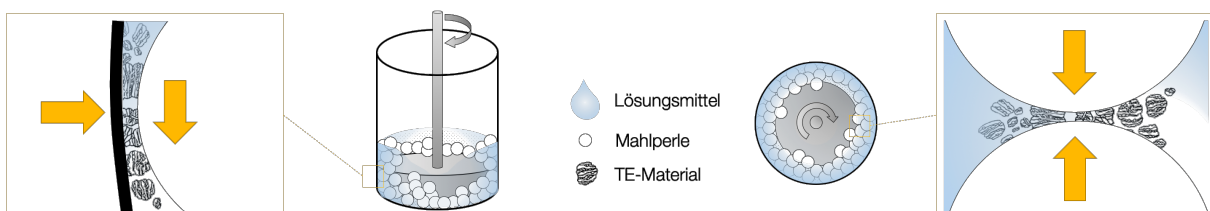


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit angewendeten Perlmühlenverfahrens (**links:** Reibprinzip und **rechts:** Prallwirkung).

Im Gegensatz zu anderen Zerkleinerungsverfahren wie z.B. dem Doppelschneckenextru-

der (reines Scherkraftprinzip)^[215] und dem Propellerrührer (reines Prallkraftprinzip)^[216] arbeitet die Perlmühle nahezu im Kräftegleichgewicht^[214] von Scher- und Prallkraft. Die in dieser Arbeit angewendete Zerkleinerung unter Standardbedingungen wird mit dem ökonomischen Labordissolver "DISPERMAT LC30" (VMA-GETZMANN GmbH) als Perlmühle realisiert. Die Mahlkammer aus PP (80 ml) der Perlmühle ist im Gegensatz zum Kugelmahlverfahren fixiert und es kommt eine selbst entwickelte Mahlscheibe (D = 20 mm, h = 5 mm) zum Einsatz, die unter Verwendung kleiner Mahlmedien kinetische Energie abgibt, um das TE-Material aufzubrechen (vgl. Abbildung 3.1). Als geeignete Mahlmedien, unter der Voraussetzung des notwendigen Energieeintrages sowie guter Abriebfestigkeit, kommen Al₂O₃-Mahlperlen (D = 1 – 1,5 mm) mit einer Mohs-Härte von 8,5 (HV = 1750 kp/mm²) zum Einsatz.^[217] Das hier aufgezeigte Strukturierungsverfahren ist ein Nassmahlverfahren^[13] welches ein flüssiges Dispersionsmedium (ff. Lösungsmittel genannt)^[218] einsetzt um den Energieaufwand um bis zu 20 % zu reduzieren^[203] und die notwendige Viskosität für den darauf folgenden Druckprozess einzustellen. Die Trockenvermahlung bei sehr tiefen Temperaturen der TE-Materialien in dieser Arbeit wird folgend aufgezeigt.

Kryogenes Kugelmahlverfahren

Als weiteres Zerkleinerungsverfahren auf Basis der Prall- und Reibwirkung eignet sich das Kugelmahlverfahren^[219] mit bspw. Schwing-, Rührwerk- oder Planetenmühlen.^[220] Das Arbeitsprinzip bei Kugelmahlverfahren ist im Gegensatz zum Perlmühlenverfahren basierend auf einer beweglichen Mahlkammer ohne Rührwerk.^[221] Hierbei wird die potentielle Schwerkraftenergie der Mahlkugel zum Aufbrechen des TE-Materials ausgenutzt.^[207] Bei der Herstellung thermoelektrischer Tinten in dieser Arbeit, speziell bei der Zerkleinerung von TE-Körnern, kann durch die Wahl der Prozesstemperatur^[222] ein entscheidender Vorteil der gewünschten Endfeinheit der Partikel aufgabengröße erzielt werden. Bei der Kryogenvermahlung, die eine schonende Kaltvermahlung des Probengutes ermöglicht und damit den Kosten- sowie Arbeitsaufwand deutlich reduziert,^[223] wird als Mahlhilfsmittel Flüssigstickstoff (LN₂)^[224] eingesetzt und die Prozesstemperaturen auf bis zu -196°C gesenkt. Die kryogene Strukturierung in dieser Arbeit (vgl. Abbildung 3.2) erfolgte in einer Schwingmühle "MM 400" (RETSCH) mit einer maximalen Aufgabekorngröße von 8 mm in beweglichen Mahlbehältnissen (25 ml) aus Zirkonoxid (ZrO₂).

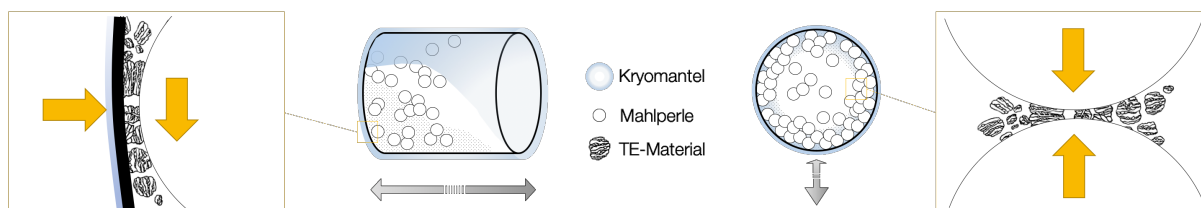


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit angewendeten kryogenen Kugelmahlverfahrens (**links:** Reibprinzip und **rechts:** Prallwirkung).

Die konstante Temperaturabsenkung wird durch eine kontinuierliche Spülung der Mahlbehalterhaltung mit Flüssigstickstoff (LN_2) gewährleistet. Um einen hohen Energieeintrag zu garantieren, wurden als Mahlmedien ZrO_2 -Kugeln ($D = 5$ oder 25 mm) mit einer sehr guten Abriebfestigkeit (Mohs-Härte 7,5 $\text{HV} = 1250$ kp/mm^2) verwendet.^[225] Bedingt durch den hohen Energieeintrag und die daraus resultierende Reibungswärme wird die Mahldauer bei der Kryoprozessierung von 3 min nicht überschritten. Dadurch wird einer signifikanten Erwärmung der zu vermahlenden Körner oder eine Veränderung der Bruchigenschaften bei sehr tiefen Temperaturen entgegengewirkt. Im nächsten Abschnitt wird der in dieser Arbeit verwendete Druckprozess aufgezeigt.

3.2 Druckprozess

Wie im Abschnitt 2.1.2 bereits erwähnt, werden TEM kommerziell hauptsächlich in Sandwichbauweise unterschiedlicher Größe produziert und angeboten.^[87] Bereits von Beginn an, sollte die TEM-Herstellung auf die geometrischen Anforderungen der Wärmequelle, die den Ausgangspunkt für die Energieumwandlung darstellt, angepasst werden.^[95] Neue Drucktechniken (vgl. Abbildung 3.3), wie der 2D-Druck, überwinden diese Herausforderung durch Verwendung von TE-Pasten oder -Tinten und zeigen erfolgreiche Anwendungen, die das spezifische Anwendungsgebiet erweitern.^[40,226–229]

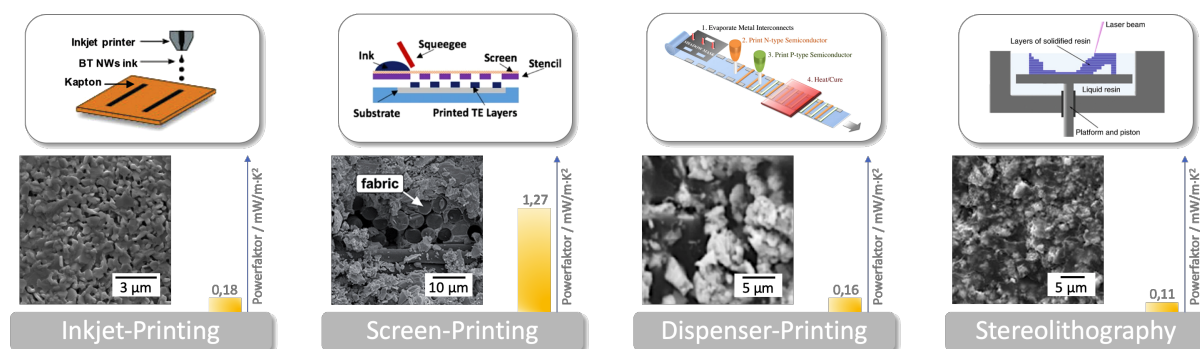


Abbildung 3.3: Drucktechniken zu Herstellung von TE-Schichten mit resultierenden Partikelmorphologien- und Powerfaktorenvergleich (von links nach rechts): Inkjet-Printing^[230] mit Bi_2Te_3 als Drucktinte, Screen-Printing^[226,231] mit Sb_2Te_3 als Druckpaste, Dispenser-Printing^[232] mit Bi_2Te_3 als Druckpaste, Stereolithographie^[233,234] mit $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (BST) innerhalb photohärtbarer Hybridpolymere.

Um einen geeigneten Applikationsprozess auszuwählen, werden folgend die in Abbildung 3.3 aufgeführten und sehr gut erforschten Drucktechniken für die thermoelektrische Anwendung^[235,236] miteinander verglichen.

- Die Vorteile des **Inkjet-Printing** sind u.a. die Möglichkeit der Hybridfarbenanwendung (bestehend aus Nanopartikel, Dispersionen, reaktive Vorläufer),^[42] die kurze Prozesszeit sowie die Fertigung dünner planarer Schichten durch RTA (Rapid Thermal Annealing)^[237] und der daraus resultierenden hohen Skalierbarkeit/ Strukturfle-

xibilität.^[230,238] Nachteilig sind die geringen PF für $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($77 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$)^[238] oder Bi_2Te_3 ($180 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$)^[230] aufgrund von ungenauer Absprungdistanz (Wolkenbildung), Düsenplattenüberflutung/ Verstopfung und unregelmäßigem Tintentröpfchenauswurf.

- Beim **Dispenser-Printing** werden die Vorteile von Hybridpasten (dispergierte Festphasen mit Lösungs-/ Bindemittel) für freiformbare 3D-Strukturen (im Bereich 250 nm - 200 μm) ausgenutzt.^[239–241] Die dargestellten Vorteile münden jedoch in niedrige $zT < 0,2$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 0,18$ und $\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 0,19$)^[232] aufgrund des sehr empfindlichen rheologischen Massenverhalten der Druckpasten (Partikelgröße, Form, Konzentration und Stabilität).^[235]
- Die **Stereolithographie** ist ebenso ein flüssigkeitsbasiertes Verfahren, bei dem ein lichtempfindliches Hybridpolymerharz (suspendiert mit TE-Partikeln) aushärtet oder verfestigt wenn es mit einem ultravioletten Laser bestrahlt wird.^[242] Als nachteilig sind die niedrigen zT Werte ($\text{BST} = 0,12$) aufgrund der hohen Schichtwiderstände sowie die geringe Strukturstabilität (rissige Oberflächen) zu nennen.^[233,234]
- Beim **Screen-Printing** finden, ähnlich dem Dispenser-Printing, Hybridpasten ihre Anwendung um planare Schichten im Bereich von 60 μm herzustellen.^[243] Als Nachteilig sind die niedrigen zT Werte ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 0,32$ und $\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 0,29$)^[226] in Verbindung mit hohen Trocknungszeiten und die Anfälligkeit von Delamination sowie Rissbildung für Schichten $> 20 \mu\text{m}$ zu nennen.^[231]

Die in Abbildung 3.3 aufgeführten Drucktechniken erreichen eher durchschnittliche bis sehr niedrige Powerfaktoren wobei vergleichsweise das Screen-Printing den höchsten Wert erreicht. Durch die vorangestellte vergleichende Auswertung, wird auf Grundlage des Screen-Printing Verfahrens, die *doctor blading* Drucktechnik als Applikationsverfahren für die in dieser Arbeit hergestellte TE-Tinte aus Chalkogeniden in den Fokus genommen und weiterentwickelt. Dieses Verfahren, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und publiziert wurde,^[244] wird folgend näher beschrieben.

Doctor blading Drucktechnik

Grundlegend ist die Anwendung von doctor blades im Bereich Flexodruck, Pad Printing (Tampondruck) und dem Gravure Printing (Rotogravur) zu verorten.^[245] Aus chemischer Sicht ist die Filmapplikation mit dem doctor blade als nasschemische Beschichtungstechnologie definiert.^[246] Aufgrund der hohen Tintenausbeute bietet das *doctor blading* ein effizientes und nachhaltiges Druckverfahren zur Herstellung von thermoelektrischen Schichten (im Vergleich zu weiteren Applikationstechnologien wie bspw. dem spin coating).^[247] Dabei versteht sich das *doctor blading* (vgl. Abbildung 3.4) als ein Verfahren zur Herstellung von Dünnschichten mit genau definierten Dicken. Die allgemeine Funktionsweise beschreibt dabei die Positionierung eines Rakels (oder Klinge - eng. blade) in einem definierten Abstand zum zu beschichtendem Substrat. Die Beschichtungslösung wird vor dem Rakel

platziert und parallel zur Oberfläche bewegt, wodurch ein Dünnschicht entsteht.^[248] Das doctor blading wird allgemein beim Bandgießen von Keramiken^[249] oder bei der Kunststoffolienbeschichtung^[250] verwendet.

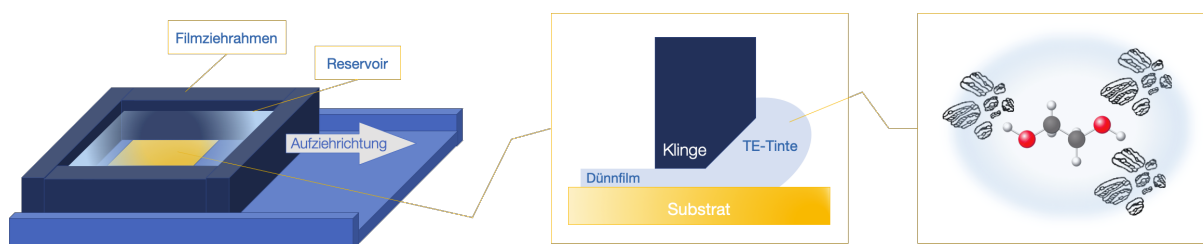


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angewandten doctor blading Drucktechnik mit **links:** selbst entwickelter Probenträgerhalterung, **mitte:** Druckprozess und **rechts:** Bestandteile der TE-Tinte.

Eine schematische Darstellung des doctor bladings mit definiertem Spalt(-maß) ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Dabei sind die beiden Hauptmerkmale des Applikators oder Filmziehrahmens das Reservoir und die Klinge. Das Reservoir nimmt im gefüllten Zustand, durch den hydrostatischen Druck der TE-Tinte, Einfluss auf das Applikationsverhalten des Dünnschicht. Die Klinge wiederum erzeugt, je nach technischer Ausführung, einen festen oder variablen Spalt und ist von zentraler Bedeutung für den Beschichtungsvorgang.^[249] Je nach Anforderung kann zudem eine Reihenschaltung der Klingen erfolgen, um eine sehr präzise Dünnschichtproduktion abzubilden.^[251] Im Bereich der gedruckten Elektronikfertigungstechnologien ist das doctor blading, ähnlich dem Siebdruck, als kontaktbehaftete Technologie mit niedrig- bis mittelviskosen Beschichtungen (2 - 10.000 mPas) anzusetzen.^[252] Die zugehörige **Tintenherstellung** (vgl. Abbildung 3.5) für das doctor blading sollte demnach ebenso in diesem Viskositätsbereich anvisiert werden.

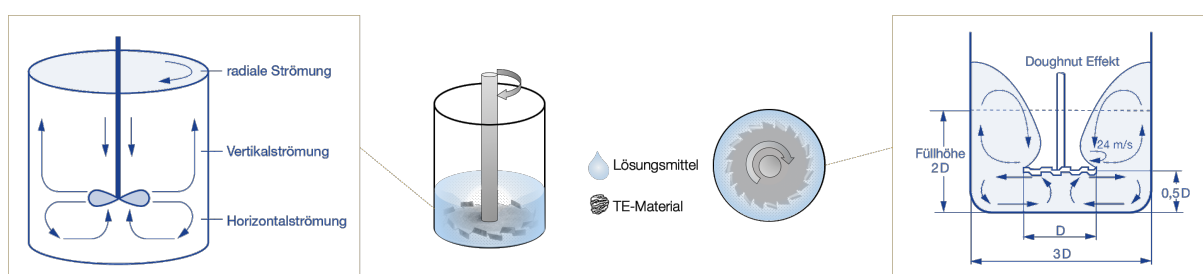


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angewandten Tintenherstellung durch Dissolverprozessierung. **Links:** Die charakteristischen Strömungen im Rührbehälter^[204] und **rechts:** optimale Umfangsgeschwindigkeit^[204] in Abhängigkeit des Mahlbehälter- und Zahnscheibendurchmessers (D).

Der Zeitpunkt der Tintenherstellung ist als Besonderheit hervorzuheben, da dieser im Zerkleinerungsprozess als Homogenisierungsschritt integriert ist. Dabei wird die thermoelektrische Tinte durch das Dispergieren der Chalkogenide (in Form von TE-Pulver) mit einem Lösungsmittel im Dissolver (vgl. Perlmühlenverfahren) hergestellt. Um ausreichend hohe Schubspannungen^[253] auf die TE-Partikel übertragen zu können, wird in

Abhängigkeit der Prozessgeometrien für die Mahlgutformulierung (vgl. Abbildung 3.5), eine Zahnscheibe mit 40 mm Durchmesser eingesetzt. Die Verwendung der Zahnscheibe gewährleistet, aufgrund ihrer Geometrie, zudem eine kontinuierliche Vermischung mit einer optimalen Umfangsgeschwindigkeit (auch Abwurfgeschwindigkeit genannt) von $v = (\pi \cdot d \cdot n) / 60 \approx 24 \text{ m/s}$.^[204] So werden höhere Drehzahlen möglich und strukturviskose Systeme, wie sie beim *doctor blading* zur Anwendung kommen, können schneller und effektiver bearbeitet werden. Der Einsatz von Lösungsmitteln sollte idealerweise nicht zu einem höheren Schwindungsbereich als ca. 5 % führen. Praktische Untersuchungen zeigen jedoch eine hohe Validierungsdauer und damit einhergehend hohen Prozessaufwand zum Einstellen des idealen Lösungsmittelanteils.^[254] Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die beim *doctor blading* verwendeten Tinten oder Pasten in der Regel große Mengen an Binde-/ Verdickungsmittel benötigen, um die notwendigen Prozessierungsviskositäten zu erhalten.^[255] Durch die Zugabe von polymeren Additiven wie Glycerin, Ethylenglykol oder Ethylcellulose können Tintenviskositäten erhöht werden.^[256] Das alleinige Verdampfen des Lösungsmittels im gedruckten Dünnschicht nach dem Applikationsprozess erzeugt keine stabile und freitragende Dünnschicht. Dies basiert auf der instabilen Konnektivität der TE-Partikel und ermöglicht keine dauerhafte Verbindung. Deshalb wurde die Partikelbindung durch thermischen Energieeintrag (Kornwachstum) mit in diese Arbeit aufgenommen und im folgenden Abschnitt, in der angewandten Methode des Sinterns, erläutert.

3.3 Sinterprozess

Das Sintern ist ein technisches Verfahren, bei dem die Partikelpackung die Ausgangsform bildet, eine Wärmebehandlung den chemischen Stofftransport ermöglicht und die entstehende Schwindung auf eine Porenraumverdichtung zurückzuführen ist.^[257] Das Sintern ist ein weit verbreiteter^[258–260] und gut erforschter,^[261–263] sicherer Prozess um eine Formgebung durch Diffusion einzelner Partikel hervorzurufen. Die theoretische Grundlage bildet das 1. Fick'sches Diffusionsgesetz wie folgt.

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.1)$$

Hierbei entspricht J der Teilchenstromdichte, D dem Diffusionskoeffizient und dc/dx dem Konzentrationsgefälle über Δx .^[264] Der Diffusionskoeffizient ist entscheidend und hängt u.a. von Faktoren wie der Temperatur, der Bindungsenergie, dem chemischen Potential aber auch von der Konzentration der diffundierenden Atome sowie von Defekten ab und wird wie folgt definiert.

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (3.2)$$

Die Diffusivität, wie D auch genannt wird, setzt sich aus D_0 der Diffusionskonstante (Frequenzfaktor), R der allgemeinen Gaskonstante und der von den Diffusionspartnern

abhängigen Konstante Q zusammen.^[265] Der notwendige Stofftransport in der Festkörperdiffusion wird dabei erst durch das Vorhandensein von Gitterfehlstellen möglich und ist durch den Kirkendall-Effekt nachgewiesen.^[266] Ferner ist zu konstatieren, dass der Stofftransport durch Defekte wie bspw. Phasen- und Korngrenzen aber auch Versetzungskerne schneller ist, als durch das Probenvolumen (vgl. Gleichung 3.3). Dies wurde für mehrere TE-Materialien, speziell Chalkogenide, experimentell nachgewiesen.^[14,267,268]

$$D_{\text{Oberfl.}} > D_{\text{Phasengr.}} > D_{\text{Korngr.}} > D_{\text{Vers.-Kerne}} > D_{\text{Vol.}} \quad (3.3)$$

Pulver eignen sich aufgrund ihrer großen Oberfläche(nenergie) besonders gut zum Sintern, da diese bevorzugt den charakteristischen Zustand geringster freier Enthalpie einnehmen.^[269] Jedoch wird der Einsatz von Bulkmaterialien, aufgrund der geringeren Oberfläche gegenüber Pulvern, präferiert.^[257] Als Hauptphänomene sind beim Sintern die Schwindung (durch Porenreduktion) sowie das Kornwachstum zu nennen.^[270] Zudem werden die Sinterprozesse häufig in Festphasen- (ein- oder mehrphasig)^[271] und Flüssigphasensintern^[272] mit und ohne Reaktion^[273] unterteilt.

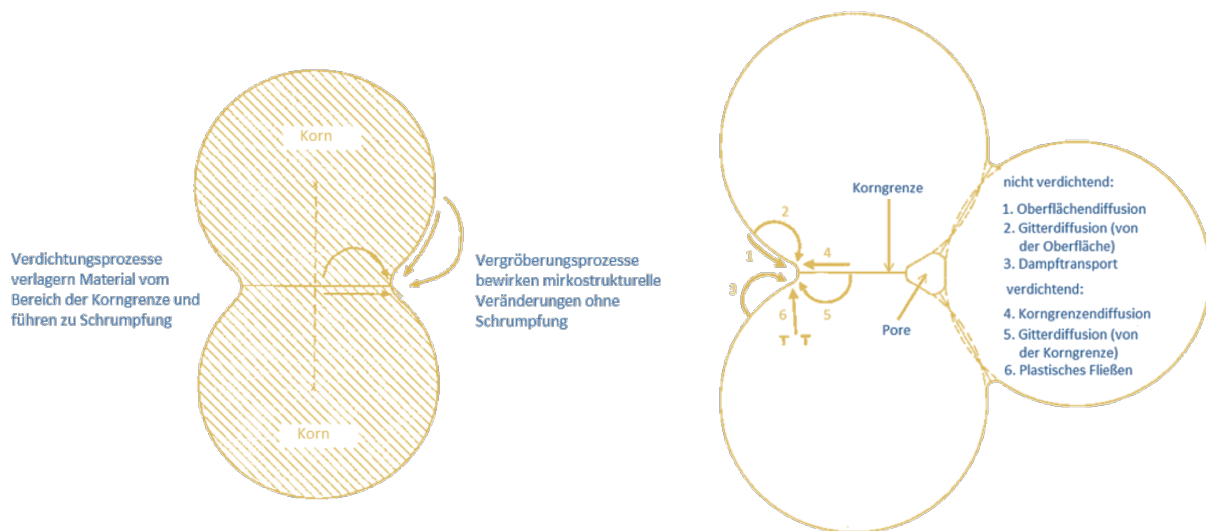


Abbildung 3.6: Prozesse während des Festphasensinterns. **Links:** Verdrichtungs- und Vergrößerungsprozesse und **rechts:** Schematische Darstellung der Transportwege von Materie zum Sinterhals am Drei-Kugel-Modell.^[257]

In dieser Arbeit wird das Festphasensintern (vgl. Abbildung 3.6) als Verdrichtungsprozess für die via doctor blading gedruckten Schichten genutzt. Allgemein wird hierbei davon ausgegangen, dass selbst beim Erreichen der maximalen Sintertemperatur keine Schmelze innerhalb des Systems auftritt.^[257] Tatsächlich sind in der praktischen Anwendung, durch bspw. synthesebedingte Verunreinigungen an den Korngrenzen der Sintererzeugnisse, lokale (oxidische) Schmelzphasenfilme^[274] nachweisbar. In der Herstellung von thermoelektrischen Generatoren, speziell für die TE-Unicouple-Produktion, findet das Sintern eine breite Anwendung.^[9] Dabei können exemplarisch das Spark-Plasmasintern (SPS für $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$),^[275] das Heiß-Isostatische Pressen (HIP für Bi_2Te_3) und das Mikrowellensintern (für TiNiSn)^[276] genannt werden. Für die chalkogeniden Systeme dieser Arbeit sind

diverse Studien für Sb_2Te_3 ^[277,278] und Bi_2Te_3 ^[12,279] veröffentlicht. In der Pulvermetallurgie werden verschiedene Ofenkonzepte wie der Bandofen, Hubbalkenofen, Durchstoßofen und Rollenherdofen angewendet.^[280] Für das Sinterverfahren in dieser Arbeit wird ein Rohrofen eingesetzt (vgl. Abbildung 3.7).

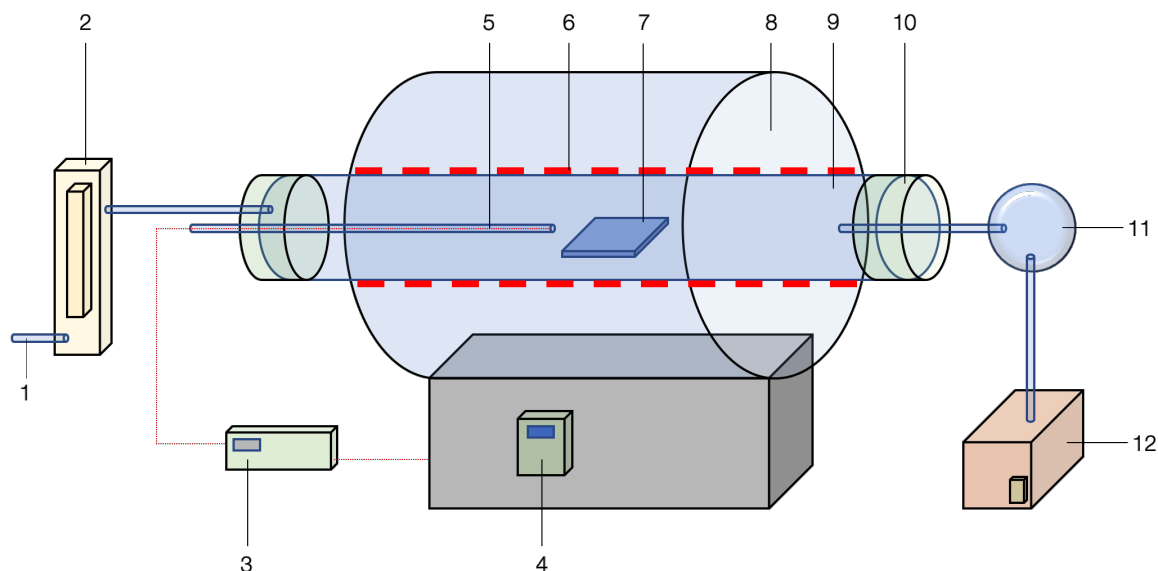


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des verwendeten Rohrofens mit 1) Stickstoffzufuhr, 2) Rotameter, 3) Temperaturlogger, 4) PID-Regler, 5) Thermoelement, 6) Heizelemente, 7) Substrat für Proben, 8) Isolationsschicht, 9) Quarzrohr, 10) Dichtungsflansche sowie 11) Vakuummeter und 12) Vakuumpumpe.

Die Entwicklung des Rohrofens reicht in das erste Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts^[281] zurück, wo dieser ursprünglich zur Herstellung von keramischen Glühfäden für Nernst-Lampen diente.^[282] Allgemein betrachtet ist ein Rohrofen ein elektrisches Heizgerät, das für die Synthese und Reinigung von anorganischen Verbindungen und gelegentlich auch für die organische Synthese verwendet wird.^[283] Eine mögliche Konstruktion besteht aus einem zylindrischen Hohlraum, der von Heizspulen umgeben ist, die in eine wärmeisolierende Matrix eingebettet sind.^[284] Die Temperatur kann über die Rückmeldung eines Thermoelements geregelt werden. Je nach Anwendung haben Rohrofen zwei (oder mehr) unabhängige Heizzonen für Gradientenexperimente.^[285] Über integrierte digitale Temperaturregler besteht die Möglichkeit der Programmierung von sinterypischen Segmenten (bspw. Aufheizen, Entbindern, Sintern, Glühen, Abühlen). Hierbei erreichen Rohrofen je nach eingesetztem Heizelementmaterial bis 2100 °C (bspw. für Molybdän-Heizelemente) oder sogar bis zu 3000 °C (bspw. für Graphit-Heizelemente).^[286] Um diese hohen Temperaturen dauerhaft standzuhalten, werden Reaktions-/ Heizrohre aus Aluminiumoxid, Pyrex und Quarzglas sowie speziell bei korrosiven Proben auch Molybdän- oder Wolframrohre verwendet.^[287] Der Vorteil von Rohrofen liegt in seiner Geometrie und damit homogenen Temperaturverteilung. Außerdem können Rohrofen durch Flansche gasdicht verschlossen werden und ermöglichen so Arbeiten in definierten Atmosphären und Vakuum.^[288] Das vorgeschaltete Spülen und Sintern in definierten Umgebungen bietet

hierbei verschiedene Zweckmäßigkeiten. In Wasserstoff H_2 kann reduziert werden,^[289] bei der Verwendung von Stickstoff N_2 kann in inerter Atmosphäre gesintert werden^[290] und die Mischung von H_2 mit N_2 wird häufig als Formiergas^[291] eingesetzt. Zudem ist das Sintern unter Vakuum als Oxidationsschutz der zu sinternden Proben bekannt.^[292] Um eine Oxidation mit negativen Einflüssen auf die Druckschichtherstellung in dieser Arbeit zu vermeiden, wird eine gleichmäßige Schutzgaspülung (N_2) unter Verwendung einer Membran-Vakuumpumpe (KNF, LABOPORT N 810.3 FT.18) durchgeführt. In dieser Arbeit wird für das Sinterverfahren ein Rohrofen (Carbolite Furnaces, CTF 12/65) mit einem Quarzrohr ($D = 5,5 \text{ cm}$) und maximalen Betriebstemperatur von 1200 °C genutzt (vgl. Abbildung 3.7). Die notwendige Heizprofilsteuerung erfolgt über einen PID-Regler (Omega, CN-7B).

3.4 Kompaktierungsprozess

Um die Eigenschaften der gedruckten Schichten mit den thermoelektrischen sowie strukturellen Eigenschaften von kommerziellen TE-Unicouples zu vergleichen wurden Volumenkörper gepresst. Das Pressen ist in der Pulvermetallurgie ein Formgebungsverfahren (gem. DIN 8580:2003-09 → Urformen)^[293] und wird in neun Prozessschritte unterteilt.^[265]

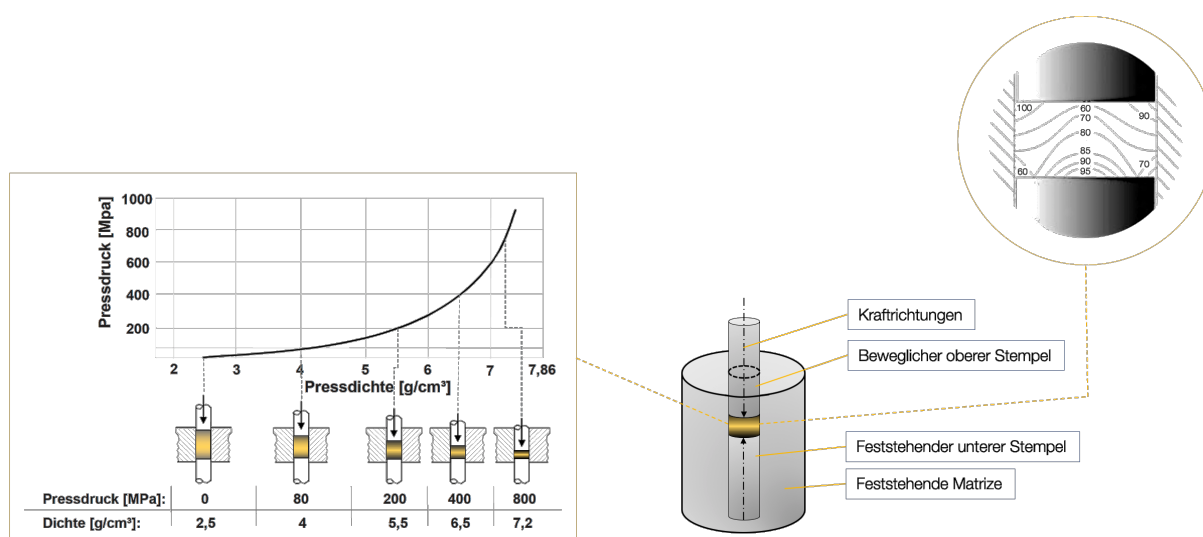


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angewandten Kompaktierung durch uniaxiales Matrizenpressen. **Links:** Pressdruck in Abhängigkeit von der Pressdichte.^[265] **Rechts:** Dichteverteilung des Pulvers nach dem Pressvorgang.^[257]

Das in dieser Arbeit angewendete Kompaktieren wird durch Matrizenpressen (vgl. Abbildung 3.8) erzielt. Diese Form von uniaxialen Trockenpressen erfolgt ohne zusätzliche Temperierung und wird auch Kaltpressen^[294] genannt. Auf Presshilfsmittel wie organische

Additive (sog. Lubrikante) wurde verzichtet um die Vergleichbarkeit der Untersuchungen nicht zu stark zu variieren. Unter Berücksichtigung voran gegangener Modelle aus der Literatur von Fischmeister und Arzt^[295] sowie Helle, Easterling und Ashby^[296] ist nach Oberacker et al.^[297] (unter Beteiligung der Pulverfestigkeit) das Verhältnis von Preßdruck und Preßdichte in Abbildung 3.8 mit folgender Beziehung beschrieben:

$$P = 3\rho^2 \cdot \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \cdot \frac{1}{20} \cdot [5 + 6(5\rho - 6\rho_B)^2] \cdot \sigma_{yg} \quad \text{für } [\rho_0 < \rho < 0,9] \quad (3.4)$$

Hierbei ist P der Preßdruck, ρ_0 die Ausgangsdichte des Pulverbettes bezogen auf die Granaliedichte, ρ die aktuelle Dichte des Pulverpreßlings bei Druck P bezogen auf die Ausgangsdichte sowie σ_{yg} die druckabhängige Fließgrenze des Pulvers und ρ_B die Äquivalentdichte beim Granulatbruch. Granalien sind Einzelelemente eines Granulats und bestehen aus Primärpartikeln sowie weiteren Stoffen (u.a. organischen Hilfsmitteln, sowie Restgehalten an Dispersionsflüssigkeit und Luft).^[257] In der Thermoelektrik wird das Kaltpressen auf unterschiedliche Materialien und Werkstoffe angewendet. Zum Beispiel wurden für Legierungen aus Antimon, Bismuth und Tellur die TE-Eigenschaften nach unterschiedlichen Kaltpressvarianten untersucht.^[294] Zudem sind Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Films aus n-Typ Ag_2Te -Nanodrähten auf einem flexiblen Kopierpapiersubstrat durch Kaltpressen beschrieben worden.^[298] Das Kompaktieren der getrockneten Tinte wurde mit einer zweisäuligen elektromechanischen Standprüfmaschine (Tira, TIRATEST 28100) unter einer Belastung von 95 kN durchgeführt. Das verwendete Einebenen-Presswerkzeug mit zweiseitiger Verdichtung (Pressstempel mit $D = 20$ mm) hat eine Pressfläche von $314,2 \text{ mm}^2$ und ermöglichte einen Pressvorgang mit $302,4 \text{ MPa}$. Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden zur Untersuchung der gedruckten Schichten und gepressten Volumenkörper vorgestellt.

4 Analytische Methoden

Zur umfassenden Charakterisierung sowohl der hergestellten TE-Schichten als auch der Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukte wurden die nachfolgend beschriebenen Analysemethoden genutzt. Die Laserbeugung wurde zur Bestimmung der Partikelgrößen der Ausgangsmaterialien sowie der Partikel innerhalb der Drucktinte angewendet. Die Viskosität der Drucktinte wurde mittels rheometrischer Untersuchungen charakterisiert. Die Charakterisierung der präparierten Schichten erfolgte mit Hilfe der Elektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie. Zur Strukturuntersuchung wurden Röntgendiffraktometrie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und Mikro-Computertomographie verwendet. Zur Charakterisierung der thermoelektrischen Eigenschaften kamen die Hot-Disk-Methode sowie die Bestimmung des Schichtwiderstands und des Seebeck-Koeffizienten zum Einsatz.

4.1 Bestimmung der Partikelgrößen

In Drucktinten sind die Partikelgrößen(-verteilung) wichtige Eigenschaften,^[204] die sowohl zum Verarbeitungserfolg der Postprozessierung sowie des Druckvorgangs beitragen als auch die Eigenschaften der TE-Schicht beeinflussen,^[41,235] und lassen sich mittels Laserbeugungsanalyse zuverlässig bestimmen.^[299] Die Messmethode (vgl. Abbildung 4.1) basiert auf der Wechselwirkung von Lichtwellen eines Laserlichts mit den Partikeln in einem heterogenen Stoffgemisch (Aerosol oder Suspension).^[300]

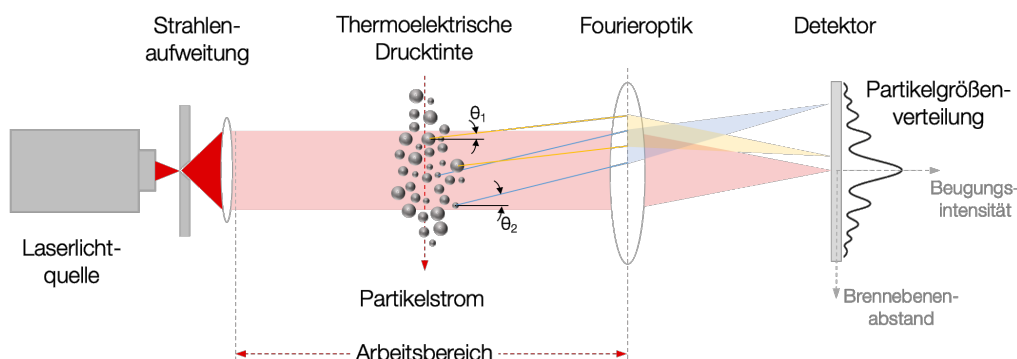


Abbildung 4.1: Partikelgrößenmessung durch Laserbeugung nach ISO 13320.

Der Abstand vom Brennebenenzentrum r_0 des ersten Intensitätsminimums in Abbildung 4.1 hängt von der Partikelgröße ab. Durch einen meist ringförmig segmentierten Detektor wird die Aufnahme der Beugungsintensitätsverteilung möglich.^[301] Die telezentrische

Streuung von unpolarisiertem Licht an einem sphärischen Partikel lässt sich dabei als Streuintensität wie folgt beschreiben.^[300]

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2\kappa^2 a^2} \cdot \{[S_1(\theta)]^2 + [S_2(\theta)]^2\} \quad (4.1)$$

Hierbei ist $I(\theta)$ die gesamte Streuintensität als Funktion des Beugungswinkels θ_n in Bezug auf die Strahlrichtung in Vorwärtsbewegung. I_0 ist die Beleuchtungsstärke, $\kappa = 2\pi/\lambda$ der Wellenvektor und a ist die Entfernung des Streuzentrums zum Detektor. $S_1(\theta)$ und $S_2(\theta)$ entsprechen dimensionslosen und komplexen Funktionen, die die Amplitudenänderung des senkrecht und parallel polarisierten Lichts beschreiben. In der Literatur sind unterschiedliche Ansätze zur Algorithmendefinition für die Berechnung von $I(\theta)$ zu finden.^[302] Einerseits wird die Lorenz-Mie-Theorie von Gustav Mie und Ludvig Lorenz für kugelförmige, isotrope und homogene Partikel angewendet.^[303] Die Mie-Streuung setzt sich aus Beugung, Brechung, Absorption und Reflexion zusammen. Die untere theoretische Grenze des Messbereiches für Partikel liegt nach der Lorenz-Mie-Theorie bei 10 nm. Alle Partikel können dabei mit einem komplexen Brechungsindex $N = m - ik$ beschrieben werden. N definiert den Gesamtindex, m den realen und ik den imaginären Anteil einer Substanz. Hierbei entspricht k dem Extinktionskoeffizienten (bezogen auf den Absorptionskoeffizienten des Materials und der Wellenlänge), $i \hat{=} \sqrt{-1}$ und m ist der reale Brechungsindex (Probe/Flüssigkeit oder Probe/Vakuum).^[304] Der Brechungsindex gilt als Voraussetzung für die Auswertung, jedoch zeigen Praxisanwendungen, dass der imaginäre Anteil k nicht immer bekannt ist und Partikelmischsysteme die Auswertung erschweren.^[305]

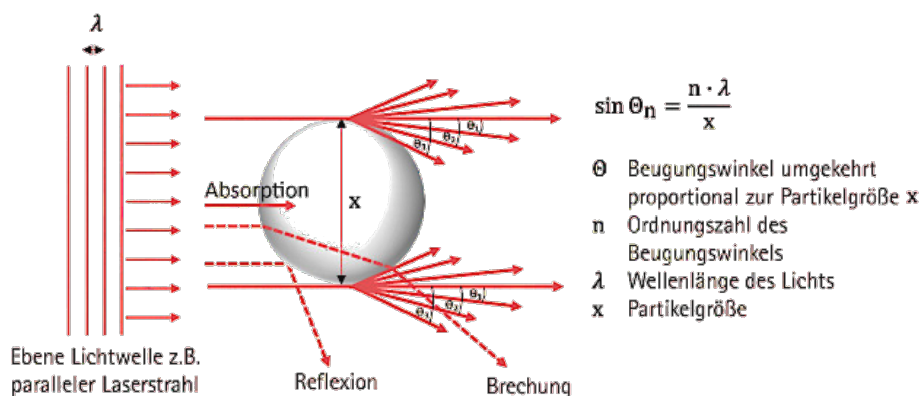


Abbildung 4.2: Fraunhofer-Beugung für sphärische Partikel mit Beugungsmusterüberlagerung im Hintergrund und Beugungswinkelberechnung.^[306]

Die Fraunhofer-Theorie (vgl. Abbildung 4.2) hingegen, die in dieser Arbeit angewendet wird, untersucht nur den Teil der Lichtablenkung, der aus der Beugung resultiert. Dies bringt den Vorteil, dass ohne Vorkenntnisse zu Brechungsindizes der Proben nun Analysen der Partikelgrößen durchgeführt werden können.^[307] Dabei wird $I(\theta)$ mit dem dimensionslosen Größenparameter $\alpha = \pi x/\lambda$ vereinfacht und drückt sich wie folgt aus.^[300]

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2\kappa^2 a^2} \cdot \alpha^4 \left\{ \frac{J_1(\alpha \cdot \sin\theta)}{\alpha \cdot \sin\theta} \right\} \quad (4.2)$$

Hierbei entspricht J_1 der BESSEL-Funktion erster Ordnung und erster Art.^[300] Die Fraunhofer-Theorie berücksichtigt keine Polarisation und vernachlässigt die mögliche Lichtpermeabilität der zu untersuchenden Partikel.^[300] Grundlage hierfür ist die Messung absorbierender Partikel innerhalb vergleichsweise kleiner Winkel (θ_n) in Vorwärtsrichtung (vgl. Abbildung 4.2). Dadurch sind keine optischen Konstanten wie bei der Lorenz-Mie-Theorie notwendig und die Grenze der Partikelgrößenmessung liegt unterhalb von $50 \mu\text{m}$.^[308] Der resultierende Äquivalentdurchmesser der beugungsgleichen Kugel ergibt die zu bestimmende Partikelgröße.^[300] Die Messungen wurden auf Basis der Fraunhofer-Theorie mit einem Mastersizer2000 (Malvern Panalytical GmbH) unter Standardbedingungen durchgeführt. Die Tintenproben wurden vor der Messung mit destilliertem Wasser gemischt. Der verwendete Helium-Neon-Laser hat eine Leistung von 4 mW und eine Strahldivergenz von $1,3 \text{ mrad}$. Der Messbereich liegt zwischen 20 nm und $2000 \mu\text{m}$.

4.2 Untersuchungen zum Fließverhalten der Drucktinten

Die Analyse des Fließverhalten der hergestellten Drucktinten auf Strukturviskosität gibt wichtige Hinweise für die Weiterverarbeitung durch das *doctor blading*.^[309] Strukturviskosität bedeutet dabei ein scherverdünnendes Verhalten, speziell die Abnahme von Viskosität und Schubspannung mit steigender Scherbelastung aufgrund von Strukturabbau/-umbau innerhalb der Probe.^[310] Mit Hilfe rheologischer Messungen kann die Viskosität η der Tinte untersucht werden. Die Rheologie basiert dabei auf der Elastizitäts- und Plastizitätstheorie sowie der Strömungslehre.^[311] Das zu untersuchende Fluid wird dabei mit einer von außen aufgebrachten Belastung (sog. Schubspannung τ) beansprucht. Das Resultat ist die Funktion der auftretenden Schubspannung $\tau = F/A$ der Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$ (sog. Fließkurve).^[312] Die Grundlage hierfür ist das Hooke'sche Gesetz für eine Scherbelastung $\tau = G \cdot \gamma$ mit G als Schubmodul und $\gamma = \Delta u/d$ als Scherung.^[313] Allgemein kann bei rheologischen Methoden zwischen zwei Systemen unterschieden werden. Einerseits das Searle-System^[314] mit festem Außen- und rotierendem Innenzylinder und sinngemäß umgekehrt das Couette-System (vgl. Abbildung 4.3).^[315]

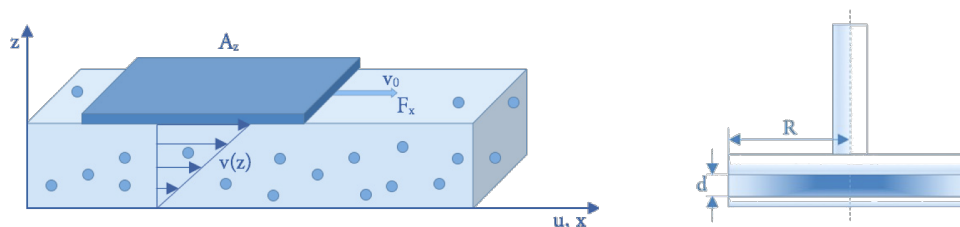


Abbildung 4.3: Links: Schematische Darstellung des Strömungsverlaufs im Couette-System und Rechts: des Rheometerwerkzeugs mit Platte-Platte-System.

Die hier angeführten Scherversuche werden mit einem Rotationsrheometer durchgeführt.^[316] Dessen Aufbau besteht aus zwei rotationssymmetrischen Bauteilen. Im Zwischenraum d befindet sich die zu untersuchende Drucktinte. Während ein Bauteil feststeht, dreht sich das

gegenüberliegende Bauteil mit einer definierten Geschwindigkeit ω und bestimmt damit die Scherrate $\dot{\gamma}$. Das notwendige Drehmoment M zur Aufrechterhaltung der definierten Scherrate gilt als Maß für die benötigte Schubspannung. Im Bereich mittlerer Deformationsgeschwindigkeiten kann für strukturviskose Fluide das Ostwald-de-Waele-Gesetz $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$ verwendet und die Viskosität η wie folgt ermittelt werden.^[309]

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (4.3)$$

Als Messaufbau wird die Platte-Platte-Anordnung verwendet (vgl. Abbildung 4.3). Im Vergleich zu anderen Systemen, wie dem coaxialen Zylinder oder dem Kegel-Platte-System, wird hier eine geringere Probenmasse benötigt. Ausgehend von den geometrischen Verhältnissen der Platten resultieren die Scherrate und die Schubspannung als Funktion des Radius R . Mit den vorangegangenen Konstanten und der gemessenen Umdrehungsgeschwindigkeit ω kann die Viskosität nun wie folgt beschrieben werden.^[317]

$$\eta = \frac{2 \cdot M \cdot d}{\pi \cdot R^4 \cdot \omega} \quad (4.4)$$

Die Fließgrenze ergibt sich demnach an dem Punkt, an dem die Scherrate so stark zunimmt, dass die Probe anfängt zu fließen.^[312] Das Messergebnis der Viskositätsmessung wird als lineares Diagramm mit der Schubspannung über der Scherrate dargestellt und die Fließgrenze definiert den Punkt, an dem die Messkurve die y-Achse verlässt.^[318] Für die Auswertung können verschiedene sog. Regressionsmodelle angewendet werden.^[319] Gängige Auswertungen werden durch Modelle nach Bingham,^[320] nach Casson^[321] und nach Herschel-Bulkley^[322] durchgeführt. Die Regressionsmodellierung erfolgte mit dem Herschel-Bulkley-Modell. Dieses Modell einer nicht-newtonschen Flüssigkeit wurde 1926 von Winslow Herschel und Ronald Bulkley eingeführt.^[323] Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die Dehnung, die die Flüssigkeit erfährt, auf nicht-lineare Weise mit der Spannung zusammenhängt. Die konstitutive Gleichung des Herschel-Bulkley-Modells wird im Allgemeinen wie folgt beschrieben.^[322]

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (4.5)$$

Hierbei ist τ die Schubspannung, $\dot{\gamma}$ die Scherrate, τ_0 die Fließgrenze, k der Konsistenzindex und n entspricht dem Fließindex. Ist die Bedingung $\tau < \tau_0$ erfüllt, verhält sich die untersuchte Probe nach Herschel-Bulkley wie ein starrer (nicht verformbarer) Festkörper, andernfalls verhält sie sich wie ein Fluid. Für $n < 1$ ist die Probe scherverdünnend, während für $n > 1$ die Probe scherverdickend ist. Wenn $n = 1$ und $\tau_0 = 0$, reduziert sich dieses Modell auf das Newtonsche Fluid und Ostwald-de-Waele-Gesetz.^[324] Die unbehandelten Proben wurden unter Standardbedingungen mit dem Rotationsrheometer Physica MCR 301 (Anton Paar) sowie dem Messsystem DG27-SN16916 (Platte-Platte-Anordnung PP25 \rightarrow $R = 12,5$ mm) gemessen.

4.3 Schichtdickenmessung

Die Schichtdickenmessung erfolgte einerseits zur Bestimmung der Schwindung der TE-Schichten während des Sinterprozesses und ist außerdem erforderlich zur Bestimmung des spezifischen Widerstands^[325] und der Wärmeleitfähigkeit.^[326] Schichtdicken lassen sich sowohl zerstörungsfrei bestimmen, als auch durch Nutzung von Methoden bei denen die Probe zur Messung zerstört werden muss.^[327] Bei der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung wird zwischen kontaktbehafteten (Magnetinduktiv-^[328] oder Wirbelstromverfahren)^[329] und berührungslosen Methoden (Ultraschall,^[330] Röntgenfluoreszenz,^[331] β -Rückstreuung^[332] oder photothermischer Analyse)^[333] unterschieden. Die Schichtdicken in dieser Arbeit wurden mit dem Wirbelstromverfahren (vgl. Abbildung 4.4) bestimmt.

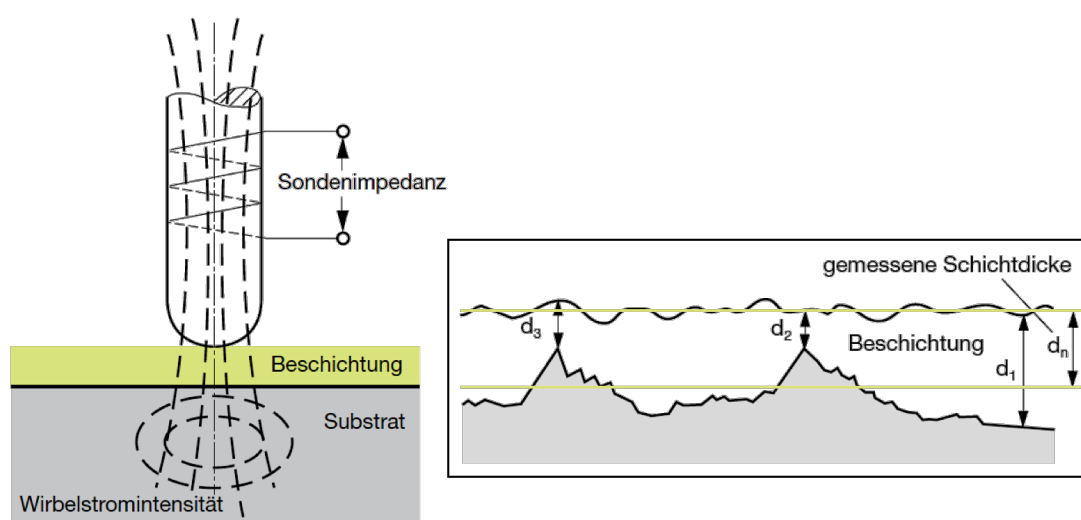


Abbildung 4.4: Schichtdickenmessung nach dem Wirbelstromprinzip mit resultierender Schichtdicke.^[204]

Ausschlaggebend für die Wahl dieses Verfahrens waren, neben der Zerstörungsfreiheit, die physikalischen Eigenschaften der gesinterten Schichten (elektrische Leitfähigkeit, kein Ferromagnetismus). Bei der Wirbelstrommethode kann prinzipiell zwischen drei (Werkstoff-) Kombinationen^[334] unterschieden werden:

- die zu untersuchende Schicht ist elektrisch nicht leitfähig und liegt auf einem elektrisch leitfähigen Substrat auf,
- die Schicht ist elektrisch leitfähig und das Substrat nicht,
- die Schicht als auch das Substrat sind elektrisch leitfähig.

Die zu analysierenden Schichten in dieser Arbeit sind der zweiten Kombination zuzuordnen. Hierbei erzeugt eine Erregerspule ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld, das dann im Substrat und der Druckschicht Wirbelströme erzeugt. Es resultiert ein Anstieg der Amplitude des Wirbelstromsignals aufgrund des mit der Schichtdicke ansteigenden Wechselwirkvolumens. Der magnetische Fluss $\Phi = f(d)$ vergrößert sich mit zunehmender Schichtdicke.^[335] Dieser Effekt kann nach erfolgter Kalibrierung des Messsystems zur

quantitativen Schichtdickenbestimmung genutzt werden. Die Messungen wurden unter Standardbedingungen an den unbehandelten Proben mit dem Schichtdickenmessgerät TG 1250-0.1 FN (SAUTER) und einer zusätzlichen Halterung (PROXXON), die einen gleichbleibenden Anpressdruck ermöglicht, durchgeführt.

4.4 Mikroskopische Methoden

Mit der Hilfe der Mikroskopie sollen die hergestellten Druckschichten auf die Materialstruktur hin untersucht werden. Von den vielfältigen Möglichkeiten dieser Verfahren wurden speziell die Rasterelektronen- sowie Transmissionselektronenmikroskopie genutzt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe von oberflächenanalytischen Verfahren, speziell hier der Rasterelektronenmikroskopie, sollen mögliche Partikelverbindungen, Kornstrukturen, Kornverformungen sowie Sinterstufen und Porositäten der Proben sichtbar gemacht werden. Dies soll u.a. Rückschlüsse auf die Durchführbarkeit der Herstellungsrouten geben sowie mögliche Korrelationen zwischen strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften offen legen. Prinzipiell werden oberflächenanalytische Verfahren nach der anregenden sowie nach der von der Probenoberfläche emittierten und bei der Analyse nachgewiesenen Strahlung unterteilt.^[336] Bei der Rasterelektronenmikroskopie finden Anregung und Nachweis nach der Benninghoven-Matrix^[337] durch Elektronen statt. Beim Elektronenbeschuss eines Festkörpers entstehen eine Vielzahl an Wechselwirkungen (vgl. Abbildung 4.5).^[338] Mathematisch ist die Eindringtiefe R_E des Elektronenstrahls wie folgt definiert.^[339]

$$R_E = \frac{U_0^2}{\rho \cdot b} \quad (4.6)$$

Hierbei ist U_0 die Primärspannung der Elektronenquelle, ρ die Massendichte und $b = 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2 \text{ V}^2 / \text{g}$ die Konstante nach Thomson-Whiddington.^[339] Das REM (vgl. Abbildung 4.5) ermöglicht eine Darstellung unterhalb der Lichtwellenlängengrenzen von Lichtmikroskopen.^[340] Hierbei werden an oberflächennahen Probenbereichen Bildauflösungen von bis zu 1 nm erreicht.^[341] Die REM-Bilderzeugung erfolgt entweder durch Sekundärelektronen (SE) als inelastische Streuung oder durch Rückstreuielektronen (engl. backscattered electrons - BSE) als elastische Streuung.^[342] SE-Aufnahmen wirken durch entsprechende Kontrastmechanismen häufig dreidimensional und ermöglichen eine detaillierte Interpretation.^[338] Durch BSE-Aufnahmen wiederum sind qualitative Aussagen hinsichtlich der Elementverteilung in der Probe möglich.^[343] Schwere Elemente bilden eine starke Rückstreuung und werden hell dargestellt wohingegen leichtere Elemente dunkler hervortreten.^[341] Prinzipiell wird für eine REM-Messung zunächst ein Elektronenstrahl in einer Feldemissionskathode aus den gängigen Materialien wie Wolfram oder Lanthanhexaborid unter Vakuum erzeugt.^[344] Danach wird dieser durch eine Wehnelt-Blende^[345]

fokussiert und mit einer als Anode geschalteten Lochblende beschleunigt (Spannung \propto Beschleunigung). Integrierte Ablenkspulen sorgen für eine rasterartige Abtastung der Druckschichten wobei magnetische Linsen für die notwendige Korrektur implementiert sind.^[346] Die vorhandenen Detektoren erfassen die durch Wechselwirkung entstandene, Elektronenstreuung und leiten diese an einen PC weiter. Dieses Signal wird in ein digitales Bild der Probe gewandelt.

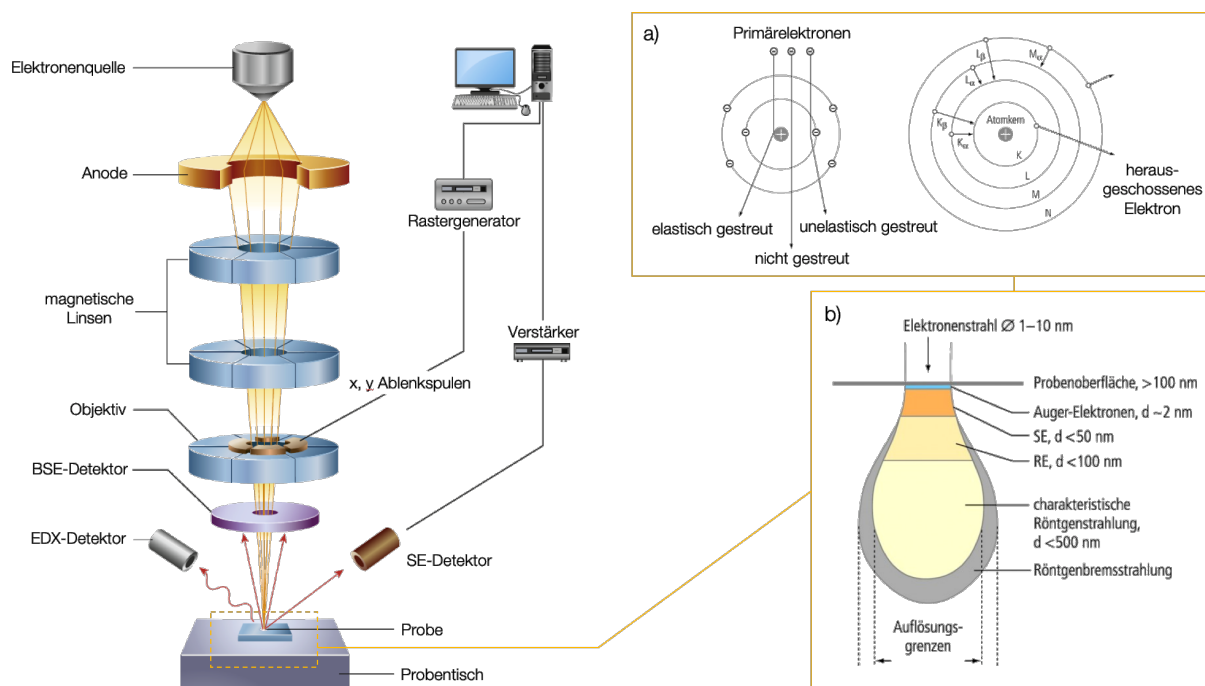


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops mit
a) Wechselwirkungen und b) Eindringtiefe.^[347,348]

Bei der inelastischen Strahlung der Sekundärelektronen tritt dabei ein gesonderter Effekt auf. Durch das Herausschlagen von Hüllelektronen und dem Wiederbesetzen mit freien/Elektronen eines höheren Energieniveaus entsteht eine Röntgenstrahlung (vgl. Abbildung 4.5). Diese auftretende Strahlung kann für die sog. energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt werden und wird im Folgeabschnitt der röntgenographischen Analysen näher erläutert. Die REM-Messungen der unbesputterten und für die Querschnittsbetrachtung mit Technovit 4071 eingebetteten Proben wurden an den Rasterelektronenmikroskopen XL30 ESEM-FEG (FEI/Philips) und Scios 2 DualBeam (FEI) durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die Analyse der inneren Mikrostruktur^[349] der hergestellten Druckschichten sowie für die Bewertung von Nanostrukturen^[350] von Partikeln und zur Abbildung von Atomen^[351] wird das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) herangezogen. Die wichtigsten Komponenten eines TEM^[347] sind die Elektronenquelle, elektrostatische Linsen zur Fokussierung der Elektronen vor und nach der zu messenden Probe sowie ein Detektionssystem für die durchscheinenden Elektronen (vgl. Abbildung 4.6).

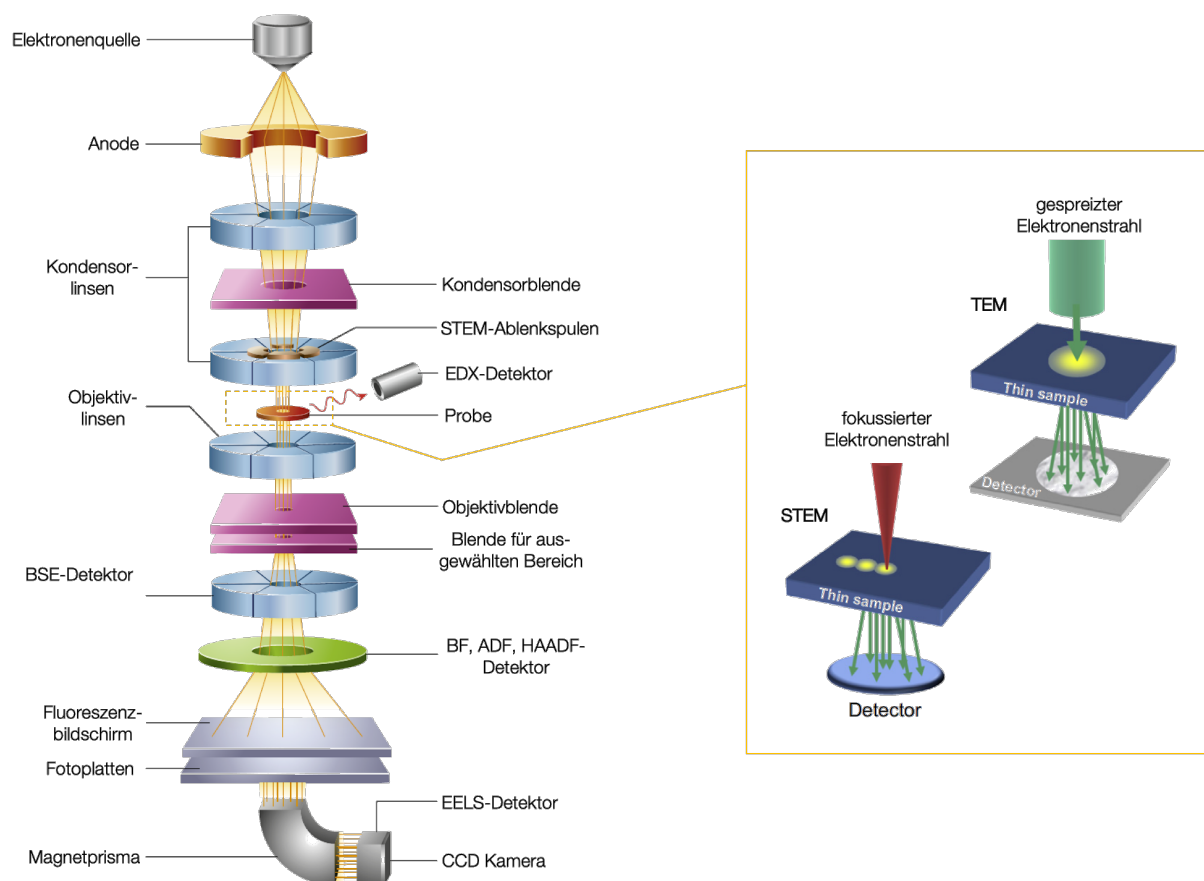


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops mit Abbildungsmethodik für TEM durch parallele Bildaufnahme und STEM durch serielle Erfassung der übertragenen Elektronen.^[347]

Die Elektronenkanone in einem TEM beschleunigt die Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 80 bis 300 keV um Materialstärken bis zu 1 μm zu durchdringen.^[349] Zudem kommen Monochromatoren zum Einsatz, um die Elektronen entsprechend ihrer Energie zu filtern und dadurch einen Elektronenstrahl mit nahezu einheitlicher Energie zu erzeugen.^[352] Im Gegensatz zum REM besitzen TEM mehr elektromagnetische Linsen die entlang der Elektronenstrahlrichtung als Elektronensäule angeordnet sind. Nachdem die Elektronen die Anode passiert haben, werden diese vor der Druckschichtprobe durch Kondensorlinsen zu einem Strahl mit kontrolliertem Durchmesser und Konvergenz fokussiert. Nach der Probe fokussiert die Objektivlinse die durchgelassenen Elektronen, um das Beugungsmuster und das erste Abbild zu erzeugen. Projektionslinsen/-blenden vergrößern dann das Bild (oder Beugungsmuster) auf das Detektionssystem. Zur Korrektur der sphärischen Aberration vor und nach der Messprobe werden spezielle Linsen eingesetzt.^[353] Dieser erreichen eine räumliche Auflösung von $\leq 0,05 \text{ nm}$.^[352] Aberrationskorrigierte Mikroskope mit verbesserter Elektronenoptik ermöglichen die Verwendung von Objektivlinsen mit Spaltmaßen von bis zu 5 mm Größe, wobei die räumliche Auflösung des Mikroskops unter 0,1 nm bleibt. Der Nachweis der übertragenen Elektronen erfolgt durch unterschiedliche Abbildungsmodifikationen (vgl. Abbildung 6.32). Der Kontrast in den entstehenden TEM-Bildern wird durch die Geometrie der Elektronenbeleuchtung,

die Elektronenstreuung innerhalb der Probe und dem Weg des Elektronenstrahls durch die Linsen, Blenden und des Detektionssystems nach der Probe bestimmt (vgl. Abbildung 4.6).^[347,349] Die in dieser Arbeit verwendeten Abbildungsmodifikationen wie die Hellfeld-Bildgebung (eng. Bright-field - BF),^[350] das hochauflösende TEM (HRTEM),^[354] das Raster-TEM (eng. Scanning TEM - STEM)^[347] sowie die hochwinkelige ringförmige Dunkelfeld-Bildgebung (eng. High angle annular dark field - HAADF) werden folgend beschrieben.^[351]

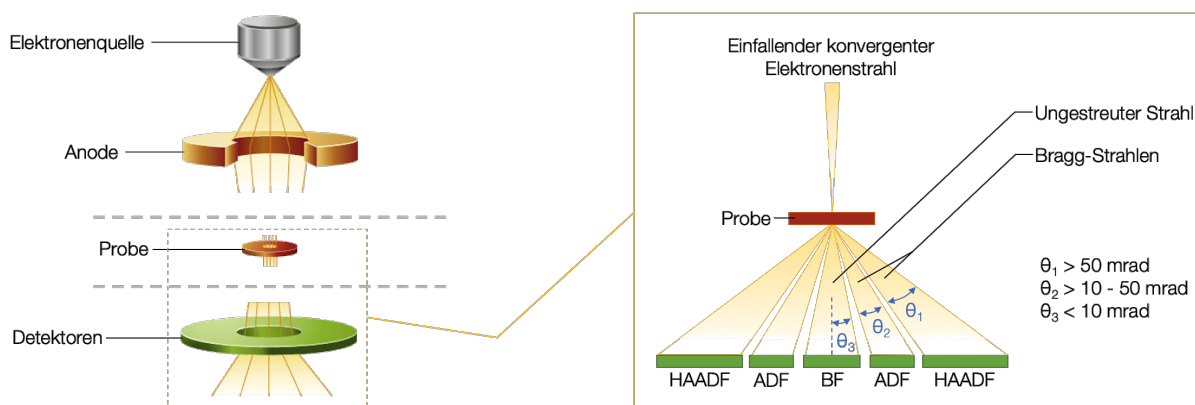


Abbildung 4.7: Schematische TEM-Abbildungsmodifikationen^[347] mit Streumechanismen und gängigen Detektoren.

In einem BF-Bild haben die Bereiche der Probe, die aktiv streuen, weniger Elektronen und daher einen dunkleren Kontrast. Es gibt einige mikrostrukturelle Merkmale, die die Elektronenstreuung, insbesondere die inelastische Streuung, lokal erhöhen und daher in einem BF-Bild als dunklerer Kontrast zu erkennen sind.^[347] Bei der HRTEM-Variante (mit Probendicken ≤ 100 nm) überwiegt die elastische Elektronenstreuung und die Elektronenwellen, die mit dem Kristallgitter wechselwirken, werden gebeugt sodass komplexe Interferenzmuster entstehen. Unter bestimmten Abbildungsbedingungen entsprechen diese Muster den Positionen der Atome.^[355] Der STEM-Modus wird durch zusätzliche Scanspulen ermöglicht, der einen fokussierten Elektronenstrahl anwendet (vgl. Abbildung 4.6) um Analysen in verschiedenen Bereichen der Druckschichten durchzuführen.^[351] Je nach Linsenmodifikation zur sphärischen Aberrationskorrektur können fokussierte Bereiche mit einem Durchmesser von weniger als 0,1 nm erfasst werden, was wiederum einer Positionierungsgenauigkeit von wenigen Atomsäulen entspricht.^[353] Mit dem STEM können neben der gängigen ringförmigen Dunkelfeldabbildung (eng. Annular dark-field - ADF), durch die HAADF-Methode die Elektronen erfasst werden, die unter sehr großen Winkeln ($\theta > 50$ mrad) inkohärent gestreut werden.^[347] Die Elektronenbeugung im TEM (eng. Selected-area electron diffraction - SAED) wird auch Bragg-Streuung genannt und ist analog zur Röntgenbeugung.^[356] Diese ermöglicht die orts aufgelöste Erfassung chemischer Zusammensetzungen und ist die am häufigsten verwendete Analyseverfahren des TEM.^[357] Diese Methode basiert auf der konstruktiven/ destruktiven Interferenz von kohärenten, elastisch gestreuten Elektronen. Diese können starke Strahlen übertragener Elektronen in bestimmten Winkeln zu den eintreffenden Elektronen erzeugen (vgl. Abbildung 4.8). Je

nach Ausrichtung des Kristalls bezogen auf den einfallenden Elektronenstrahl, können die elastisch gestreuten Elektronen nach der Probe fokussiert werden um damit ein Beugungsmuster zu erzeugen.^[347] Durch die detaillierte Analyse von Beugungsmustern kann die Kristallographie des Probenvolumens, das das Beugungsmuster erzeugt, bestimmt werden, einschließlich Gittertyp, Punktgruppe, Gitterparameter, lokale Kristallorientierung, Vorhandensein verschiedener Phasen und Phasenorientierungsbeziehungen.^[350]

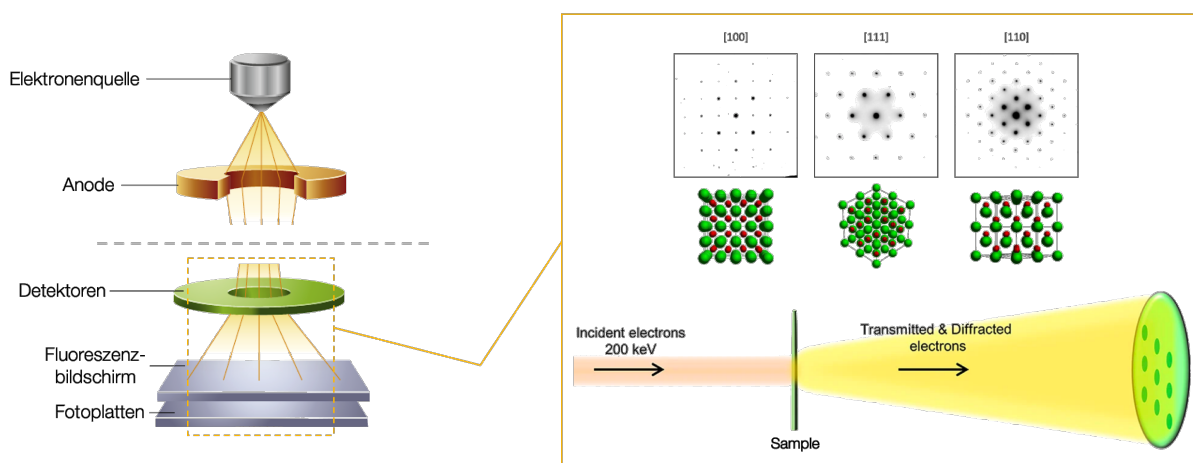


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Elektronenbeugung beim TEM mit Beugungsmuster von GaAs entlang drei verschiedener Zonenachsen.^[358,359]

Für die Probenpräparation ist folgendes zu beachten. Allgemein müssen die Messproben der Druckschichten eine elektronentransparente Dicke ($\leq 0,2 \mu\text{m}$) aufweisen. Zudem sind die meisten TEM-Probenhalter für Probendurchmesser von maximal 3 mm und einer Dicke von maximal 200 μm in Elektronenstrahlrichtung ausgelegt.^[347] Ferner erfolgte die Probenpräparation unter Berücksichtigung der mechanischen Stabilität der hergestellten Schichten. Diese wurden in einer Sandwichkonstruktion aus Molybdän-Trägerblenden und Silizium-Dummies als Verstärkung mit Spezialepoxydharz eingebettet. Die TEM-Untersuchungen wurden mit dem CM200 (FEI) und EDX-System DX4 (EDAX) durchgeführt. Ferner wurden für die STEM-Analysen das Tecnai F20 FEG (FEI) mit HAADF-, ADF- Detektor, Orius CCD-Kamera und EELS GIF Quantum sowie DigitalMicrograph (Gatan) genutzt.

4.5 Röntgenographische Methoden

Die Methoden in diesem Abschnitt haben das Ziel, die chemische Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien sowie die der hergestellten Druckschichten auf mögliche Fremdphasen qualitativ und quantitativ zu analysieren. Darüber hinaus sollen die Porencharakteristika der hergestellten Schichten untersucht und aufgezeigt werden.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlen^[360] durch Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895 und der vertieften Forschung zur Röntgenbeugung an Kristallen, speziell der Röntgendiffraktometrie (XRD),^[361] wurden die Grundlagen für die Untersuchung kristalliner Materialien geschaffen. Die experimentellen Methoden auf der Basis von Röntgenstrahlen, die in der Materialwissenschaft und -technik eingesetzt werden, lassen sich in drei Hauptkategorien einteilen.^[362] Hierbei sind Röntgenstrahlen hochenergetische elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von bis zu 10 nm.^[363]

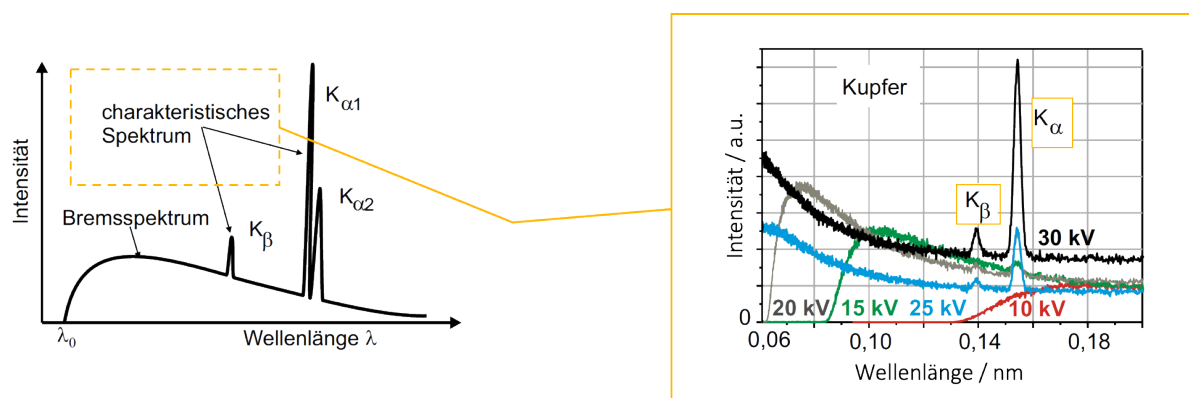


Abbildung 4.9: Links: Intensitäts- und Wellenlängenverteilung von einer erzeugten Röntgenstrahlung mit kontinuierlichen und charakteristischem Spektrum. Rechts: Beispielmessung von Kupfer mit Silizium-Drift-Detektoren (SDD).^[362]

Diese Wellen werden allgemein durch den Einsatz von gekapselten Röhren, Drehanoden oder Synchrotronstrahlungsquellen erzeugt.^[364] Funktionell betrachtet werden durch das Erhitzen eines Wolframdrahtes im Vakuum Elektronen erzeugt. Diese werden durch ein hohes Potenzialfeld beschleunigt und auf ein Objekt gerichtet, das Röntgenstrahlen aussendet.^[363] Die einfallenden Elektronen induzieren zwei Effekte, die zur Erzeugung von Röntgenstrahlung führen (vgl. Abbildung 4.14). Der erste bremst die Elektronen ab, die zur Emission von Röntgenphotonen mit einer breiten, kontinuierlichen Wellenlängenverteilung führt und auch Bremsstrahlung genannt wird.^[364] Der zweite Effekt beschreibt die Ionisierung der Atome durch das Ausstoßen von Elektronen aus den inneren Schalen. Im Allgemeinen verwenden XRD-Methoden nur die charakteristische Strahlung mit der höchsten Intensität, die K_{α} -Strahlung (vgl. Abbildung 4.9). Ein Großteil der restlichen Strahlung wird durch geeignete Filter oder Monochromatoren entfernt.^[363] Die Filterung basiert auf der nichtlinearen Absorption des Filtermaterials in Bezug auf die Wellenlänge, was zu Absorptionskanten führt.^[362] Je nach Filtermaterial liegt die Absorptionskante bei einer anderen Wellenlänge, was eine starke Absorption des kontinuierlichen Spektrums sowie der K_{β} -Strahlung ermöglicht, während der größte Teil der K_{α} -Intensität durchgelassen wird. Für alle sog. Targets gibt es geeignete Filtermaterialien, so wird bspw. für ein Co-Target ein Fe-Filter oder Cu-Target ein Ni-Filter je nach Anforderung der Messung verwendet.^[365] Wie bereits angemerkt, basiert die XRD-Methode auf charakteristischen

Beugungsphänomenen. Speziell bei einer kristallinen Struktur kommt es, aufgrund der periodischen Natur, zu konstruktiver Interferenz.^[363] Die zugehörige geometrische Interpretation wurde 1912 von William Lawrence Bragg und dessen Vater William Henry Bragg, welcher das Röntgendiffraktometer entwickelte, wie folgt definiert.^[366]

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (4.7)$$

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (4.8)$$

Die Braggschen-Gleichungen beschreiben den Zusammenhang aus Netzebenenabstand d_{hkl} , Einstrahlwinkel θ (auch Glanzwinkel genannt)^[367] und Wellenlänge λ , die an der Netzebene reflektiert wird. Die Interpretation der Beugungsanordnungen geschieht über die variablen Größen der Gleichungen. Der Faktor n in Gleichung 4.7 stellt die Ordnung der Interferenz dar und definiert sich mit $n \cdot \lambda$ als Wegdifferenz zwischen den zwei Teilstrahlen (vgl. Abbildung 4.10). Die folgende Abbildung zeigt die geometrischen Bedingungen für die Beugung und die Grundlage zur Bestimmung des Braggschen Gesetzes.

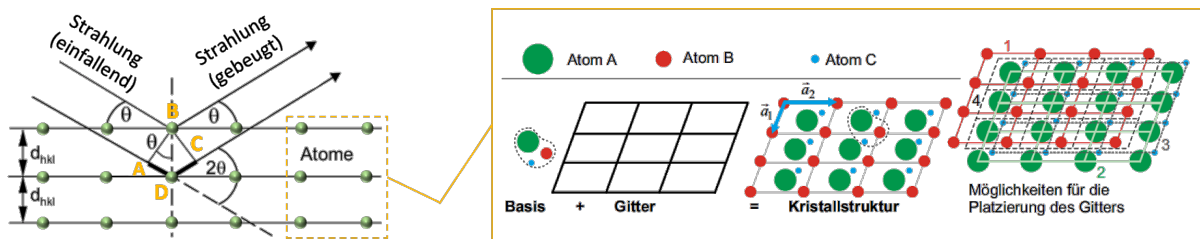


Abbildung 4.10: Links: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen. **Rechts:** Schematischer Aufbau einer Kristallstruktur.^[362]

Der Netzebenenabstand $d_{hkl} = \overline{BD}$ ist parallel zur Oberfläche des bestrahlten Kristalls. Nach dem Reflexionsgesetz^[368] sind Einfallswinkel und Reflexionswinkel $\alpha = \alpha' \hat{=} \theta$ gleich. Die Röntgenstrahlung dringt aufgrund der hohen Energieintensität in den Kristall ein und wird an einer tiefer liegenden Netzebene so reflektiert, dass die gebeugte Strahlung gleich der Strahlung an der Oberfläche aus dem Kristall austritt.^[362] Hierbei sind die einzelnen Teilstrahlen überlagert und phasenverschoben. Bei der Bedingung $\overline{ADC} = n\lambda$ interferieren beide Teilstrahlen in Form einer Verstärkung und singemäß umgekehrt wird die Strahlung ausgelöscht oder nur schwach verstärkt.^[363] Wenn $\theta \triangleleft \overline{ABD}$ entspricht, dann findet die o.g. konstruktiv verstärkende Interferenz statt. Die aus der Struktur des Kristalls röntgenographisch ermittelten Größen können in 5 Anteile untergliedert werden (vgl. Abbildung 4.11). Diese sind die Zahl der Reflexe N , Lage der Reflexe θ_i , Intensität der Reflexe I_i sowie die Reflexbreite (auch Schärfe, Halbwertsbreite HB oder eng. FWHM - full width at half maximum genannt) und das Linienprofil (Intensitätsverteilung über den Messbereich).^[362] Aus letzterem lassen sich elastische Spannungen σ im Werkstoff bestimmen. Die Reflexintensität gibt zudem Rückschlüsse auf die Atomverteilung in der Elementarzelle und ermöglicht die Verifizierung der Geometrie (interatomare Abstände, Winkel) sowie röntgenographischen Dichte. Die Bestimmung der Indizierung (hkl) und Symmetrie

(Auslöschungen, Raumgruppe) wird durch die qualitative Analyse von I_i und θ_i möglich und gibt zudem die Zellparameter (Gitterkonstanten - α , β , γ , a_i) preis.^[369] Werden bei der Bestrahlung nur einzelne und sehr scharfe Beugungsinterferenzen generiert, kann ein Einkristall vorliegen. Sind hingegen sehr viele Beugungsinterferenzen zu verzeichnen kann eine niedrigsymmetrische Kristallstruktur oder ein Mischkristall aus mehreren Phasen vorliegen. Der deutlichste Unterschied von Einkristall zu Pulver liegt in punktförmigen Reflexen zu Beugungskegel und lässt sich durch Flächendetektoren aufzeigen. Sind keine Beugungsinterferenzen zu verifizieren, gibt es innerhalb des Eindringbereiches der Strahlung keine gebeugten Netzebenen und es liegt vermutlich eine röntgenamorphe Probe vor.^[370] Hierbei entspricht HB der Halbwertsbreite und ist die Breite des Beugungsprofils bei halber Höhe der Nettointensität. Die Integralbreite (IB) entspricht der Breite eines flächengleichen Rechtecks mit der Höhe der Nettointensität. Für die verschiedenen Profilformen $Y(2\theta) = S(2\theta) \otimes G(2\theta)$ bedeutet $Y(2\theta)$ das gemessene Beugungsprofil, $G(2\theta)$ das Geräteprofil und $S(2\theta)$ entspricht dem physikalischen Profil.

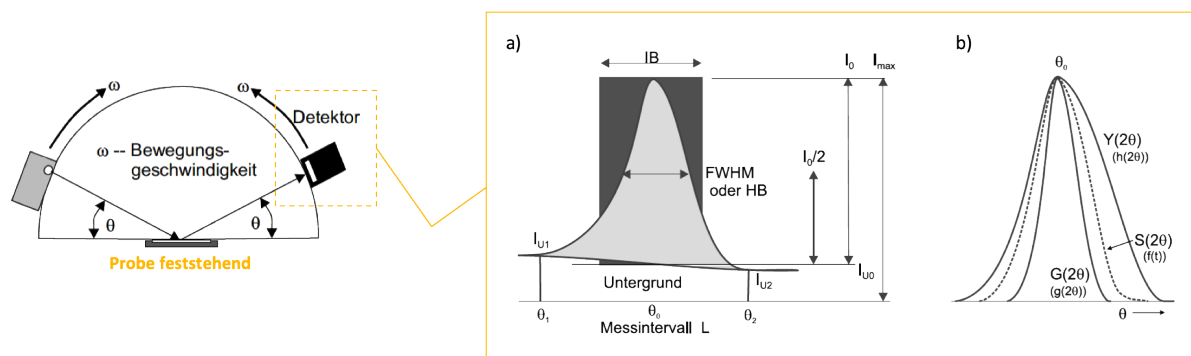


Abbildung 4.11: Links: Schematischer Aufbau eines θ - θ -Goniometers. **Rechts:** a) Kenngrößen des Beugungsprofils mit b) unterschiedlichen Profilformen.^[362]

Real findet die Beugung nicht nur an den ersten zwei Netzebenen (vgl. Abbildung 4.10) statt, sondern im Bereich der Eindringtiefe der divergenten Röntgenstrahlung. Die Eindringtiefe ist vom Beugungswinkel abhängig und wird durch die Absorb- sowie Extinktion bestimmt.^[363] Die Strahlführung wird durch die fokussierende Geometrie gewährleistet. Hierbei kommt häufig das von Friedmann und Parrish um 1945 entwickelte und als Bragg-Brentano-Geometrie bezeichnete Fokussierungsprinzip zum Einsatz.^[370] Bei der Bragg-Brentano-Anordnung befinden sich Röhrenfokus, Probe und Detektorspalt wie in Abbildung 4.11 auf einem Fokussierkreis (sog. Goniometerkreis), dessen Radius mit zunehmendem Beugungswinkel abnimmt.^[362] Die Beugungsbedingung erfüllen nur die Kristallite, deren Netzebenen, wie in Abbildung 4.12 gezeigt, parallel zur Oberfläche liegen wobei die Pfeillänge hierbei dem Netzebenenabstand entspricht und die mit o markierten Körner nicht zur Beugungsinterferenz beitragen.^[371] Um die Kristallstrukturparameter (Volumen- bzw. Mengenanteil)^[371] von Mischkristallen zu bestimmen wird die quantitative Phasenanalyse herangezogen. Je nach der untersuchten Probe und dem Zweck der Analyse können dabei verschiedene Methoden wie u.a. die Rietveld-Methode verwendet werden.^[370]

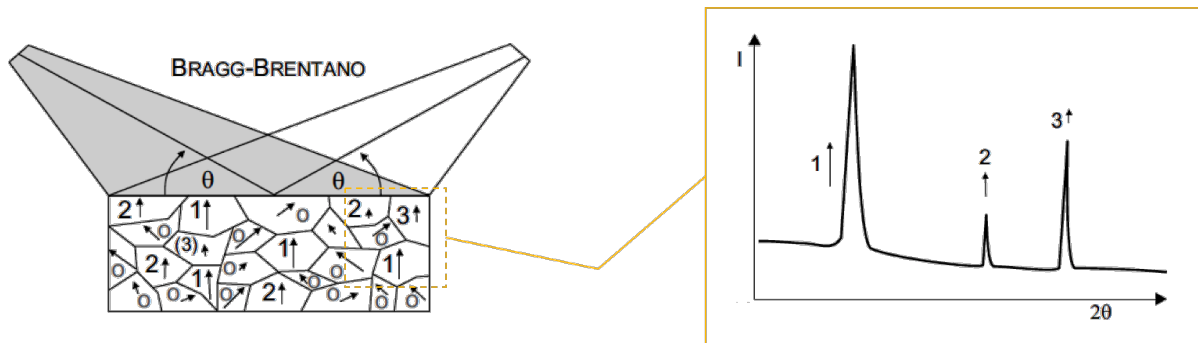


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Kristallitstruktur eines polykristallinen Werkstoffs und seiner Kristallitorientierung mit resultierendem schematischem Diffraktogramm nach Bragg-Brentano. ^[362]

Diese hat ihren Ursprung in der Kristallstrukturanalyse polykristalliner Systeme, ^[372] und wird hier für die Bestimmung der Mengenanteile der einzelnen Phasen eingesetzt. Das Verfahren wurde 1966 von Hugo Rietveld entwickelt ^[373] und benötigt zur Verfeinerung des gemessenen Beugungsdiagramms für alle zu analysierenden Phasen ein Strukturmodell. ^[374] Dadurch grenzt es sich zu anderen WPPF-Methoden (Whole powder pattern fitting) wie bspw. der Pawley-Methode ^[375] ab und erfolgt durch die Minimierung der in der folgenden Gleichung angegebenen Funktion S . ^[376]

$$S = \sum w_i |y_{i0} - y_{ic}|^2 \quad (4.9)$$

In dieser Gleichung sind y_{i0} die gemessenen und y_{ic} die berechneten Intensitäten an jeder 2θ -Position i . Der Wichtungsfaktor $w_i = 1/y_{i0}$ wird aus den experimentellen Fehlergrenzen entnommen und ist die reziproke Varianz des i -ten Messpunktes. ^[377] Am Ende der Rietveld-Verfeinerung muss geprüft werden, ob die Ergebnisse zuverlässig sind und bestimmte Standardkriterien erfüllen. Ein sehr geeignetes Kriterium für die Verfeinerung sind Differenzdiagramme zwischen beobachteten und berechneten Daten. Bei großen Diskrepanzen müssen die verschiedenen Parameter, die bei der Verfeinerung berücksichtigt werden, überprüft werden. Das berechnete Kriterium R_{wp} (Residuals weighted profile) gibt eine zuverlässige Auskunft über die Anpassungsqualität. Dabei steht der kleinste R_{wp} -Wert für die beste Verfeinerung (vgl. Gleichung 4.10). Der Parameter R_{exp} (Expected profile residual) stellt das erwartete Minimum von R_{wp} in Abhängigkeit von der Anzahl der Versuchspunkte (N) und der Anzahl der verfeinerten Parameter (Q) dar.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i0} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{i0})^2}} \quad (4.10)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - Q}{\sum_i w_i (y_{i0})^2}} \quad (4.11)$$

Das Verhältnis beider Parameter ergibt die Anpassungsgüte (GOF - goodness of fit), ein weiteres Kriterium für die Qualität der Verfeinerung und ist wie folgt definiert.

$$GOF = (R_{wp}/R_{exp})^2 \quad (4.12)$$

Um eine abschließende Aussage über die Güte der Verfeinerung (vgl. Abbildung 4.13) zu treffen sind folgende Punkte zu berücksichtigen. Alle R-Werte sowie die Differenzkurve deuten auf eine gute Verfeinerung hin. Zudem sind geringe, physikalisch sinnvolle Standardabweichungen bestimmt und die verfeinerten Parameter zeigen physikalisch realistische Werte.^[378]

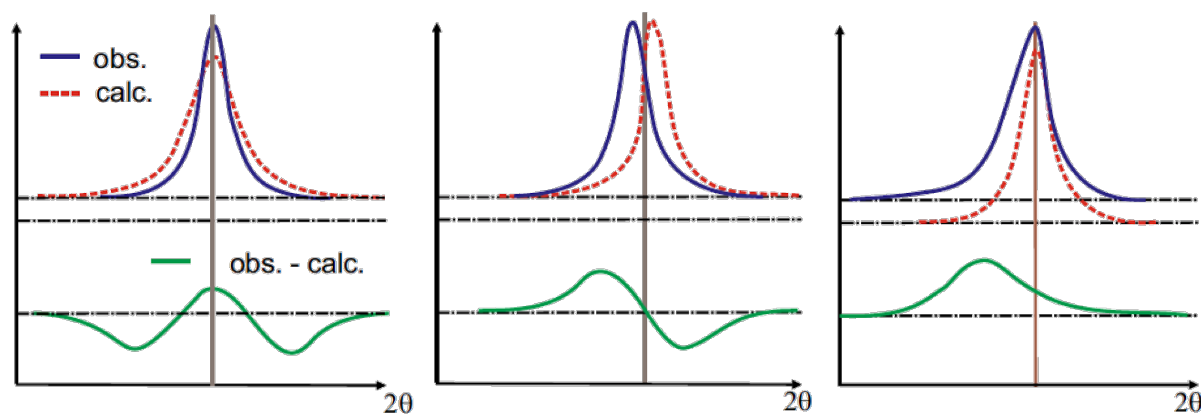


Abbildung 4.13: Verläufe der Differenzkurve bei falscher Parameterwahl als Ergebnisse der Rietveld-Methode (**Links:** Profilfehler - Profil zu breit, **Mitte:** Zellparameter zu klein, **Rechts:** Asymmetrie des Profils).^[362]

Die Phasenzusammensetzung wurde, nachdem die Proben der TE-Schichten und dem Ausgangsmaterial gemahlen und in einen Backloading-Probenhalter überführt waren, mit dem PANalytical Empyrean Bragg-Brentano-Diffraktometer (Cu-K $\alpha_{1/2}$ -Strahlung) unter Standardbedingungen gemessen. Die gepressten Schenkel wurden als Volumenkörper mit dem D8 Discover von Bruker untersucht. Die Beugungsmuster wurden in Reflexionsgeometrie gemessen und die erhaltenen Daten mit der Rietveld-Methode sowie der Software Topas Academic V6^[379] ausgewertet.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die chemische Zusammensetzung von Materialien und die Verteilung der verschiedenen Phasen sind entscheidend für das strukturelle/ funktionelle Verhalten der thermoelektrischen Druckschichten.^[346] Die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung kann hierbei zum Verständnis und zur Kontrolle wichtiger Merkmale wie der Oxidation der Proben verwendet werden.^[380] Die chemische Analyse am REM kann dabei von Vorteil sein, da diese neben den bereits genannten BSE auch mit der Röntgenanalyse, der sog. energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX), möglich ist. Durch den Beschuss der Druckschichten im REM mit Elektronen entstehen Bremsstrahlung und die charakteristische Röntgenstrahlung.^[381] Die charakteristische Röntgenstrahlung wird durch Elektronenübergänge in den Atomen der Probe erzeugt (vgl. Abbildung 4.14).^[347] Röntgenstrahlen

können aus dem gesamten Elektronenwechselwirkungsvolumen austreten und bis zu $1\ \mu\text{m}$ tief in die Druckschichten reichen (vgl. Abbildung 4.5). Daher ist die räumliche Auflösung mit der EDX-Analyse selbst bei einem stark fokussierten Elektronenstrahl auf $1\ \mu\text{m}^3$ begrenzt.^[380] EDX-Detektoren bestehen u.a. aus Halbleiterchips, die die entstehenden Röntgenstrahlen in Elektronenlochpaare umwandeln und dann einen elektrischen Strom bilden.^[380] Das erzeugte elektrische Signal ist hierbei proportional zur Energie der einfallenden Röntgenstrahlung.^[382] Auf diese Weise kann der Detektor, während einer Erfassungszeit von einigen Minuten, die Anzahl der Röntgenquanten zählen, die mit einer definierten Energie an einer Stelle der Probe erfasst werden^[347] und es ergibt sich ein energiedispersives Röntgenspektrum.^[381]

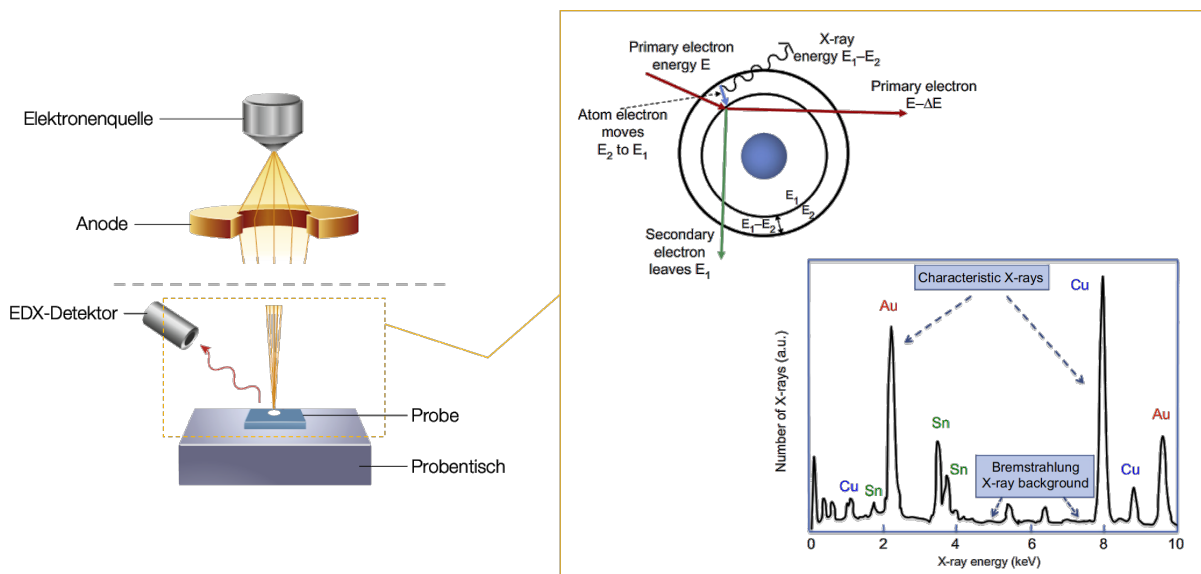


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) beim REM mit erzeugtem Röntgenspektrum.^[347]

Durch die Bestimmung der Röntgenquantenenergie kann nun die oberflächennahe Elementzusammensetzung analysiert werden (vgl. Abbildung 4.14).^[383] Die Genauigkeit der lokalen chemische Zusammensetzung der EDX-Messungen am REM entspricht 1 % gegenüber denen am STEM mit 0,1%.^[346,382] Die EDX-Analysen wurden an den teils eingebetteten Proben (vgl. REM-Präparation) an den Rasterelektronenmikroskopen XL30 ESEM-FEG (FEI/Philips) und Scios 2 DualBeam (FEI) durchgeführt.

Röntgen-Mikrocomputertomografie (μ -CT)

Für die Untersuchung der Porencharakteristik der TE-Schichten wird die Röntgen-Mikrocomputertomografie verwendet. Grundsätzlich nutzt diese Messmethode, ähnlich wie die Tomografie und die Röntgen-Computertomografie, Röntgenstrahlen, um Querschnittsbilder eines physischen Objekts zu erstellen, die zur Nachbildung eines virtuellen Modells verwendet werden können.^[384] Im Bereich der zerstörungsfreien Messverfahren, liegen beim μ -CT die Pixelgrößen jedoch im Mikrometerbereich ($1\text{-}100\ \mu\text{m}$).^[385] Das erste μ -CT wurde

1982 von Jim Elliott entwickelt und erreicht Auflösungen im Bereich von $50\ \mu\text{m}$.^[386,387] Bei der Röntgentomografie wird eine hohe Anzahl (durchschnittlich zwischen 500 und 3000) von 2D-Projektionen (digitale Röntgenbilder) einer Probe aus vielen verschiedenen Winkeln mit durchdringenden Röntgenstrahlen aufgenommen.^[388] Nach der Aufnahme wird aus den 2D-Projektionen rechnerisch ein 3D-Bild des Absorptionsvermögens der Probe rekonstruiert (vgl. Abbildung 4.15).^[389] Die Auswahl der Röntgenstrahlen erfolgt auf der Grundlage eines ausgewogenen Verhältnisses zwischen der Durchdringung der Probe und der Abschwächung durch die Probe (Absorptionskoeffizient).^[390] Dadurch wird ein ausreichender Kontrast für die Unterscheidung der markanten inneren Merkmale ermöglicht. Der Kontrast ergibt sich aus der unterschiedlichen Abschwächung der Röntgenstrahlen, die durch den Absorptionskoeffizient der einzelnen Materialien bestimmt wird.^[385] Der Kontrast ist demnach der Unterschied in der Intensität zwischen einem Bild und seinem direkten Hintergrund im Verhältnis zur Gesamtintensität des Hintergrunds. Wenn ein Material dicht ist oder schwere Elemente enthält, werden mehr Röntgenstrahlen abgeschwächt und die Durchlässigkeit wird entsprechend verringert.^[389] Nach der Datenerfassung kann das 3D-Volumen durch Untersuchung wichtiger virtueller Querschnittsbilder oder des gesamten Bildstapels abgefragt werden.^[391] Die Projektionsbilder werden durch die schrittweise Drehung der Probe erstellt (vgl. Abbildung 4.15).^[392]

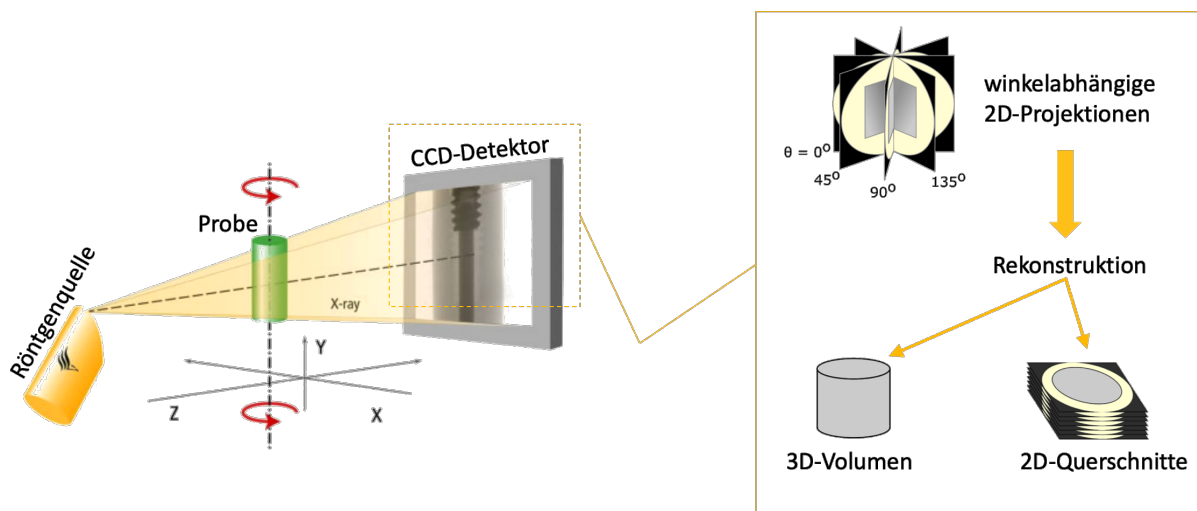


Abbildung 4.15: Links: Schematischer Ablauf der μ -CT-Messung.^[393] **Rechts:** Die Rohausgabe des Tomogramms und Ergebnisse der Rekonstruktion.^[394]

Die Rohdaten des Tomogramms (rekonstruiertes tomografisches Bild) besteht aus einer Reihe von Projektionen der Probe, die in verschiedenen Winkeln aufgenommen wurden um diese dann digital zu rekonstruieren. Zwei häufig verwendete Verfahren hierfür sind die gefilterte Rückprojektion^[395] und die iterative Rekonstruktion.^[396] Die Rekonstruktionsalgorithmen geben einen Datensatz aus, der dann für die fortführende Analyse geeignet ist.^[389] Dieser kann in einer virtuellen Umgebung auf verschiedene Weise, entweder als gerendertes 3D-Volumen oder auch als 2D-Querschnitte betrachtet werden.^[391] Die computertomographischen Messungen wurden mit dem μ -CT Nanotoms von GE/ Phoe-

nix Sensing and Inspection durchgeführt. Die Abstände zwischen Röntgenquelle, Probe und Detektor wurden so gewählt, dass eine Voxelgröße von 1,5 μm erreicht wurde. Die Röntgenröhre wurde mit 80 kV und einem Strom von 70 μA betrieben. Es wurde ein Satz von 1080 Röntgenbildern mit einer Auflösung von $2304 \cdot 2304$ Pixeln aufgenommen. Die Rekonstruktion des dreidimensionalen Probenvolumens wurde mit dem Programmpaket Phoenix Datos X 2.0 (GE/Phoenix Sensing and Inspection) durchgeführt. Die Porengrößen- und Stegdickenverteilungen wurden aus den CT-Daten mit der Software CTAnalyser 1.17 (Skyscan/Bruker microCT) berechnet. Der Datenimport und die differentielle Schwellenwert-basierte Binarisierungsprozedur vor den eigentlichen Berechnungen wurden nach Betke et al.^[397] durchgeführt.

4.6 Wärmeleitfähigkeitsmessung

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit κ ist von zentraler Bedeutung um die thermoelektrische Güte zT der Schichten zu bestimmen.^[398] Die physikalischen Grundlagen dahingehend wurden bereits im Abschnitt der Transportkoeffizienten beschrieben. Es gibt zwei Verfahrensvarianten zur Messung der Wärmeleitfähigkeit. Hierbei handelt es sich um sog. stationäre^[399] und instationäre^[400] Verfahren. Die radiale Wärmestrommethode^[401] und die Guarded Hot-Plate-Methode^[402] sind Beispiele für stationäre Verfahren. Neben der 3ω -Methode,^[403] der TDTR-Methode (Time domain thermoreflectance)^[404] und der LF-Methode (Laser flash)^[405] sind auch die TPS-Methode (Transient plane (heat) source)^[326] als instationäre Verfahren bekannt. Die TPS-Methode wird auch Hot-Disk Methode (vgl. Abbildung 4.16) genannt^[406] und dient zur schnellen Messung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit in dünnen Schichten.^[407] Zu den wichtigsten Vorteilen der Hot-Disk Methode gehören ein großer Wärmeleitfähigkeitsmessbereich von 0,005 W/m·K bis 1800 W/m·K, eine breite Palette von Materialtypen (von Flüssigkeiten^[408] über Gele^[409] bis hin zu Feststoffen^[410]), eine einfache Probenvorbereitung, Zerstörungsfreiheit und eine hohe Genauigkeit.^[411] Die Entwicklungen dieser Methode begannen 1979 durch Silas E. Gustafsson und wurden 1989 patentiert.^[412] Diese Messmethode ist eine weit verbreitete Standardanwendung und erfüllt die ISO 22007-2.^[413] Gemessen wird mit einem Doppelspiralensensor, der aus einem dünnen Nickeldraht (10 μm) besteht.^[406] Dieser wird durch die Kapselung zwischen zwei dünnen Polyimid-, Mica oder Kaptonfolien elektrisch isoliert.^[411] Allgemein wird während der Messung der Sensor zwischen zwei zu untersuchende Proben gelegt und mit einem kleinen konstanten Strom der Leistung P_0 versorgt. Dabei dient der Sensor auch als Temperaturmonitor, so dass die Temperaturerhöhung durch Widerstandsmessung genau bestimmt wird.^[414] Dieser Temperaturanstieg $\Delta T(\tau)$ ist stark abhängig von den Wärmetransporteigenschaften des den Sensor umgebenden Materials und kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$\Delta T(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} \cdot r \cdot \kappa} \cdot D(\tau) \quad \text{mit } \tau = \sqrt{\frac{t}{\Theta}} \quad (4.13)$$

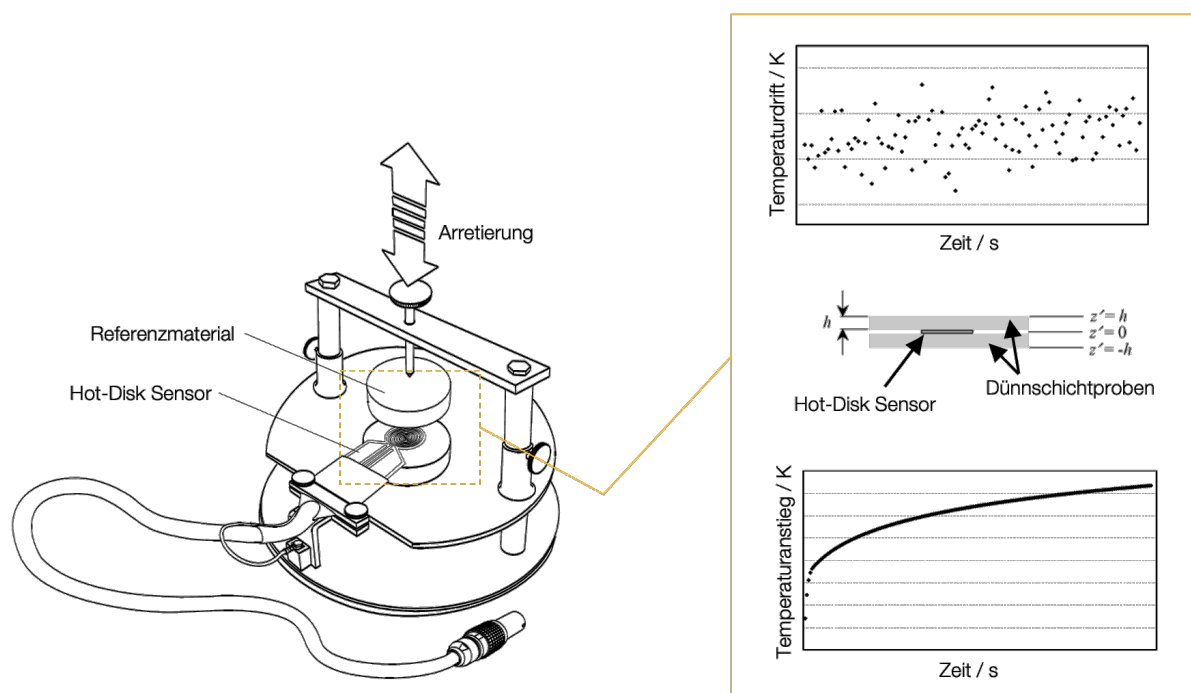


Abbildung 4.16: Links: Schematische Darstellung des Messaufbaus der Hot-Disk Methode. **Rechts:** Dünnschichtmessung mit exemplarischen Ergebnissen für Temperaturanstieg und -drift.^[411]

Durch die Messung des Temperaturanstiegs $\Delta T(\tau)$ über einen kurzen Zeitraum, ist es möglich, genaue Informationen über die Wärmetransporteigenschaften des umgebenden Materials zu erhalten.^[415] Hierbei entspricht P_0 dem Leistungseintrag, r dem Sensorradius sowie $D(\tau)$ der dimensionslosen Zeitfunktionsvariablen und τ ist das charakteristische Zeitverhältnis mit $\Theta = r^2/\kappa$ als charakteristische Zeit.^[411] Bei der Verwendung der Hot-Disk-Technik zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, wird dem Sensor zum Zeitpunkt $t = 0$ ein konstanter elektrischer Strom zugeführt und dann die Temperaturänderung des Sensors als Funktion der Zeit aufgezeichnet.^[416] Der durchschnittliche Temperaturanstieg im Bereich des Hot-Disk-Sensors kann durch Messung des Gesamtwiderstands des Hot-Disk-Sensors wie folgt bestimmt werden.^[411]

$$R = R_0[1 + \alpha \Delta \bar{T}(t)] \quad (4.14)$$

Hierbei ist R der elektrische Gesamtwiderstand zum Zeitpunkt t , R_0 ist der Anfangswiderstand bei $t = 0$, α ist der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstands des Sensormaterials.^[417] Mit der Gleichung 4.14 lässt sich \bar{T} in Abhängigkeit von der Zeit genau bestimmen. Ist die Beziehung zwischen t und τ bekannt, kann \bar{T} als Funktion von $D(\tau)$ auftragen werden und resultiert in einer geraden Linie. Die Steigung dieser Linie ist $P_0/(\pi^{3/2} \cdot r \cdot \kappa)$, woraus sich die Wärmeleitfähigkeit κ berechnen lässt.^[411] Der verwendete Sensor, der aus einem doppelspiraligen Nickeldraht besteht, kann als eine Scheibe betrachtet werden, die aus einer bestimmten Anzahl (m) konzentrischer Ringe besteht.^[414]

Der kleinste Ring definiert sich als r/m mit r als (Sensor-)Radius des größten Rings. Die Gesamtlänge des Nickeldrahtes ist wie folgt definiert.^[406]

$$L = \sum_{l=1}^m 2\pi l \frac{r}{m} = (m+1)\pi r \quad (4.15)$$

Bei Volumenkörpern basiert die Wärmeleitfähigkeitsmessung auf der Annahme, dass die Probenabmessungen aus Sicht des Sensors unendlich sind oder innerhalb der kurzen Messzeit praktisch als unendlich angesehen werden können, so dass die Probengrenzen den vom Sensor gemessenen Temperaturanstieg nicht beeinflussen.^[406] Bei dünnen Proben oder einem stark leitenden Material ist es nicht praktikabel, die Messzeit so zu verkürzen, dass die Probe während dieser Zeit unendlich erscheint.^[411] Für den Fall, dass der Einfluss der Probendicke nicht ignoriert werden kann, wird die folgend bekannte Methode,^[418,419] für dünne Schichten angewendet (vgl. Abbildung 4.16). Der Sensor wird, genau wie bei Volumenkörpern, zwischen zwei dünne Proben mit der Dicke h gelegt. Die Außenflächen der beiden Platten sind mit einem Standardmaterial bedeckt, um ungewollte Temperaturunterschiede während der Messung zu vermeiden. Theoretisch wird diese Bedingung erfüllt, indem man sog. Spiegelbilder der gleichen Stärke wie die ursprüngliche reale Wärmequelle ($Q_0 = P_0/((m+1)\pi a)$) in $z' = \pm 2h, \pm 4h, \dots$ Ebenen einführt und der Wärmetransport nun wie folgt resultiert.^[411]

$$Q = Q_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^m \delta\left(r' - \frac{l \cdot a}{m}\right) \delta(z' - 2nh)u(t') \quad (4.16)$$

Hierbei entspricht $u(t')$ der Heaviside-Funktion^[420] für die Werte 0 ($t' < 0$) und 1 ($t' \geq 0$). Bei dieser theoretischen Analyse wird davon ausgegangen, dass bei dünnen Plattenproben die Abmessungen in der xy -Ebene unendlich sind.^[411] Dies ist in der Realität nicht der Fall, da alle Probengrößen begrenzt sind. Daher ist es wichtig, dass die Probengrenzen während der Messzeit t einen geringen Einfluss auf das Messergebnis haben. Man kann eine Abtasttiefe Δp definieren, die den Abstand von der Sensorkante zur nächstgelegenen freien Oberfläche der Probe markiert. In verschiedenen Publikation^[411,421,422] wurde gezeigt, dass wenn $\Delta p \geq \sqrt{4 \cdot \kappa \cdot t}$ ist, kann der Einfluss der Probengröße auf das Endergebnis vernachlässigt werden. Für dünne Schichten definiert Δp den erforderlichen Mindestabstand vom Rand des Sensors und der nächstgelegenen Probengrenze in der xy -Ebene.^[415] Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit wurden mit der Hot Disk TPS 2500 S von Hot-Disk AB durchgeführt. Die Dünnschichten wurden unter Standardbedingungen mit dem Dünnschichtmodul aus der mitgelieferten Software und dem Sensor 7280 ($r = 14,7$ mm; kaptonisoliert) für 10 s bei 1 W gemessen. Die Messungen der Eduktpulver und Volumenkörper wurden im Standardmodul mit dem Sensor 5465 ($r = 3,2$ mm; kaptonisoliert) für 1 s und 50 mW analysiert. Als Standard wurden für die Messung Stahlgrundkörper ($D = 5$ cm, $h = 3$ cm) mit einer Wärmeleitfähigkeit von $13,3$ W/m·K und einer thermischen Diffusivität von $3,6$ mm²/s verwendet.

4.7 Schichtwiderstandsmessung

Die elektrische Leitfähigkeit σ , ist wie bereits beschrieben, eine weitere zentrale Größe um die Gütezahl zT der hergestellten Druckschichten zu bestimmen.^[9] Aufgrund der Geometrie der hergestellten Schichten, speziell der Schichtdicke, wird zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit die Vierpunktmessung (eng. 4-point-probe) herangezogen.^[325] Diese zerstörungsfreie Messmethode^[423] integriert dabei die sog. Wheatstone Brücke.^[424] Diese birgt den Vorteil der „Eliminierung“ der Kontakt- und Leitungswiderstände während der Messung.^[425]

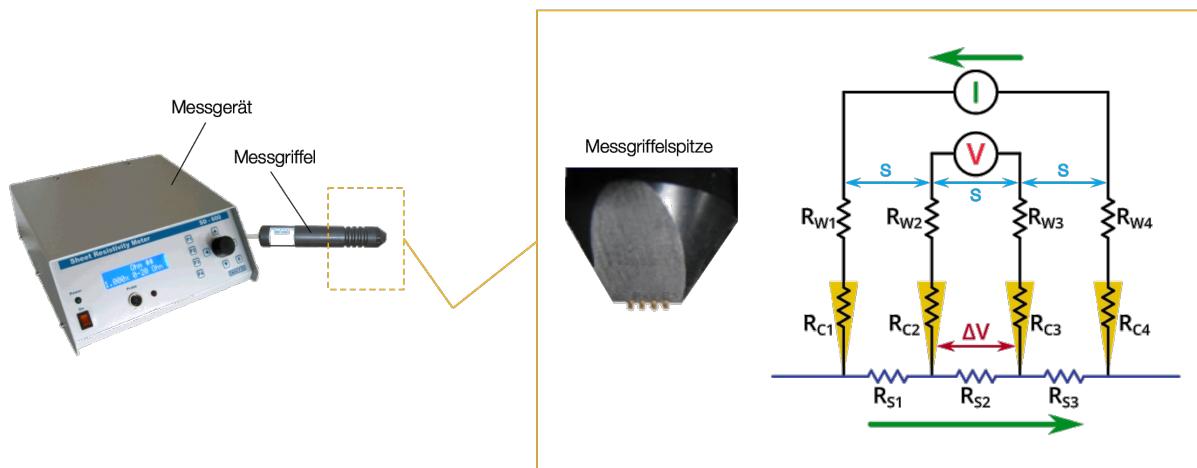


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der 4-Punkt-Methode mit Übersicht der Sondenmessanordnung^[426] und der physikalischen Größen.

Ein schematischer Aufbau der Schaltkreiswiderstände und des verwendeten Messgeräts ist Abbildung 4.17 zu entnehmen. Während der Messung tritt der eingebrachte Strom I über eine der äußeren Sonden in die Probe ein und verlässt sie nach Durchfließen der Probe wieder.^[423] Spannungsmesser haben in der Regel eine hohe elektrische Impedanz, um zu verhindern, dass sie den zu messenden Stromkreis beeinflussen.^[424] Folglich wird nur die Spannung zwischen den inneren Sonden, mit dem Sondenabstand s , gemessen. Dies bedeutet, dass die Leitungswiderstände (R_{W2} und R_{W3}) und die Kontaktwiderstände (R_{C2} und R_{C3}) nicht in die Messung eingehen. Jeder gemessene Spannungsabfall (ΔV) wird daher ausschließlich durch den Probenwiderstand (R_{S2}) verursacht. Dies vereinfacht die Gleichung für den Schichtwiderstand, so dass nur ΔV und der angelegte Strom erforderlich sind, um den Wert von $R_{S2} \hat{=} R_s$ für den Schichtwiderstand zu ermitteln.^[427] Für die folgende Herleitung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit über den Schichtwiderstand wird von der Annahme ausgegangen, dass die Metallspitzen des Messgriffels (vgl. Abbildung 4.17) infinitesimal und die Proben in der lateralen Dimension halbnunendlich sind.^[325] Der differentielle Widerstand kann somit wie folgt beschrieben werden.

$$\Delta R = \rho \left(\frac{dx}{A} \right) \quad (4.17)$$

Für eine sehr dünne Schicht (Dicke $t \ll s$) erhalten wir eine ringförmige^[325] anstelle einer kugelförmigen Stromausbreitung wie in Bulkmaterialien ($t \gg s$). Die Herleitung für den Widerstand mit einer Fläche $A = 2\pi x t$ ergibt sich nun wie folgt.^[427]

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x t} = \int_s^{2s} \rho \frac{dx}{2\pi x t} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln(x) \Big|_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln 2 \quad (4.18)$$

Hierbei ist ρ der spezifische Widerstand und kann auf Basis des Ohm'schen Gesetz $R = V/I$ wie folgt ermittelt werden.^[428]

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (4.19)$$

Somit ist der Widerstand nicht vom Sondenabstand abhängig und unterstreicht den 2D-Charakter der Proben dieser Arbeit.^[325] Aufgrund des Aspektverhältnisses l/b der endlich dicken Proben dieser Arbeit, kann ρ als konstant angenommen werden. Dadurch ist es möglich den Widerstand $R = \rho \cdot l / A$ mit dem Schichtwiderstand R_s gleichzusetzen^[429] und wie folgt zu definieren.^[430]

$$R = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{l}{b} = R_s \cdot \frac{l}{b} \quad (4.20)$$

Durch die quadratische Geometrie der Proben dieser Arbeit ($l=b$) entspricht der tatsächliche Widerstand dem gemessenen Schichtwiderstand ($R = R_s$). Die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ entspricht dann dem reziproken Ausdruck von ρ .^[431] Die Schichtwiderstandswerte der unbehandelten Proben wurden unter Standardbedingungen mit dem SD-600 von NAGY-Instruments und dem Vierpunkt-Messgriffel SDKR-13 ($d_{\text{Messgriffel}} = 4 \text{ mm}$) sowie der Kalibrierungsbox E-600 gemessen.

4.8 Seebeck-Koeffizientenmessung

Als abschließende thermoelektrische Eigenschaft zur Bestimmung von zT ist der Seebeck-Koeffizient der gedruckten Schichten zu ermitteln. Dazu wurde ein an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (OVGU) entwickelter Standardtemperatur-Seebeckmessstand (STS)^[432] verwendet (vgl. Abbildung 4.18), der eine temperaturabhängige Messung bis 180 °C ermöglicht. Das STS besteht aus einem Probenstisch, einer Regler- und einer Steuereinheit. Die Messroutine kann sowohl per automatischer Gradientenheizfunktion als auch per 1-Punkt-Messmethode durchgeführt werden. Beide Routinen laufen unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur ohne gasdichte Atmosphäre. Grundsätzlich wird zur Messung des Seebeck-Koeffizienten die gedruckte Schicht zwischen zwei Heizblöcke platziert. Durch einen Heizstrom wird der obere Heizblock erwärmt (T_1), der untere wird

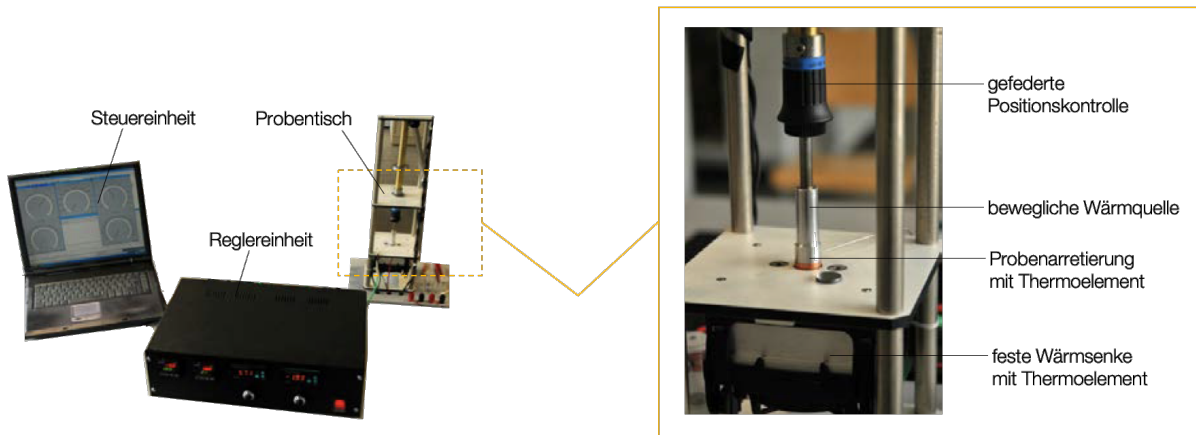


Abbildung 4.18: Seebeck-Koeffizienten-Messapparatur für Standardbedingungen.

durch eine aktive Wärmesenke bei Raumtemperatur ($T_2 = 25^\circ\text{C}$) gehalten und es entsteht ein Temperaturgradient innerhalb der Schicht. Durch integrierte Thermoelemente kann nun punktuell die Temperatur und über den eingebrachten Strom auch die erzeugte Seebeck-Spannung gemessen werden. Die Größe der gemessenen Thermokraft hängt dabei maßgeblich von der definierten Einsatztemperatur und dem resultierenden ΔT ab.^[276] Bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten ist zu beachten, dass durch den anliegenden Temperaturgradienten ebenfalls in der verwendeten Messelektrode, welche benötigt wird um den Stromkreis zu schließen, eine Thermokraft induziert wird.^[17]

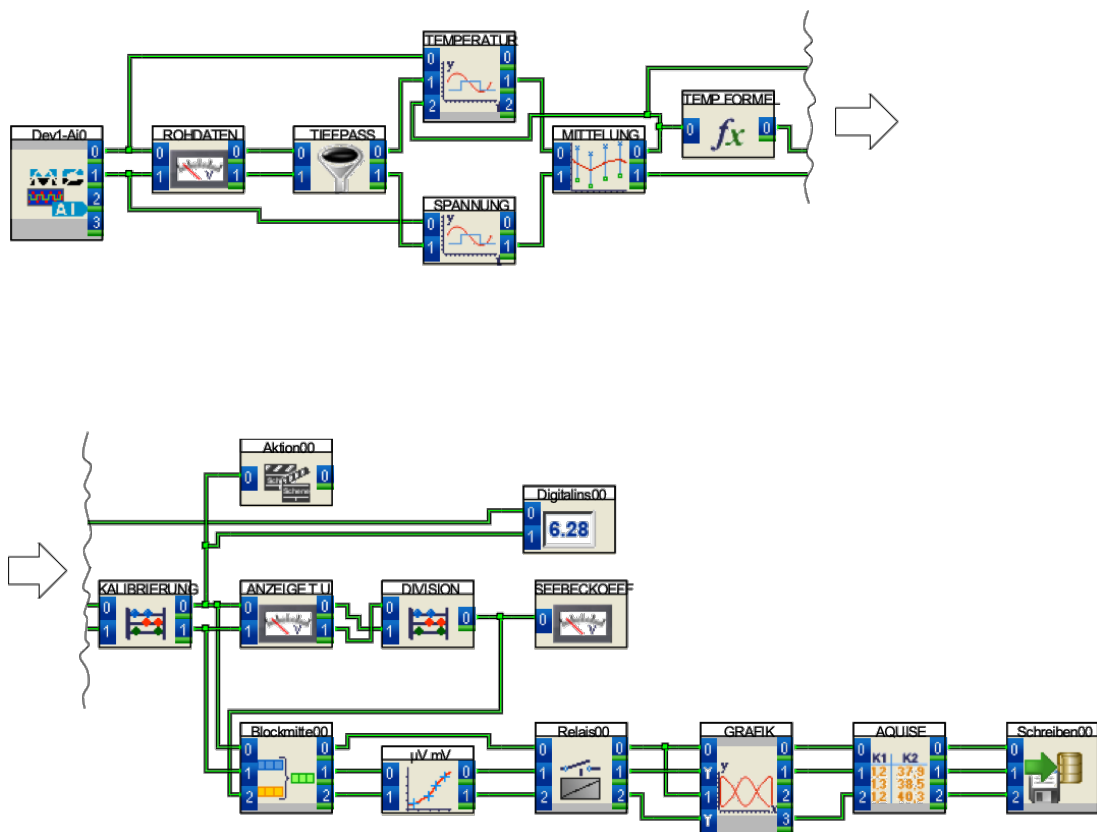


Abbildung 4.19: DasyLab-Steuerung der Seebeck-Koeffizienten-Messapparatur.

Bei der automatischen Gradientenheizfunktion (vgl. Abbildung 4.19) wird die Messroutine zunächst an der Steuereinheit vorbereitet. Zur Temperaturkalibrierung kann hierbei eine Referenzprobe aus Bi_2Te_3 verwendet werden. Der Temperaturregler wird dafür im PID-Modus (Proportional-Integral-Differential)^[433] genutzt. Folgende Besonderheiten sind bei der Messprozedur zu beachten.

1. Nach Einstellung der Konstanz für die Spannung mit 2,052 V wird die Temperatur in DASyLab auf 50 °C kalibriert.
2. Im Anschluss wird die Grundwert-Kalibrierung gestartet und hierfür die Kaltseite auf 20 °C und die Heißseite auf 50 °C eingestellt.
3. Danach wird mit einer Referenzprobe aus Kupfer im Temperaturgleichgewicht, die Seebeck-Spannung per Offset-Potentiometer auf $195 \pm 0,5$ mV abgeglichen.
4. Die Kalibrierung ist erfolgt, wenn der Seebeck-Koeffizient $6,5 \pm 0,2$ $\mu\text{V}/\text{K}$ anzeigt.

Die Seebeck-Koeffizientenmessung wurde mit dem STS, unterstützt durch die Software DASyLab V12 und einer Aufheizrate von 20 K/min, durchgeführt. Die maximale Heißseitentemperatur betrug 185 °C und die der Kaltseite 25 °C. Die zylindrische Messfläche hat einen Kontaktdurchmesser von 14 mm. Die eingesetzten PID-Temperaturregler CN-7B sind von der Firma Omega.

4.9 Bestimmung der Bruchfestigkeit

Nach dem Durchlaufen der zerstörungsfreien Charakterisierungen und zT-Bestimmung, folgt eine zerstörende Prüfung zur Festigkeitsanalyse^[327] der gedruckten Schichtproben. Für die biaxiale Festigkeitsprüfung von Schichten und spröden Werkstoffen in Plattenform kann folgende Unterteilung gemacht werden:

- achsensymmetrischer Spannungsverteilung: Ring on ring,^[434] Ball on ring,^[435] Punch on ring^[435] und Ball with flat on ring^[435]
- nicht achsensymmetrische Spannungsverteilung: Punch on three balls,^[436] Ball on three Balls (B3B),^[437] Ball on ring of balls^[438] oder Ball with flat on three balls^[439]

Das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren ist die B3B-Analyse. Der Messaufbau wurde nach Börger et al.^[440] an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (OVGU) entwickelt und hat u.a. den Vorteil, dass für die Druckschichtproben keine zusätzliche Präparation erforderlich ist.^[441] Über die frei zugängliche web-App^[442] des Instituts für Struktur- und Funktionskeramik der Montanuniversität Leoben wurden die Abmessungen des B3B-Messaufbau ermittelt. Ausschlaggebend für den Messaufbau war die Probengeometrie der hergestellten Druckschichten.^[443] Hierzu waren die Schichtdicke d und Radius R als feste Variablen notwendig um den zu verwendenden Kugelradius $R_B = 20$ mm zu bestimmen (vgl. Abbildung 4.20).^[444] Die verwendeten Kugeln sind aus Polyamid,

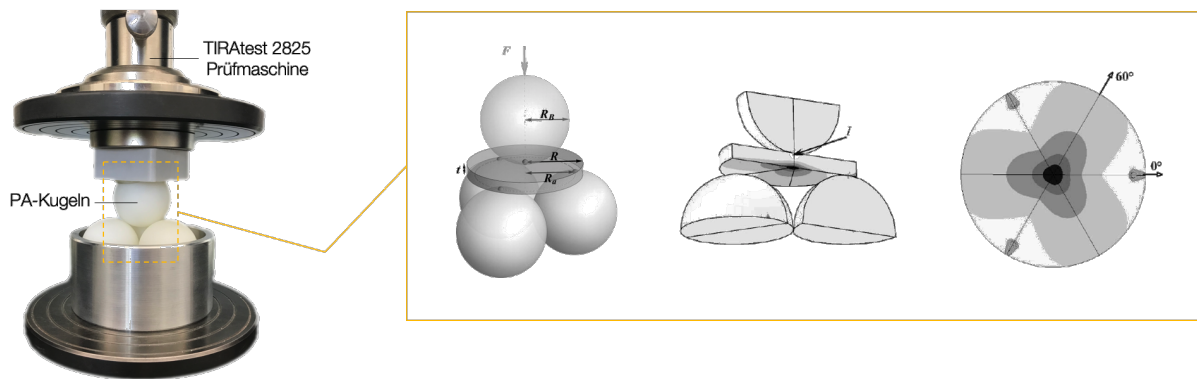


Abbildung 4.20: B3B-Messaufbau mit Ansys-Simulationbeispiel^[440] eines Spannungsfeldes in einer Schichtprobe für einen typischen Belastungszustand in einem B3B-Test. Dargestellt ist der Prozentsatz der maximalen Spannungskomponente von weiß bis schwarz (0-100 %) in der Probe.

speziell PA 6.6 und besitzen eine Härte im Bereich von 75 bis 85 ShoreD.^[445] Die Poissonzahl $\nu = \varepsilon_q / \varepsilon$ (auch Querkontraktionszahl genannt)^[446] ist ebenso in die Berechnung des Messaufbaus eingegangen. Diese wurde durch den französischen Physiker Simeon Denis Poisson (1781 - 1840) entwickelt und ist das Verhältnis aus einachsiger Spannungsrichtung ε_q (auch Querdehnung genannt) zur relativen Längenänderung ε bei Einwirkung einer eindimensionalen mechanischen Spannungsbelastung σ .^[447] Die Querkontraktionszahl (eng. poisson's ratio) entspricht für Antimontellurid $\nu_{\text{Sb}_2\text{Te}_3} = 0,246$ und für Bismuttellurid $\nu_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 0,241$.^[448] Zur Bestimmung der Bruchfestigkeit wird die maximale Zugspannung σ_{max} ermittelt. Es hat sich gezeigt, dass σ_{max} mit einer Genauigkeit von 1 % durch Punktbelastung angenähert werden kann.^[449] Um das Spannungsfeld in der gesamten Probe zu bestimmen, ist es notwendig, die Kontaktfläche zwischen den Kugeln und der Druckschichtprobe zu modellieren.^[440] Diese ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\sigma_{\text{max}} = f \cdot \frac{F}{t^2} \quad (4.21)$$

Hierbei ist F die eingebrachte Kraft und t die Dicke des Probenkörpers (vgl. Abbildung 4.20). Der dimensionslose Faktor f ist eine Funktion der Druckschichtengeometrie t/R , der Auflagegeometrie R_a/R sowie der Poissonzahl ν und wird angenähert beschrieben durch:

$$f\left(\frac{t}{R}, \frac{R_a}{R}, \nu\right) = c_0 + \frac{\left(c_1 + c_2 \frac{t}{R} + c_3 \left(\frac{t}{R}\right)^2 + c_4 \left(\frac{t}{R}\right)^3\right)}{1 + c_5 \frac{t}{R}} \cdot \left(1 + c_6 \frac{R_a}{R}\right) \quad (4.22)$$

Der Radius $R_a = (2\sqrt{3}/3)R_B$ (vgl. Abbildung 4.20) entspricht dem Radius des Kreises welcher durch die drei Auflagepunkte der drei Kugeln an der Unterseite der B3B-Messkonstruktion entsteht.^[440] Die dimensionslose Konstante c_i ($i = 0, \dots, 6$) wurde zur Fehlerminimierung unterhalb der Grenze von 0,5% eingeführt.^[449] Kalkulierte Werte für den Querdehnungsbereich von $\nu = 0,2 \dots 0,3$ sind der Literatur zu entnehmen.^[440] Die Bruchfestigkeitsanalysen der Druckschichten erfolgten unter Standardbedingungen an einer zweiseitigen elektromechanischen Standprüfmaschine (Tira, TIRATEST 2825) mit einem vordefinierten Fahrweg.

5 Praktische Arbeiten

Gegenstand dieses Kapitels ist die Entwicklung der Prozessroute zur Herstellung der thermoelektrischen Druckschichten aus Chalkogeniden auf Grundlage der bereits erläuterten präparativen Methoden. Zunächst werden die Prozessabschnitte und die Versuchsplanung im Überblick dargestellt. Danach werden die Tintenherstellung, das *doctor blading* und das Sintern im Detail beschrieben. Abschließend wird auf die Herstellung von TE-Schenkeln aus den getrennten Pulvern der Drucktinte durch Matrizenpressen eingegangen.

5.1 Versuchsplanung

Für die Versuchsplanung wurden zunächst Eingangs- sowie zu erwartenden Ausgangsgrößen festgelegt (vgl. Abbildung 5.1). Darüberhinaus wurden gegebenenfalls zu erwartende Störvariablen sowie deren Einfluss auf den Herstellungsprozess bewertet.

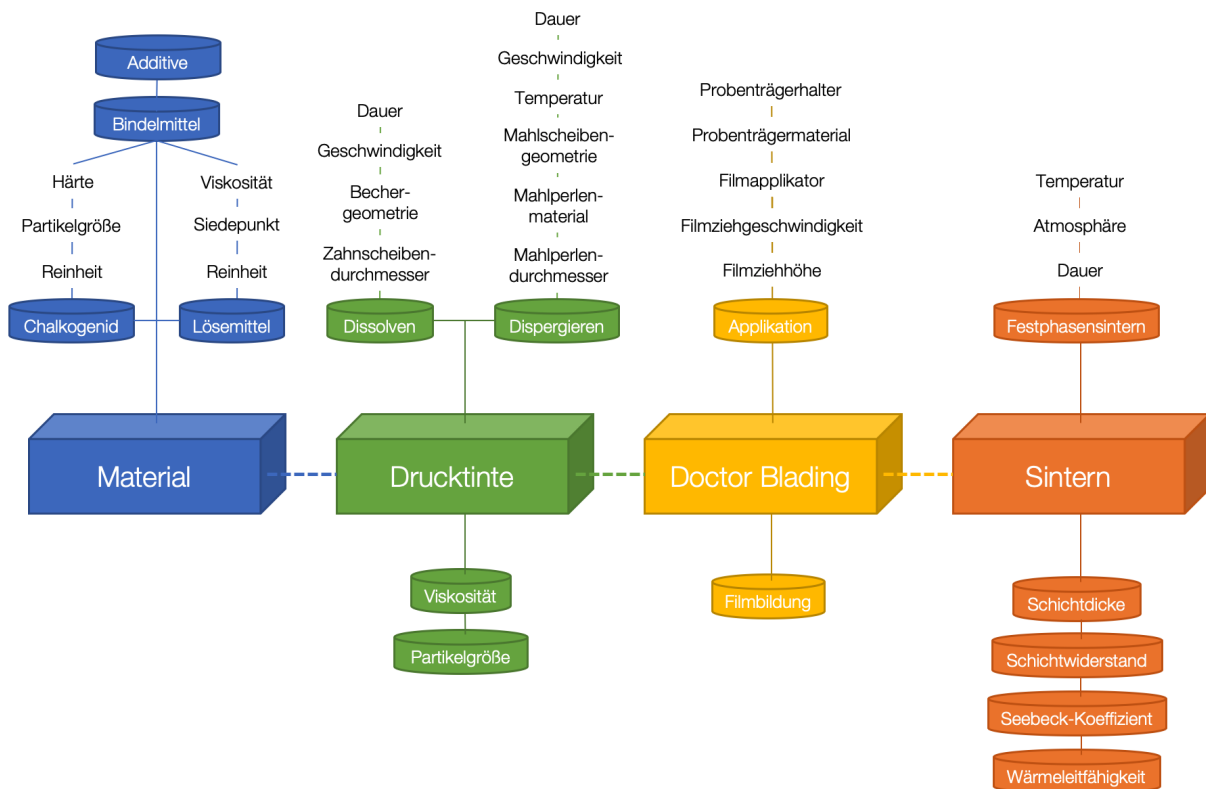


Abbildung 5.1: Versuchsplanung des Herstellungsprozesses mit globalen Eingangsgrößen (oben) und Ausgangsgrößen (unten).

Angelehnt an die statistische Versuchsplanung (eng. Design of Experiments - DoE),^[450] wird zunächst die Modellvorstellung des zu untersuchenden Herstellungsprozesses als einfaches Eingangs-Ausgangssystem mit Störgrößen ($x_{l+1} \dots x_m$) angenommen. Die unabhängigen Variablen oder auch deterministischen Eingangsgrößen ($X^T = [x_1 \dots x_l]$), sollen im erlaubten Systembereich eingestellt werden. Dann sind die eingehenden Variablen auf das System zu übertragen und auf die ausgehenden Messantworten oder auch abhängige Variablen ($Y^T = [y_1 \dots y_r]$), abzubilden. Während der Übertragung kann der deterministische Systemausgang mit zufälligen Fluktuationen überlagert werden, die auf nicht kontrollierbare Störgrößen zurückzuführen sind.^[451] Die Störgrößen für den Herstellungsprozess werden auf die Luftfeuchtigkeit eingegrenzt. Diese Variable ist aufgrund des Arbeitens im Abzug sowie durch das abgedichtete Lagern der Ausgangsmaterialien zu vernachlässigen. Damit bleibt ein striktes Eingangs-Ausgangssystem, das mit Hilfe einer zyklischen Strategie empirisch untersucht wird. Der Ablauf hierfür ist wie folgt:

- (1) Arbeitshypothese
- (2) Planung von Versuchen mit definiertem Kriterium
- (3) Sammeln von Daten
- (4) Analyse zur Parameterpräzisierung
- (5) Ergebnis

Die vorab aufgestellte Versuchsplanung durchläuft so viele Zyklen, bis die Zielforderung, einer freitragenden thermoelektrischen Druckschicht aus Chalkogeniden, erreicht ist. Nachfolgend werden die einzelnen Prozessbereiche der Herstellungsrute in den Fokus genommen. Die Prozessbereiche werden dabei in (i) Herstellung der Drucktinte, (ii) *doctor blading* und (iii) Sinterprozess unterteilt. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt sind alle Bereiche direkt voneinander abhängig.

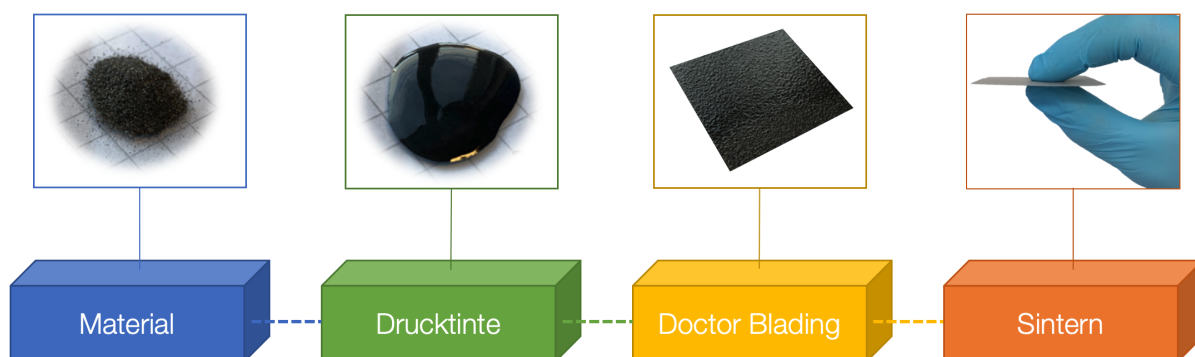


Abbildung 5.2: Herstellungsrute mit Übersichtsfotos aus den einzelnen Prozessbereichen und dem Endergebnis einer freitragenden thermoelektrischen Druckschicht.

5.2 Drucktintenherstellung

Die Drucktintenherstellung kann in drei Prozessschritte zusammengefasst werden: (1) Homogenisieren → (2) Zerkleinern → (3) Stabilisieren. Bei (1) werden die TE-Partikel in der Flüssigphase homogen verteilt um Agglomerationen vorzubeugen und eine optimale Grundlage für den Zerkleinerungsprozess zu gewährleisten. Schritt (2) dient zur Dispergierung der TE-Partikel um die spätere Prozessierung durch das *doctor blading* zu ermöglichen. Vor Schritt (3) werden die Mahlperlen mit einem Sieb (Maschenweite $\approx 250 \mu\text{m}$) von der Mahlsuspension getrennt, damit die Tinte einen abschließenden stabilisierenden Schritt durchlaufen kann. Die Herstellungsmethoden für die thermoelektrischen Drucktinten sind ausführlich in den Abschnitten 3.1 ff. erläutert und werden nun auf die Variationen innerhalb der Prozessroute hin beschrieben.

5.2.1 Drucktinte auf Basis von Sb_2Te_3

Nachstehend wird auf die Modifikation der Lösungsmittel und Lösungsmittelmengen, auf die Mahlprozessparameter sowie auf die Verwendung von Bindemitteln zur Herstellung der Drucktinte aus Sb_2Te_3 (Reinheit = 99,999 %) eingegangen. Die Ergebnisse aus diesem Abschnitt sollen den Versuchsaufwand zur darauf folgenden Herstellung der Drucktinte aus Bi_2Te_3 (Reinheit = 99,99 %) minimieren und als Grundlage dafür dienen.

Einstellen des Lösungsmittelanteils: Zunächst wurde ein geeignetes Lösungsmittel für die Flüssigphase der Drucktinte ausgewählt. Hierbei wurde $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (Ethylenglykol, Reinheit = 99,9 %) - eine farb- und geruchlose, leicht viskose Flüssigkeit (20,8 mPas bei 20°C),^[452] die sehr gut mit Wasser mischbar ist - aufgrund der positiven Lösungsmiteleigenschaften^[453] gewählt. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ wird aufgrund seiner geringen Oberflächenspannung von $\sigma = \sigma^d + \sigma^p = 49,4 \text{ mN/m}$ als eines der wichtigsten Lösungsmittel in der Lackindustrie verwendet.^[204] σ wird dabei durch molekulare Wechselwirkungen untereinander bestimmt. Hierbei beschreibt σ^p den polaren Anteil an Wechselwirkungen aus permanenten Dipolen (Orientierungskräfte), induzierten Dipolen (Induktionskräfte) sowie Wasserstoffbrückenbindungskräften und σ^d entspricht dem unpolaren Anteil (Dispersionskräften) der Oberflächenspannung.^[204] Zunächst wurde der Einfluss der Grundparameter der Drucktintenherstellung, die Dissolveinstellungen zum Homogenisieren, Zerkleinern und stabilisieren untersucht. In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass eine Einrührgeschwindigkeit im Bereich von 2800 1/min geeignet ist, da hier einer Agglomeration sowie Sedimentation der TE-Partikel während des Herstellungsprozesses entgegengewirkt wird. Die resultierenden Grundeinstellungen sind in Tabelle 5.1 dargestellt und bilden den Ausgangspunkt für die Versuchsreihe zur optimalen Einstellung des Lösungsmittelgehalts von Ethylenglykol in der thermoelektrischen Drucktinte. Der Anteil des Lösungsmittels wurde schrittweise variiert.

Tabelle 5.1: Grundeinstellungen für die Prozessschritte bei der Sb_2Te_3 -Drucktintenherstellung.

Homogenisierung	Einheit	
Zahnscheibenhöhe	mm	2
Einrührgeschwindigkeit	1/min	2800
Prozessgeschwindigkeit	1/min	3500
Homogenisierungsdauer	min	40
Zerkleinerung	Einheit	
Mahlscheibenhöhe	mm	2
Mahlperlendurchmesser	mm	1 - 1,5
Mahlmediengesamtgewicht	g	10
Einrührgeschwindigkeit	1/min	2000
Prozessgeschwindigkeit	1/min	2200
Mahldauer	min	40
Stabilisierung	Einheit	
Zahnscheibenhöhe	mm	2
Prozessgeschwindigkeit	1/min	15000
Stabilisierungsdauer	min	5

Ziel dieses Versuchsabschnitts war die Applizierbarkeit eines entstehenden Dünnsfilms mit der Filmziehhöhe $254 \mu\text{m}$. Zunächst wurde mit einem Standardmassenverhältnis von 3:1 (Feststoff:Lösungsmittel) gestartet. Die Massenanteile wurden gemäß DIN 1310: 1984-02^[454] bestimmt und anschließend eingewogen. Es hat sich gezeigt, dass ein maschinelles Einrühren bis zu einem Lösungsmittelanteil von 22 Gew.% und ein händisches Einrühren sogar bis zu einem Massenanteil von 14 Gew.% auf Basis der Grundeinstellungen möglich ist. Das anschließende *doctor blading* mit dem Filmziehrahmen erfolgte händisch. Dadurch können Schwankungen in der Aufziegeschwindigkeit auftreten. Die folgende Tabelle fasst erste Ergebnisse aus diesem Versuchsabschnitt zusammen und die rheometrischen Messungen geben Aufschluss über die Tintenviskosität.

Tabelle 5.2: Einfluss der Lösungsmittelmengenvariation (LMV) für die Sb_2Te_3 -Drucktinte auf die Viskosität (η) und prozessbedingtem Gewichtsverlust.

Versuch	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ in g	Sb_2Te_3 in g	η in Pa·s (für $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$)	Verlust in Gew.%
LMV-SB2TE3-EG-14	4,9	30	0,26	10,7
LMV-SB2TE3-EG-16	5,7	30	0,23	10,6
LMV-SB2TE3-EG-18	6,5	30	0,16	10,3
LMV-SB2TE3-EG-20	7,5	30	0,14	10,7
LMV-SB2TE3-EG-22	8,5	30	0,05	10,5
Grundrezeptur 3:1	10	30	0,02	10,4

Es zeigte sich, dass nur im Versuch LMV-SB2TE3-EG-22 der Prozessstart ohne händisches Einrühren möglich war. Daher wurde diese Rezeptur, mit dem Fokus auf eine automatisier-

te Herstellungsrouten und geringerer Freiheitsgrade, als neuer Standard gesetzt. Zusätzlich wurden für die Drucktinten mit Lösungsmittelminimum sowie -maximum weitere Analysen zum Fließverhalten nach Herschel & Bulkley (vgl. Gleichung 4.5) durchgeführt und sind Kapitel 6 zu entnehmen. Bei allen Versuchen der Tintenherstellung kommt es zu einem Gewichtsverlust. In dieser gesamten Versuchsreihe lag der Gewichtsverlust bei durchschnittlich 10,6 Gew.% (vgl. Tabelle 5.2).

Tabelle 5.3: Ausgangssinterbedingungen für die Sb_2Te_3 -Drucktinte.

Prozess	Temperatur in °C	Dauer in min	Atmosphäre	Substrat
Festphasensintern	465	40	N_2	Floatglas

Alle mit dem *doctor blading* applizierten Filme wurden, basierend auf Vorversuchen, gemäß den Grundeinstellungen zum Sintern (vgl. Tabelle 5.3) unter Stickstoffatmosphäre weiterverarbeitet. Weitere Sintervariationen sind im Abschnitt 5.4 aufgeführt. Die entstandenen thermoelektrischen Dünnschichten (vgl. Abbildung 5.3) wurden strukturell und thermoelektrisch charakterisiert und werden im Ergebnisteil diskutiert.

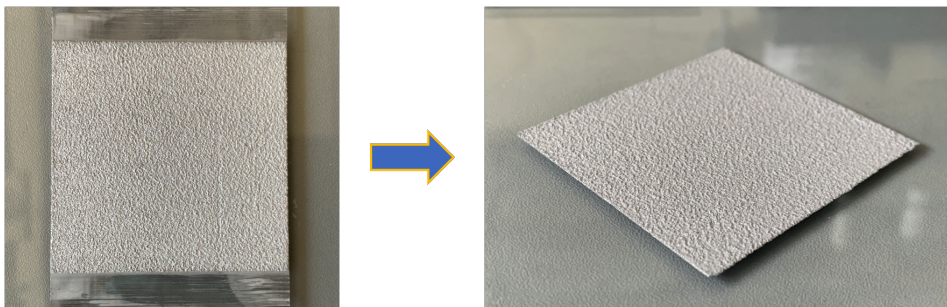


Abbildung 5.3: Links: Gesinterte Druckschicht aus Sb_2Te_3 -Drucktinte auf Probenträger. Rechts: Freitragende Sb_2Te_3 -Druckschicht (5 x 5 cm) nach mechanischem Ablösen vom Probenträger.

Variation des Lösungsmittels: Als sauerstofffreies Lösungsmittel, mit ähnlichen Eigenschaften wie Ethylenglykol, wurde Diethylentriamin $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$ (DETA) verwendet um eine mögliche Oxidation der Druckschichten während des Sintervorgangs zu minimieren.

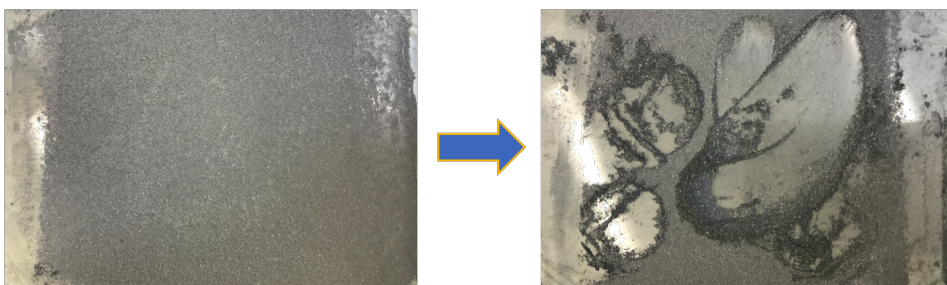


Abbildung 5.4: Links: Gesinterte Sb_2Te_3 -Proben mit DETA-Variante. Rechts: DETA-Variante nach mechanischem Ablösen.

Mit DETA konnte innerhalb der Vorversuche unter Anwendung der Herstellungsroutenbasiswerte (vgl. Tabellen 5.1 und 5.9) keine freitragende Schicht hergestellt werden (vgl. Abbildung 5.4). Da hierdurch das Zielkriterium nicht erfüllt ist, wurde diese Lösungsmittelvariante in den kommenden Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt.

Variation der Mahldauerdauer: In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss einer Erhöhung der Mahldauern im Zerkleinerungsprozess mit Auswirkungen auf die thermoelektrischen sowie strukturellen Eigenschaften untersucht. Die Drucktintenherstellung blieb dabei hinsichtlich der Grundeinstellungen (vgl. Tabelle 5.1) unverändert und es wurde lediglich die Dauer der Partikelzerkleinerung variiert. Die Mahldauervariation wurde zwischen 60 min und 1920 min aufgespannt. Die Tintenrezeptur entspricht hierbei der Zusammensetzung für den Standard LMV-SB2TE3-EG-22 (vgl. Tabelle 5.2). Die Versuchsreihe ist wie folgt zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Einfluss der Mahldauervariation (MDV) während der Herstellung der Sb_2Te_3 -Tinten auf die Endfeinheit und prozessbedingtem Gewichtsverlust.

Versuch	Mahldauer in min	Endfeinheit $d_{50,E}$ in μm	Gewichtsverlust in Gew.%
MDV-SB2TE3-60	60	29,5	15,9
MDV-SB2TE3-120	120	32,4	17,0
MDV-SB2TE3-240	240	34,5	13,7
MDV-SB2TE3-480	480	10,6	13,6
MDV-SB2TE3-960	960	14,0	13,8
MDV-SB2TE3-1920	1920	9,7	18,3
Edukt-SB2TE3	-	80,3	-

Bereits nach einer Stunde Mahldauer zeigte sich eine Verringerung der Partikelgröße der Endfeinheit um mehr als 50 % gegenüber dem Ausgangspulver. Hierbei zeichnete sich ein signifikanter Einfluss - ein erhöhter Zerkleinerungsgrad durch eine erhöhte Mahldauer - erst nach 8 h ab. Die Mahldauervariationen zeigten teilweise erhöhte Gewichtsverluste, mit Maxima von 18,3 Gew.%. Erste Übersichtsaufnahmen der resultierenden Druckschichten (vgl. Abbildung 5.5) zeigen keine auffälligen Unterschiede. Vertiefte strukturelle Untersuchungen und thermoelektrische Korrelationen werden im Ergebnisteil erörtert.

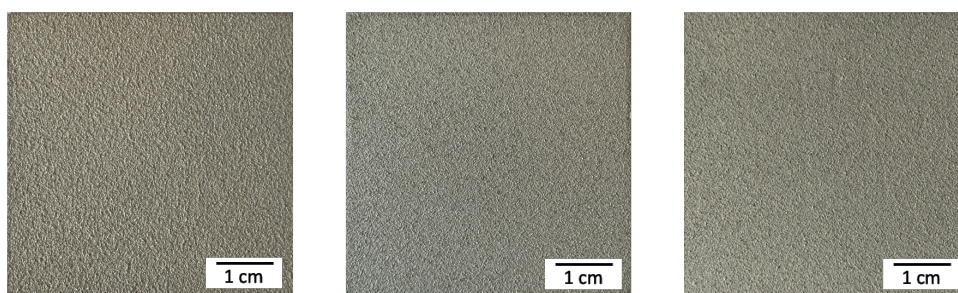


Abbildung 5.5: Gesinterte freitragende Sb_2Te_3 -Druckschichten unterschiedlicher Mahldauer (**Links:** 60 min, **Mitte:** 960 min, **Rechts:** 1920 min).

Variation der Mahlprozesstemperatur: Durch das Absenken auf sehr niedrige Mahlprozesstemperaturen ist, aufgrund der Materialeigenschaften von Antimontellurid, mit einer starken Versprödung der TE-Partikel innerhalb kürzerer Zeit zu rechnen (vgl. Abschnitt 3.1). In dieser Versuchsreihe wurde die Partikelgrößenverteilung innerhalb der herzustellenden Drucktinten durch variierende kryogene Vermahlungsschritte untersucht. Die Parameter für diese Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Kryogene Prozessschritte (KRYO) der Sb_2Te_3 -Drucktintenherstellung bei -196°C in Abhängigkeit zur Endfeinheit ($d_{50,E}$).

Versuch	Mahldauer in min	$d_{\text{Mahlkugel}}$ in mm	$d_{50,E}$ in μm	Gewichtsverlust in Gew.%
KRYO-SB2TE3-1	1	25	18,6	0,10
KRYO-SB2TE3-2	2	25	16,3	0,05
KRYO-SB2TE3-3	2	5	60,6	0,07
KRYO-SB2TE3-4	3	25	11,4	0,10

Vor jedem Mahlvorgang wurde der Probenbehälter auf die Prozesstemperatur von -196°C heruntergekühlt (vgl. Abbildung 5.6). Als Drucktintenrezeptur wurde das Standardmassenverhältnis von LMV-SB2TE3-EG-22 verwendet. Die Herstellungsrouten der Drucktinten in dieser Versuchsreihe wurde von Homogenisieren \rightarrow Nassmahlen \rightarrow Stabilisieren auf Kryomahlen \rightarrow Homogenisieren \rightarrow Stabilisieren umgestellt.

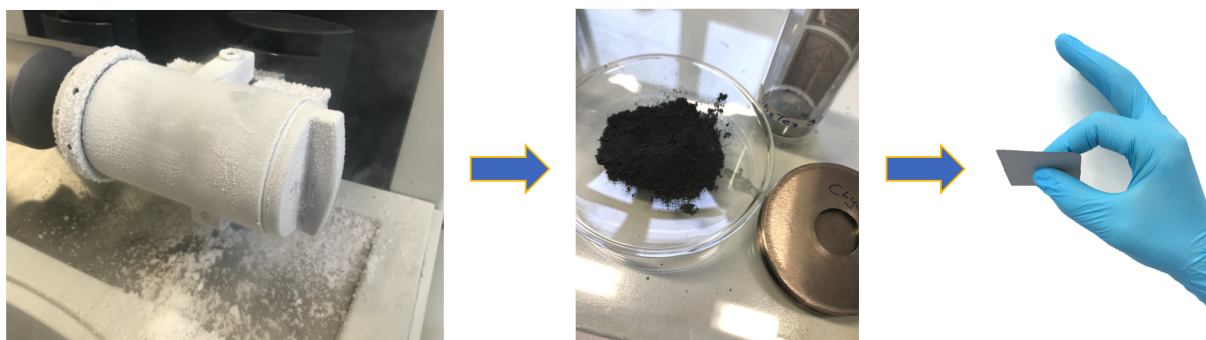


Abbildung 5.6: Links: Kryomühle mit gekühltem Mahlbehälter. Mitte: Sb_2Te_3 -Pulver nach kryogener Vermahlung. Rechts: Druckschicht aus der kryogenen Versuchsreihe.

Bereits nach 3 Minuten kryogener Vermahlung mit einer ZrO_2 -Mahlkugel ($d_{\text{Kugel}} = 25 \text{ mm}$, $m = 46,5 \text{ g}$) konnte eine nahezu gleiche Endfeinheit (vgl. Tabelle 5.5 und 5.4) wie bei der Perlmühlenprozessierung und einer Dauer von 32 Stunden erreicht werden. Zum Vergleich wurden Untersuchungen mit kleineren ZrO_2 -Mahlkugeln ($d_{\text{Kugel}} = 5 \text{ mm}$, $m_{\text{ges}} = 20 \text{ g}$) durchgeführt. Diese zeigten zwar nicht die gleiche Endfeinheit wie bei der einzelnen „großen“ Mahlkegel, aufgrund eines anzunehmenden geringeren Energieeintrags, jedoch ebenso eine erheblich stärkere Zerkleinerungswirkung bei geringerer Zeit gegenüber dem vorher genutzten Perlmühlenverfahren. Zudem ist der sehr geringe Gewichtsverlust von maximal 0,1 Gew.% während der kryogenen Vermahlung hervorzuheben. Die Messungen zu den strukturellen und thermischen Eigenschaften werden im Ergebnisteil beschrieben.

Stabilisierung durch Bindemittel: In diesem Versuchsabschnitt wurde untersucht, ob die Sb_2Te_3 -Drucktinte unter Zugabe von Carubin (auch Johannesbrotkernmehl genannt) hergestellt und mit dem *doctor-blading* weiterverarbeitet werden kann. Carubin wird in der Lackindustrie durch seine Eigenschaften als Polysaccharid häufig zur Herstellung von Filmen angewendet.^[204] Das Hauptpolysaccharid setzt sich aus einer Kette von (1→4)-verknüpften β -D-Mannopyranosylresten zusammen, das (1→6)-gebundene α -D-Galactopyranosylreste enthält.^[455] Carubin wird als Dickungs- und Bindemittel von Wasser und anderen hydrophilen Stoffen sowie als Stabilisator für die Kaltverarbeitung eingesetzt.^[456] Die Versuche wurden durch das Hinzugeben einer Carubinlösung (mit Ethylenglykol als Flüssigphase) in eine Standardtintenprobe nach LMV-SB2TE3-EG-22 (vgl. Tabelle 5.2) durchgeführt und sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Sb_2Te_3 -Drucktintenherstellung unter Bindemittelzugabe (BM) in Abhängigkeit zur Viskosität (η).

Versuch	Carubin in Gew.%	η in Pa·s (für $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$)	Freitragende Schicht
BM-SB2TE3-12	12	1,88	nein
BM-SB2TE3-6	6	1,38	nein
BM-SB2TE3-3	3	1,17	nein
BM-SB2TE3-1	1,5	1,04	ja
LMV-EG-22	-	0,05	ja

Es zeigte sich, dass erst durch eine Minimierung des Carubinanteils, innerhalb des Bindemittelzusatzes, auf 6 Gew.% eine Weiterverarbeitung durch das *doctor blading* möglich war. Zudem konnte die Zielbedingung, einer freitragenden Schicht nach dem Standardsinterbedingungen (vgl. Tabelle 5.9), erst bei einer Carubinkonzentration von 1,5 Gew.% erreicht werden (vgl. Abbildung 5.7) wobei diese sich durch starke Riefen auszeichnete. Somit ist festzuhalten, dass eine Viskositätserhöhung nicht zwingend zu einem optimierten Druckprozess führt.

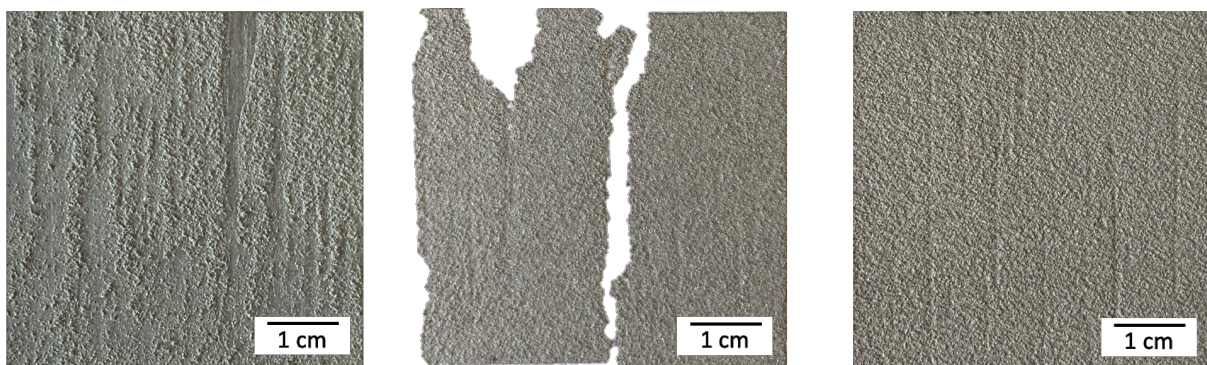


Abbildung 5.7: **Links:** Applizierte Schicht mit 12 Gew.% Carubinlösung. **Mitte:** Sinterschicht mit 6 Gew.% Carubinlösung. **Rechts:** Sinterschicht mit 1,5 Gew.% Carubinlösung..

5.2.2 Drucktinte auf Basis von Bi_2Te_3

Die bisher beschriebenen Versuche am System Sb_2Te_3 sollten nun auf das Material Bi_2Te_3 übertragen werden. Als Konsequenz aus den erhaltenen Daten der Versuchsreihen mit Sb_2Te_3 wurden die folgenden praktischen Arbeiten auf das Einstellen des Lösungsmittel-mengenanteils und der Variation der Mahlprozessdauer eingegrenzt. Eine kryogene Prozessierung für Bi_2Te_3 war nicht möglich, da nur im Rahmen einer kurzen Produkttestung, eine Kryomühle ausschließlich für Sb_2Te_3 zur Verfügung stand.

Einstellen des Lösungsmittelmengenteils: In diesem Versuchsabschnitt wurde zunächst die Übertragbarkeit der Tintenherstellung aus dem vorangegangenen Abschnitt 5.2.1 geprüft und später auch weitere Variationen durchgeführt. Speziell wurden die Auswirkungen auf die Applizierbarkeit eines entstehenden Dünnschichtfilms mit der Filmziehhöhe $254\ \mu\text{m}$, durch partielle Anpassung des Lösungsmittelanteils, untersucht. Eine direkte Übertragbarkeit der Parameter der Drucktintenherstellung von Sb_2Te_3 war nicht möglich. Die Grundparameter zur Tintenherstellung mit Bi_2Te_3 und $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ wurden durch Vorversuche ermittelt und sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Ausgangsparameter für die Bi_2Te_3 -Drucktintenherstellung.

Homogenisierung	Einheit	
Zahnscheibenhöhe	mm	2
Einrührgeschwindigkeit	1/min	2800
Prozessgeschwindigkeit	1/min	3500
Homogenisierungsdauer	min	40
Zerkleinerung	Einheit	
Mahlscheibenhöhe	mm	2
Mahlperlendurchmesser	mm	1 - 1,5
Mahlmediengesamtgewicht	g	5
Einrührgeschwindigkeit	1/min	2000
Prozessgeschwindigkeit	1/min	2100
Mahldauer	min	60
Stabilisierung	Einheit	
Zahnscheibenhöhe	mm	2
Prozessgeschwindigkeit	1/min	15000
Stabilisierungsdauer	min	5

Zudem wurde der Fokus auf das maschinelle Einrühren gesetzt, um hierüber optional eine zukünftig automatisierte Prozessierung zu ermöglichen. Es zeigte sich dabei bereits in den Vorversuchen eine sehr gute Prozessierbarkeit bei dem Standardmassenverhältnis von 3:1 (Lösungsmittel zu Feststoffanteil). Mit Hinblick auf die thermoelektrische Leistung der fertiggestellten Druckschichten und auch der Vergleichbarkeit zu den Sb_2Te_3 -

Drucktinten wurden hier der gleiche Bereich der Lösungsmittelmenge zwischen 14 Gew.% bis 22 Gew.% verwendet (vgl. Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Lösungsmittelmengenvariation (LMV) für die Bi_2Te_3 -Drucktintenherstellung in Abhängigkeit zur Viskosität (η) und Gewichtsverlust.

Versuch	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ in g	Bi_2Te_3 in g	η in Pa·s (für $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$)	Verlust in Gew.%
LMV-BI2TE3-EG-14	4,9	30	0,91	26,6
LMV-BI2TE3-EG-16	5,7	30	0,87	24,9
LMV-BI2TE3-EG-18	6,5	30	0,82	24,0
LMV-BI2TE3-EG-20	7,5	30	0,71	23,7
LMV-BI2TE3-EG-22	8,5	30	0,53	24,6

Das maschinelle Einrühren war bis zu einer Lösungsmittelreduktion auf 14 Gew.% möglich. Als Ursache wird eine weniger starke Agglomeration in diesem Prozessabschnitt vermutet. Der durchschnittliche Gewichtsverlust während der Tintenherstellung betrug über die gesamte Versuchsreihe 24,8 Gew.% und zeigte damit eine geringere Tintenausbeute gegenüber der Sb_2Te_3 -Drucktintenherstellung.

Tabelle 5.9: Ausgangsparameter für das Sintern der Bi_2Te_3 -Drucktinte.

Prozess	Temperatur in °C	Dauer in min	Atmosphäre	Substrat
Festphasensintern	435	40	N_2	Floatglas

Die applizierten Filme wurden unter den in Tabelle 5.9 angegebenen Bedingungen gesintert. Die so erhaltenen, gesinterten Druckschichten (vgl. Abbildung 5.8) wurden strukturell sowie thermoelektrisch untersucht und die Ergebnisse im Kapitel 6 diskutiert.

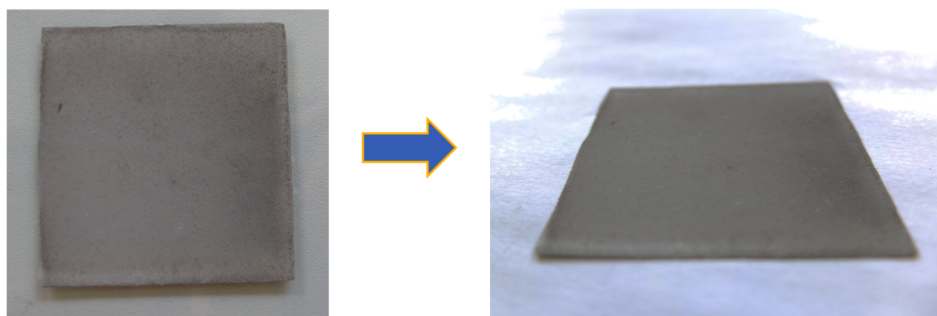


Abbildung 5.8: Links: Gesinterte Druckschicht aus Bi_2Te_3 -Drucktinte auf Probenträger. Rechts: Freitragende Bi_2Te_3 -Druckschicht (5 x 5 cm) nach mechanischem Ablösen vom Probenträger.

Variation der Mahlprozessdauer: Für Bi_2Te_3 wurde ebenso wie für Sb_2Te_3 der Einfluss erhöhter Mahldauern im Zerkleinerungsprozess auf die thermoelektrischen und strukturellen Eigenschaften untersucht. Die Drucktintenherstellung erfolgte dabei unter Einhaltung der Ausgangsparameter (vgl. Tabelle 5.7) und der Tintenrezeptur LMV-BI2TE3-EG-14

(vgl. Tabelle 5.8). Die Zeiten zur Vermahlung wurden von 60 min bis 1920 min variiert und sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.10: Einfluss der Mahldauervariation (MDV) der Bi_2Te_3 -Drucktintenherstellung auf die Endfeinheit und prozessbedingtem Gewichtsverlust.

Versuch	Mahldauer in min	Endfeinheit $d_{50,E}$ in μm	Gewichtsverlust in Gew.%
MDV-BI2TE3-60	60	1,5	39,7
MDV-BI2TE3-120	120	2,8	18,5
MDV-BI2TE3-240	240	5,6	27,1
MDV-BI2TE3-480	480	2,9	15,7
MDV-BI2TE3-960	960	2,6	12,4
MDV-BI2TE3-1920	1920	3,6	11,1
Edukt-BI2TE3	-	486,7	-

Das Bi_2Te_3 -Ausgangspulver zeigte deutlich größere Partikel $d_{50} > 480 \mu\text{m}$ im Gegensatz zum Sb_2Te_3 (vgl. Tabelle 5.4). Jedoch war aufgrund der geringen Mohs-Härte des Bi_2Te_3 von 1,8 bereits nach einer Stunde Mahldauer eine Zerkleinerungswirkung um das 400fache erreicht. Der Gewichtsverlust in dieser Versuchsreihe betrug durchschnittlich 12,2 Gew.%. Die strukturellen sowie thermoelektrischen Eigenschaften werden im Kapitel 6 dargelegt.

5.3 Druckprozess auf Basis des doctor bladings

Aus den hergestellten chalcogeniden Tinten wurden mittels *doctor blading* (vgl. Abschnitt 3.2) reproduzierbare Dünnschichten erzeugt. Hierbei kam ein Vierfachfilmziehrahmen des Herstellers BYK Additives und eine selbst konzipierte Führungsschiene aus Aluminium mit Probenträgerhalterung zum Einsatz (vgl. Abbildung 5.9). Die verwendeten Probenträger bestehen aus Floatglas und wurden vor jedem Druckvorgang mit Ethanol gereinigt. Das *doctor blading* erfolgte manuell und somit ohne gleichbleibende Aufziehggeschwindigkeit.

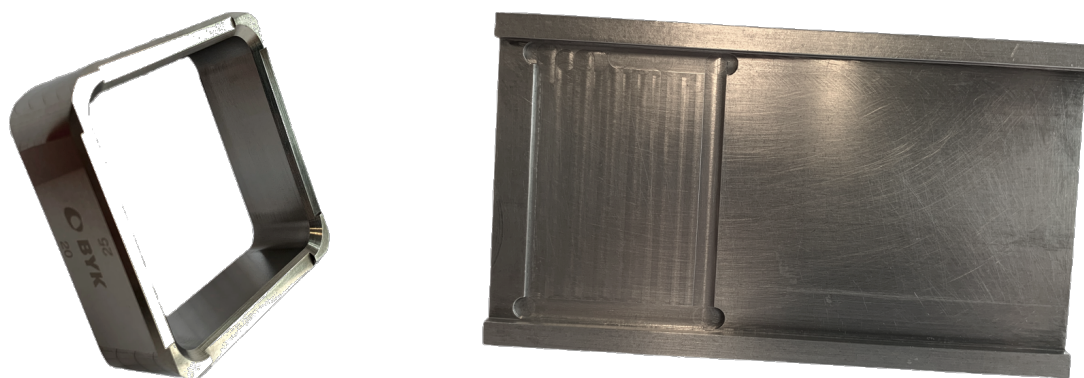


Abbildung 5.9: Links: Manueller Vierfachfilmziehrahmen zum doctor blading mit Applikationshöhen von $127 \mu\text{m}$ bis $1270 \mu\text{m}$. Rechts: Führungsschiene mit Probenträgerhalterung.

Variation der Applikationshöhe: In dieser Versuchsreihe sollte untersucht werden, in welchem Applikationshöhenbereich sich Druckschichten durch das *doctor blading* herstellen lassen. Die Basis hierfür bilden die Präparationsvorschriften LMV-SB2TE3-EG-22 und LMV-BI2TE3-EG-14. Als Zielgröße dieser Versuchsreihe wird eine intakte freitragende Schicht festgelegt. Zudem wurde visuell geprüft, ob eine Dünnschichtenbenetzung durch Filmaufzug möglich war. Die Ergebnisse sind in der Folgetabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.11: Applikationshöhenvariation (AHV) der Drucktinten.

Versuch	Filmhöhe in μm	Filmaufzug	Freitragende Schicht
AHV-SB2TE3-5	127	nein	nein
AHV-SB2TE3-10	254	ja	ja
AHV-SB2TE3-20	508	ja	nein
AHV-SB2TE3-30	762	ja	nein
AHV-SB2TE3-40	1016	nein	nein
AHV-SB2TE3-50	1270	nein	nein
AHV-BI2TE3-5	127	ja	nein
AHV-BI2TE3-10	254	ja	ja
AHV-BI2TE3-20	508	ja	nein
AHV-BI2TE3-30	762	nein	nein
AHV-BI2TE3-40	1016	nein	nein
AHV-BI2TE3-50	1270	nein	nein

Sowohl für die Drucktinten aus Sb_2Te_3 als auch für diese aus Bi_2Te_3 konnten nicht alle möglichen Druckhöhen appliziert werden. Ab einer Höhe von $508 \mu\text{m}$ zeigte sich eine Abnahme der Oberflächenspannung und der applizierte Tintenfilm floß vom Probenträger herunter. Unterhalb von $254 \mu\text{m}$ konnte für die Drucktinte aus Sb_2Te_3 kein dauerhafter Film appliziert werden. Das Ziel einer freitragenden intakten Schicht konnte nur mit einer Filmhöhe von $254 \mu\text{m}$ erreicht werden. Die als nicht zielführend zu bewertenden Versuche sind in der folgenden Übersichtsaufnahme zum Vergleich kenntlich gemacht.

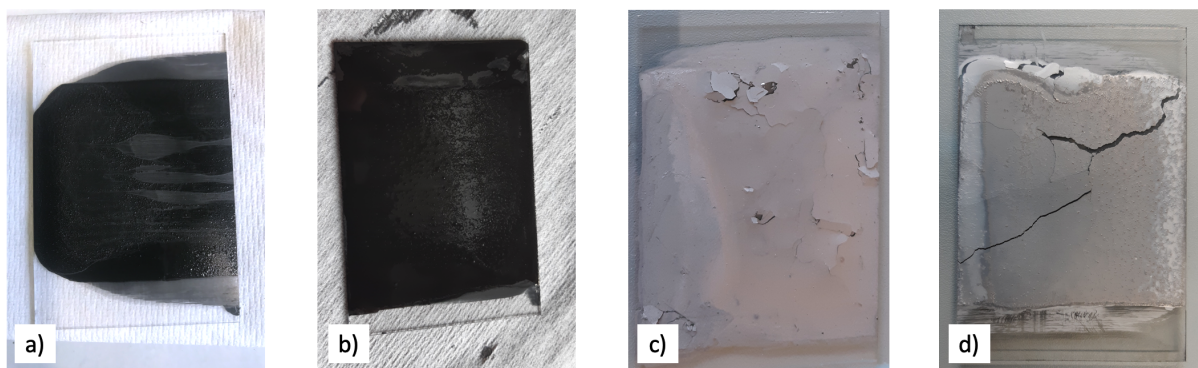


Abbildung 5.10: Druckschichten der Filmziehhöhenvariation des doctor bladings:

- a) applizierte Sb_2Te_3 -Tinte bei $127 \mu\text{m}$, b) applizierte Bi_2Te_3 -Tinte bei $762 \mu\text{m}$,
- c) gesinterte Sb_2Te_3 -Tinte bei $508 \mu\text{m}$, d) gesinterte Bi_2Te_3 -Tinte bei $508 \mu\text{m}$.

5.4 Festphasensintern gedruckter Dünnschichten

Dieser Abschnitt beschreibt die Versuche zur Stabilisierung der applizierten Dünnschichten durch Festphasensintern um freitragenden Druckschichten zu erhalten (vgl. Abschnitt 3.3). Die Sintertemperatur wurde im Bereich von 75 % bis 99 % der Schmelztemperatur der chalcogeniden Drucktinten gewählt. Um das Oxidationsrisiko durch die große Reaktionsoberfläche der losen Partikel in den Tinten zu verringern, wurde unter Stickstoffatmosphäre (40 ml/min) gesintert.

5.4.1 Sb₂Te₃-Sinterschichten

Die Sinterparameter für die gedruckten Schichten wurden auf Basis von Vorversuchen gewählt (vgl. Tabelle 5.12). Die vorgeschaltete Stickstoffspülung wird unter Absenkung des Drucks auf 80 mbar dreimal für je 5 min durchgeführt.

Tabelle 5.12: Sinterbasiswerte für Sb₂Te₃ in chronologischer Abfolge.

Prozessschritt	Zieltemperatur in °C	Dauer in min
Vakuum-/ Stickstoffspülung	25	15
Aufheizphase I	50	15
Aufheizphase II	465	60
Sinterphase	465	40
Abkühlphase	20	900

Variation der Sintertemperatur: In dieser Versuchsreihe wurde die Sintertemperatur sukzessive angepasst um einen Einfluss auf die Herstellung der freitragenden Druckschichten zu untersuchen. Als Zielgröße dieser Versuchsreihe gilt eine freitragende intakte Dünnschicht, welche bis auf eine Ausnahme immer erfüllt wurde (vgl. Tabelle 5.13).

Tabelle 5.13: Sintertemperaturvariation (STV) für den Standard LMV-SB2TE3-EG-22 in Abhängigkeit zum Gewichtsverlust und zur Dichte.

Versuch	Sintertemp in °C	Gewichtsverlust in Gew.%	Schicht intakt	Dichte in g/cm ³
STV-SB2TE3-485	484	27	ja	3,87
STV-SB2TE3-505	504	27	ja	3,62
STV-SB2TE3-525	524	28	ja	3,41
STV-SB2TE3-545	544	30	ja	2,61
STV-SB2TE3-565	564	33	ja	2,75
STV-SB2TE3-585	583	32	ja	2,74
STV-SB2TE3-605	603	32	ja	2,46
STV-SB2TE3-620	619	35	nein	-

Die gesinterten Druckschichten aus dem Versuch STV-SB2TE3-620 zeigen eine so starke Schmelzperlenbildung (vgl. Abbildung 5.11), dass diese für die thermoelektrischen Untersuchungen als nicht intakt anzusehen sind und dahingehend nicht weiter berücksichtigt wurden. Das Kornwachstum wurde durch Versuchswiederholungen bei einer Sintertemperatur von 620 °C bestätigt. Zudem ist eine starke Schneise durch das Verlaufen der Druckschicht deutlich erkennbar und auf die Prozessabläufe bedingt durch Sintertemperatur nahe der Schmelztemperatur zurückzuführen. Weitere strukturelle Eigenschaften, wie eine mögliche Erhöhung der Bruchfestigkeit durch Verdichtungsprozesse sowie die thermoelektrischen Eigenschaften der Druckschichten werden im Ergebnisteil erörtert.

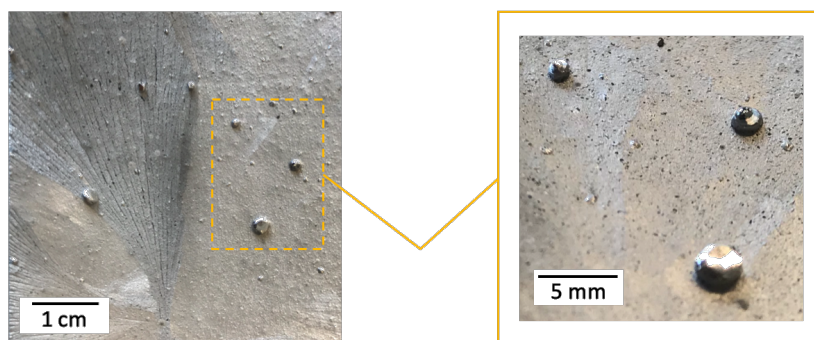


Abbildung 5.11: Links: Schmelzperlenwachstum auf Sb_2Te_3 -Druckschichten bei einer Sintertemperatur von 620 °C. Rechts: Topographischer Druckschichtenausschnitt mit Schmelzperlenverteilung und $d_{\text{Perle}} > 1 \text{ mm}$.

Variation der Sinterdauer: Es wird erwartet, dass nicht nur die Sintertemperatur sondern auch die Zeit während die Dünnschichten einer erhöhten Temperatur ausgesetzt sind, Einfluss auf die Eigenschaften der gesinterten Schicht haben. In Tabelle 5.14 ist der prozentuale Gewichtsverlust der Versuche in Abhängigkeit zu den Sinterzeiten zwischen 40 und 640 min dargestellt.

Tabelle 5.14: Sinterdauervariation (SDV) für den Standard LMV-SB2TE3-EG-22 in Abhängigkeit zum Gewichtsverlust und zur Dichte.

Versuch	Sinterdauer in min	Gewichtsverlust in Gew. %	Schicht intakt	Dichte in g/cm^3
SDV-SB2TE3-40	40	27	ja	5,08
SDV-SB2TE3-80	80	28	ja	4,53
SDV-SB2TE3-160	160	27	ja	4,44
SDV-SB2TE3-320	320	27	ja	4,32
SDV-SB2TE3-640	640	32	ja	3,79

In dieser Versuchsreihe gab es keine Auffälligkeiten hinsichtlich der Prozessdurchführbarkeit und es entstanden freitragende intakte Druckschichten bei jedem Versuch. Augenscheinlich entfalteten die gesinterten Druckschichten eine bessere Handhabbarkeit bei längerer Sinterdauer. Wie sich die Sinterdauervariation auf die thermoelektrischen und strukturellen Eigenschaften ausgewirkt hat, ist in Kapitel 6 dargelegt.

5.4.2 Bi₂Te₃-Sinterschichten

Der in Abschnitt 5.4.1 beschriebene Basisprozess wurde für die Bi₂Te₃-Schichten zunächst nur bezüglich der Ausgangssintertemperatur verändert, da hier der Schmelzpunkt von Bi₂Te₃ mit 573 °C niedriger als beim Antimontellurid liegt. Der Prozessabschnitt mit seinen Ausgangsparametern ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.15: Sinterbasiswerte für Bi₂Te₃ in chronologischer Abfolge.

Prozessschritt	Zieltemperatur in °C	Dauer in min
Vakuum-/ Stickstoffspülung	25	15
Aufheizphase I	50	15
Aufheizphase II	435	60
Sinterphase	435	40
Abkühlphase	20	900

Variation der Sintertemperatur: Wie bei den Sb₂Te₃-Sinterschichten, wurde der Einfluss der Variation der Sintertemperatur auf die Eigenschaften der Sinterschichten hin untersucht (vgl. Tabelle 5.16).

Tabelle 5.16: Sintertemperaturvariation (STV) für den Standard LMV-BI2TE3-EG-14 in Abhängigkeit zum Gewichtsverlust und zur Dichte.

Versuch	Sintertemp in °C	Gewichtsverlust in Gew.%	Schicht intakt	Dichte in g/cm ³
STV-BI2TE3-455	450	15	ja	4,29
STV-BI2TE3-475	468	12	ja	3,48
STV-BI2TE3-495	490	24	ja	3,24
STV-BI2TE3-505	504	21	ja	3,30
STV-BI2TE3-525	524	24	ja	3,39
STV-BI2TE3-545	544	38	ja	3,69
STV-BI2TE3-565	563	36	ja	3,67
STV-BI2TE3-580	578	31	ja	3,17

Alle Proben dieser Versuchsreihe resultierten in freitragenden intakten Sinterschichten. Ähnlich wie bei den Schichten aus Antimontellurid zeigte sich ein weniger fragiles Schichtverhalten mit steigender Sintertemperatur. Ein starkes Oberflächenkornwachstum wie bei den Sb₂Te₃-Sinterschichten konnte nicht festgestellt werden. Einflüsse auf die strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften werden im Ergebnisteil diskutiert.

Variation der Sinterdauer: In dieser Versuchsreihe wurde die Sinterdauer der herzustellenden TE-Schichten variiert um einen Einfluss auf die Schichteigenschaften zu untersuchen. Hierzu wurde ebenso wie in Abschnitt 5.4.1 die Dauer der Sinterphase stufenweise erhöht. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.17: Sinterdauervariation (SDV) für den Standard LMV-BI2TE3-EG-14 in Abhängigkeit zum Gewichtsverlust und zur Dichte.

Versuch	Sinterdauer in min	Gewichtsverlust in Gew.%	Schicht intakt	Dichte in g/cm ³
SDV-BI2TE3-40	40	17	ja	4,74
SDV-BI2TE3-80	80	17	ja	4,11
SDV-BI2TE3-160	160	18	ja	4,94
SDV-BI2TE3-320	320	24	ja	3,78
SDV-BI2TE3-640	640	26	ja	3,93

Alle gesinterten Schichten wiesen einen intakten Zustand auf. Die Proben aus den einzelnen Versuchen wurden einer strukturellen sowie thermoelektrischen Charakterisierung unterzogen und sind im Kapitel 6 vorgestellt.

5.5 Matrizenpressen getrennter Drucktintenpulver

Um die gedruckten TE-Schichten dieser Arbeit mit den Eigenschaften kommerziell eingesetzter TE-Schenkel zu vergleichen, wurde unter Standardbedingungen Volumenkörper aus den Pulvern der Drucktinten erzeugt (vgl. Abschnitt 3.4). Das Trennen der Pulver erfolgte durch eine Mehrfachspülung der Drucktinten mit Aceton (C₃H₆O) und anschließender Trocknung im Abzug. Mittels Matrizenpressen wurden die Pulver dann in Form gebracht (vgl. Abbildung 5.12). Für eine vergleichende Charakterisierung wurden jegliche Presshilfsmittel vermieden.

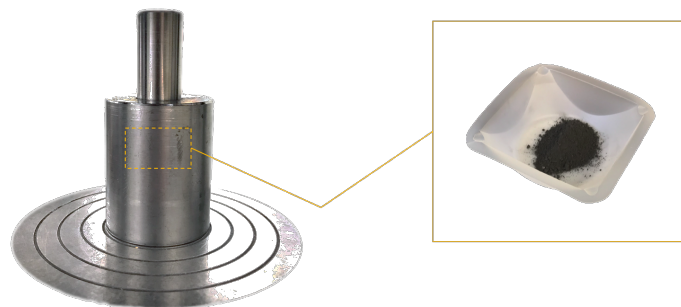


Abbildung 5.12: Links: Matrizenpresswerkzeug zur Herstellung der TE-Schenkel. Rechts: Abgetrenntes und gereinigtes Drucktintenpulver.

5.5.1 Sb₂Te₃-Schenkel

Zum Kompaktieren wurde das getrennte Sb₂Te₃-Tintenpulver bei 95 kN für 5 min gepresst. Das verwendete Matrizenpresswerkzeug wurde an der OVGU konzipiert und gefertigt. Die zweiseitige Verdichtung durch dieses Einebenen-Presswerkzeug erfolgte mit einem Pressstempeldurchmesser von 20 mm. Die erhaltenen Presslinge sind unterschieden nach Mahldauerminuten (M mit x-min) in Abbildung 5.13 gezeigt.

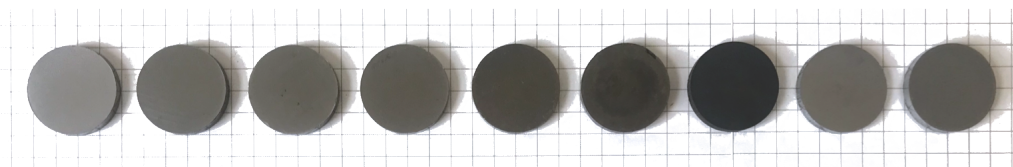


Abbildung 5.13: Ungesinterte Presslinge aus Sb_2Te_3 -Tintenpulver. Von links nach rechts: Edukt, M60, M120, M240, M480, M960, M1920, MKRYO2 & 3.

In der voran gegangenen Abbildung ist bereits gut erkennbar, dass mit erhöhter Mahldauer eine stärkere Kontrastierung der Presslinge eintritt. Hingegen ist bei den kryogenen vermahlenden Presslingen (MKRYO mit x-min) eine ähnliche Färbung wie beim Edukt zu verzeichnen. Die Presslinge wurden im nächsten Schritt bei einer Temperatur von 465°C für 160 min in Stickstoffatmosphäre (40 ml/min) gesintert. Die Versuchsergebnisse der gepressten Tabletten sind hinsichtlich Dichte, Schwindung und Gewichtsverlust in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 5.18: Tabletten (TAB) aus getrennten Sb_2Te_3 -Tintenpulvern in Abhängigkeit zur Dichte, zur Schwindung und zum Gewichtsverlust.

Versuch	Dichte in g/cm^3		Schwindung in %	Gewichtsverlust in Gew.%
	ungesintert	gesintert		
TAB-SB2TE3-60	5,74	5,65	-	1,58
TAB-SB2TE3-120	5,46	5,38	-	1,41
TAB-SB2TE3-240	5,68	5,62	-	1,08
TAB-SB2TE3-480	5,32	5,18	-	2,66
TAB-SB2TE3-960	4,95	4,74	-	4,15
TAB-SB2TE3-1920	4,15	3,89	0,06	11,62
TAB-SB2TE3-KRYO2	5,95	5,94	-	0,18
TAB-SB2TE3-KRYO3	5,33	5,31	-	0,35
TAB-SB2TE3-EDUKT	5,89	5,87	-	0,40

Die Presslinge wurden erfolgreich zu gesinterten TE-Schenkeln weiterverarbeitet und erste Untersuchungen vorgenommen. Mit erhöhter Mahldauer ist festzustellen, dass auch der Dichteverlust durch den Sinterprozess nach dem Pressvorgang zunimmt und in einem Maximum von 6,27 % mündet. Gleichmaßen verhält es sich bei der längsten Mahldauer für Schwindung und Gewichtsverlust (11,62 %), denn lediglich bei TAB-SB2TE3-1920 ist eine Verarbeitungsschwindung von 0,06 % zu verzeichnen. Die strukturellen und thermoelektrischen Untersuchungen sind im Ergebnisteil aufgeführt.

5.5.2 Bi_2Te_3 -Schenkel

Auch aus den getrennten Bi_2Te_3 -Tintenpulver wurden Volumenkörper gepresst. Für den Pressvorgang sind die gleichen Parameter unter Standardbedingungen angewendet wurden wie bei den voran gegangenen Sb_2Te_3 -Pulvern.

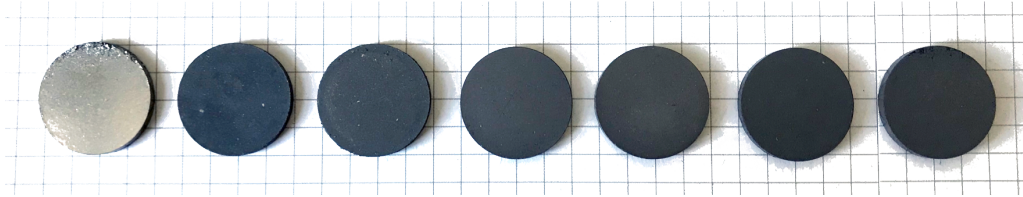


Abbildung 5.14: Ungesinterte Presslinge aus Bi_2Te_3 -Tintenpulver. Von links nach rechts: Edukt, M60, M120, M240, M480, M960 & M1920.

Die Presslinge aus Bi_2Te_3 -Tintenpulver sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Auch hier ist gut erkennbar, dass mit steigender Mahldauer eine Verfärbung der Tabletten auftritt und das ungemahlene Ausgangsmaterial deutlich weniger Kontrast aufweist. Die Presslinge wurden nun für 160 min bei einer Temperatur von 435°C in Stickstoffatmosphäre (40 ml/min) gesintert. Die Eigenschaften der ungesinterten und gesinterten Proben sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.19: Tabletten (TAB) aus getrennten Bi_2Te_3 -Tintenpulvern in Abhängigkeit zur Dichte, zur Schwindung und zum Gewichtsverlust.

Versuch	Dichte in g/cm^3		Schwindung in %	Gewichtsverlust in Gew.%
	ungesintert	gesintert		
TAB-BI2TE3-60	5,29	5,26	-	0,52
TAB-BI2TE3-120	6,12	5,96	-	2,60
TAB-BI2TE3-240	5,78	5,23	-	9,45
TAB-BI2TE3-480	5,68	-	-	-
TAB-BI2TE3-960	5,34	-	-	-
TAB-BI2TE3-1920	5,48	-	-	-
TAB-BI2TE3-EDUKT	7,23	7,22	-	0,20

Ähnlich wie bei den getrennten Pulvern aus der Sb_2Te_3 -Tinte stieg der Dichteverlust mit zunehmender Mahldauer und lag im messbaren Maximum bei 9,45 %. Ab einer Mahldauer von 480 min sind keine Presslinge nach dem Sintervorgang erhalten geblieben. Übersichtsaufnahmen der gesinterten TE-Schenkel sind der folgenden Abbildung zu entnehmen.

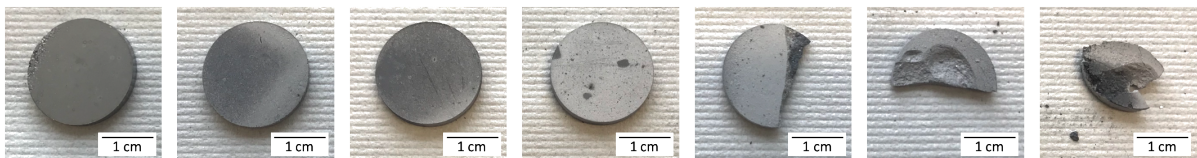


Abbildung 5.15: Gesinterte TE-Schenkel aus Bi_2Te_3 -Tintenpulver. Von links nach rechts: Edukt, M60, M120, M240, M480, M960 & M1920.

6 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der strukturellen und thermoelektrischen Charakterisierung der verschiedenen Präparationsstufen diskutiert. Neben der Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen steht auch die Korrelation der thermoelektrischen Eigenschaften zu den jeweiligen Präparationsbedingungen im Fokus.

6.1 Strukturelle Eigenschaften

Die strukturelle Charakterisierung der verwendeten Edukte sowie der hergestellten TE-Tinten und TE-Druckschichten bildet die Grundlage zur Identifizierung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen. Hierfür wurde zunächst das Fließverhalten der Tinten durch rheologische Messungen bestimmt. Es wurde geprüft, ob die verwendeten Lösungsmittelmengen sowie der Einsatz von Bindemittel einen Einfluss auf das Scherverhalten und somit auf den Druckprozess via *doctor blading* haben. Anschließend wurden die Schichtdickenausprägung sowie die Porencharakteristik auf eine Korrelation zwischen den einzelnen Präparationsstufen (Mahlparameter, Sintereinstellungen) hin untersucht. Des Weiteren wurden innerhalb der einzelnen Prozessabschnitte qualitative und quantitative Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung durchgeführt und ein Zusammenhang mit den Prozessparametern der Herstellungsrouten nachgewiesen. Abschließend werden durch strukturmorphologische Untersuchungen, auf Basis von REM-/ TEM-Messungen, Streuzentren aufgezeigt, die in Abschnitt 6.3 einen signifikanten Zusammenhang mit den thermoelektrischen Eigenschaften belegen.

6.1.1 Fließverhalten der Drucktinten

Ausgehend von optimalen Prozessbedingungen zur Herstellung eines Dünnschichtfilms durch das *doctor blading* wurden sowohl für Sb_2Te_3 als auch für Bi_2Te_3 die Lösungsmittelmengen variiert. Erste Messungen (vgl. Abschnitt 5.2) zeigen Viskositäten im Bereich von 0,04 - 0,26 Pa·s für Sb_2Te_3 und von 0,53 - 0,91 Pa·s für Bi_2Te_3 im Vergleich zu der Viskosität von Ethylenglykol mit 0,02 Pa·s. Die gemessenen Werte entsprechen dem niedrigviskosen Bereich der Standardviskositäten des *doctor bladings* (0,002 - 10 Pa·s).^[252] Vertiefte Untersuchungen zum Viskositätsverhalten der hergestellten TE-Tinten wurden nach Herschel & Bulkley (vgl. Gleichung 4.5) durchgeführt.

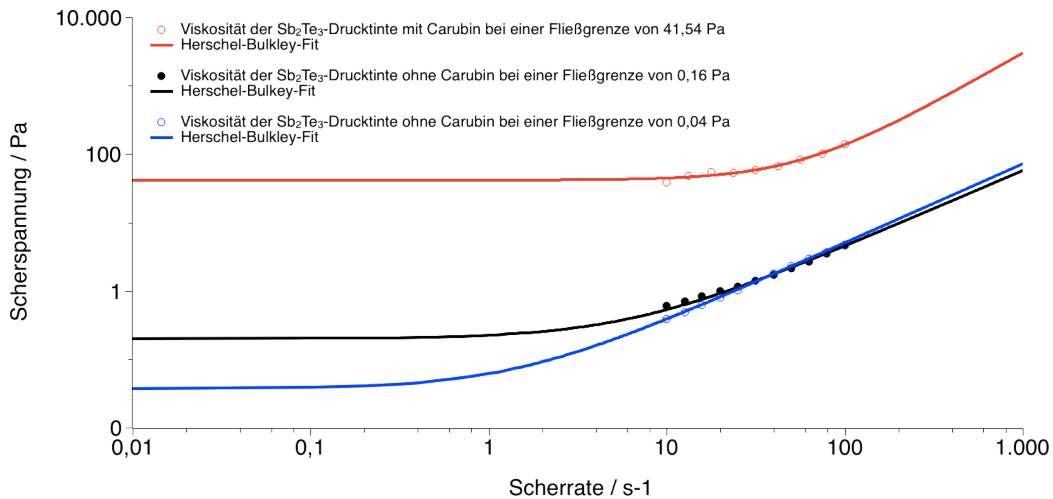


Abbildung 6.1: Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate für Sb_2Te_3 -Tinten mit Carubin als Bindemittel (rote Kurve) sowie ohne Carubin und Lösungsmittelgehalte von 14 Gew.% (blaue Kurve) sowie für 22 Gew.% (schwarze Kurve).

In Abbildung 6.1 sind die Fließkurven für die Sb_2Te_3 -Drucktinten ohne Bindemittel mit Lösungsmittelminimum (blaue Kurve) und -maximum (blaue Kurve) sowie mit Bindemittel (rote Kurve) gezeigt. Für die Tinten ohne Bindemittel konnte folgendes Fließverhalten bestimmt werden. Bei einem Lösungsmittelgehalt von 14 Gew.% (schwarze Kurve) besitzt diese Tinte eine Fließgrenze von $\tau_0 = 0,16$ Pa und mit einem Fließindex von $n = 0,9$ ein leicht scherverdünnendes Verhalten. Für die Drucktinte mit einem Lösungsmittelgehalt von 22 Gew.% (schwarze Kurve) beträgt die Fließgrenze $\tau_0 = 0,04$ Pa und zeigt ein geringes Scherverdickungsverhalten ($n = 1,1$). Die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe mit Carubin als Bindemittel (rote Kurve) zeigt eine Fließgrenze von $\tau_0 = 41,54$ Pa und besitzt mit einem berechneten Fließindex von $n = 1,5$ ein moderates Scherverdickungsverhalten.

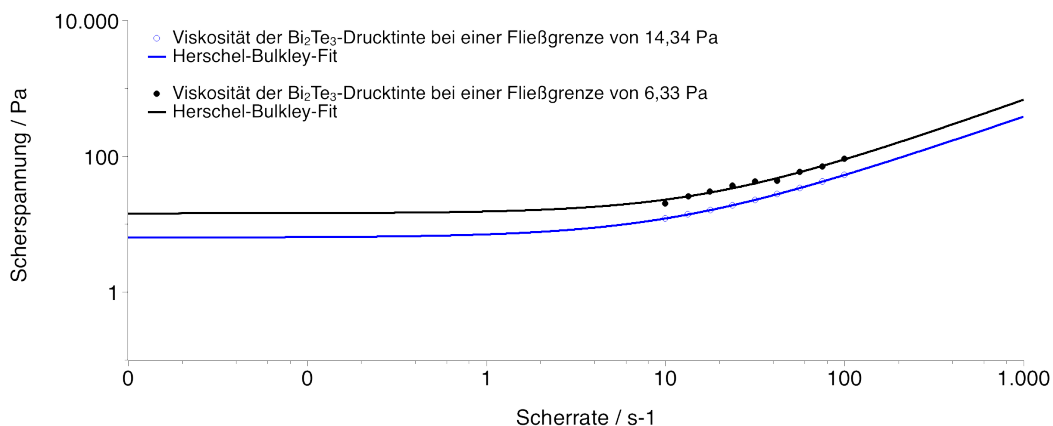


Abbildung 6.2: Viskositäten der Bi_2Te_3 -Tinten mit einem Lösungsmittelgehalt von 14 Gew.% (schwarz) und 22 Gew.% (blau).

Die hergestellten Bi_2Te_3 -Drucktinten zeigen im Gegensatz dazu ein durchgängig leicht scherverdünnendes Verhalten und deutlich höhere Scherspannung (vgl. Abbildung 6.2). Beides kann auf die höhere Dichte von Bi_2Te_3 mit $7,9 \text{ g/cm}^3$ gegenüber der von Sb_2Te_3

mit $6,5 \text{ g/cm}^3$ zurückgeführt werden. Sowohl das Lösungsmittelmaximum (blaue Kurve $n = 0,95$) als auch das Lösungsmittelminimum (schwarze Kurve $n = 0,91$) besitzen einen Fließindex $n < 1$. Die ermittelten Scherverhalten nach Herschel & Bulkley bestätigen die Druckstandards für das doctor blading. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Fließgrenze mit Erhöhung der Lösungsmittelmenge innerhalb der Drucktinten unabhängig vom Bindemittelseinsatz steigt. Insgesamt kann festgestellt werden, dass der Erfolg des doctor bladings direkt mit dem Lösungsmittelanteil innerhalb der Drucktinte verknüpft ist.

6.1.2 Partikelgrößenverteilung innerhalb der Mahlprozesse

Zur Bestimmung des Einflusses der Mahldauer auf die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung wurden die Mahlsuspensionen nach Behandlungszeiten von 40 min bis 32 h mit Hilfe der Laserbeugungsanalyse untersucht (vgl. Abbildung 6.3).

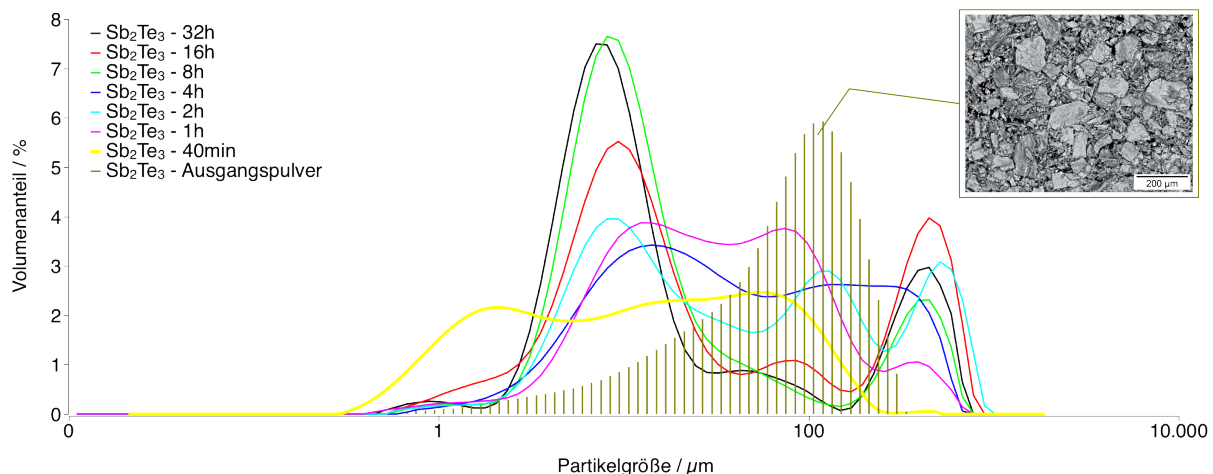


Abbildung 6.3: Partikelgrößenverteilung der hergestellten Sb_2Te_3 -Drucktinten durch das Perlmühlenverfahren mit unterschiedlichen Mahldauern. **Inlet:** REM-Aufnahme der Partikel des Sb_2Te_3 -Ausgangspulvers.

Während das Sb_2Te_3 -Ausgangspulver eine homogene Verteilung mit einem Maximum von $d_{90} = 198 \mu\text{m}$ aufwies, zeigte sich bereits nach einer Perlmühlenprozessierung von 40 min eine breitere Partikelverteilung bis in den Submikrometerbereich (vgl. Abbildung 6.4).

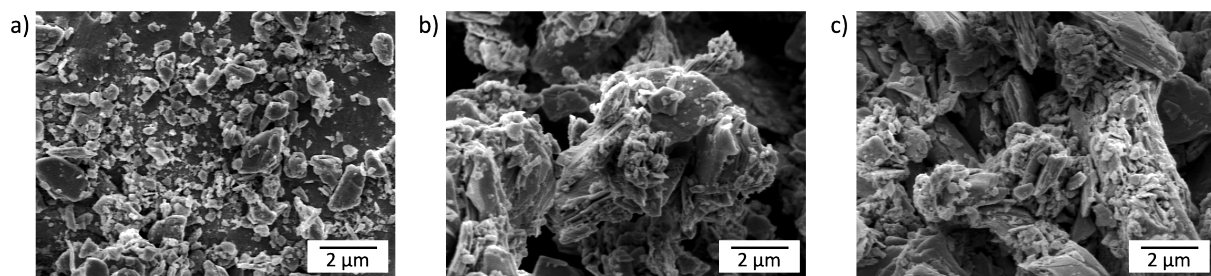


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der Sb_2Te_3 -Drucktintenpulver für die Perlmühlenprozessierung von a) 40 min, b) 2 h und c) 4 h.

Durch das sukzessive Steigern der Mahldauer für Sb_2Te_3 bis auf 32 h konnten Nachweise über die zunehmende Partikelzerkleinerung mit Tendenz zur Agglomeratbildung (ausladende Schultern im rechten Messbereich in Abbildung 6.3) erbracht werden. REM-Messungen bestätigten dies und zeigen eine heterogene Partikelcharakteristik mit geschichteten Partikelansammlungen bei zunehmender Mahldauer (vgl. Abbildung 6.5).

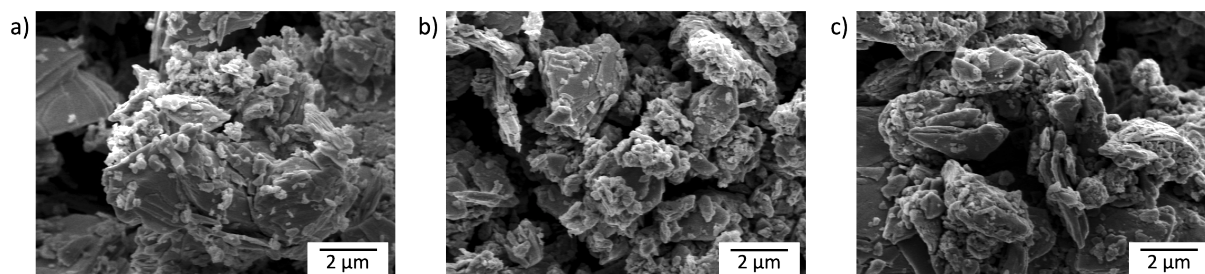


Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen der Sb_2Te_3 -Drucktintenpulver für die Perlmühlenprozessierung von a) 8 h, b) 16 h und c) 32 h.

Im Vergleich dazu, war auch die Mahlprozessierung innerhalb der Bi_2Te_3 -Drucktintenerstellung von unterschiedlichen Resultaten geprägt. Das Bi_2Te_3 -Ausgangspulver besitzt mit einem $d_{90} = 1 \text{ mm}$ einen deutlich höheren Partikeldurchmesser als Antimontellurid. Wie bei der vorangegangenen Versuchsreihe mit Sb_2Te_3 ist auch beim Bi_2Te_3 eine zügige Partikelzerkleinerung, die zu einer homogenen Partikelgrößenverteilung im Bereich von $d_{90} = 7 \mu\text{m}$ führt, zu beobachten.

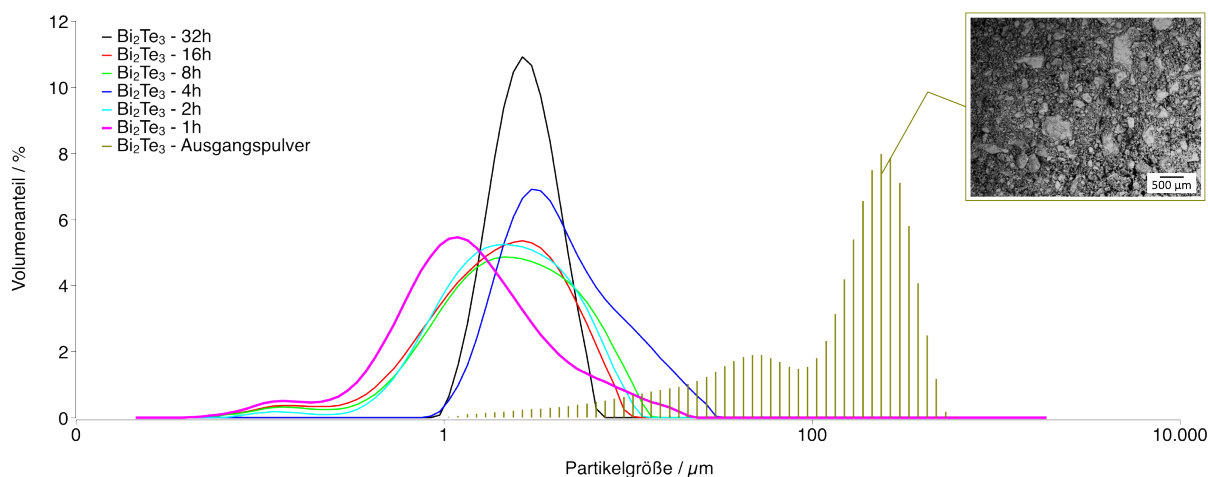


Abbildung 6.6: Partikelgrößenverteilung der hergestellten Bi_2Te_3 -Drucktinten durch das Perlmühlenverfahren mit unterschiedlichen Mahldauern. **Inlet:** REM-Aufnahme der Partikel des Bi_2Te_3 -Ausgangspulvers.

Die Partikelmorphologie der Bi_2Te_3 -Tinten (vgl. Abbildung 6.7) zeigt dabei eine andere Charakteristik als die der vorangegangenen Versuchsreihe mit Antimontellurid. Es entstehen nach kurzer Mahldauer flache globulare Partikel durch das Perlmühlenverfahren. Mit steigender Mahldauer werden in den REM-Messungen dichtere Vernetzungen sichtbar.

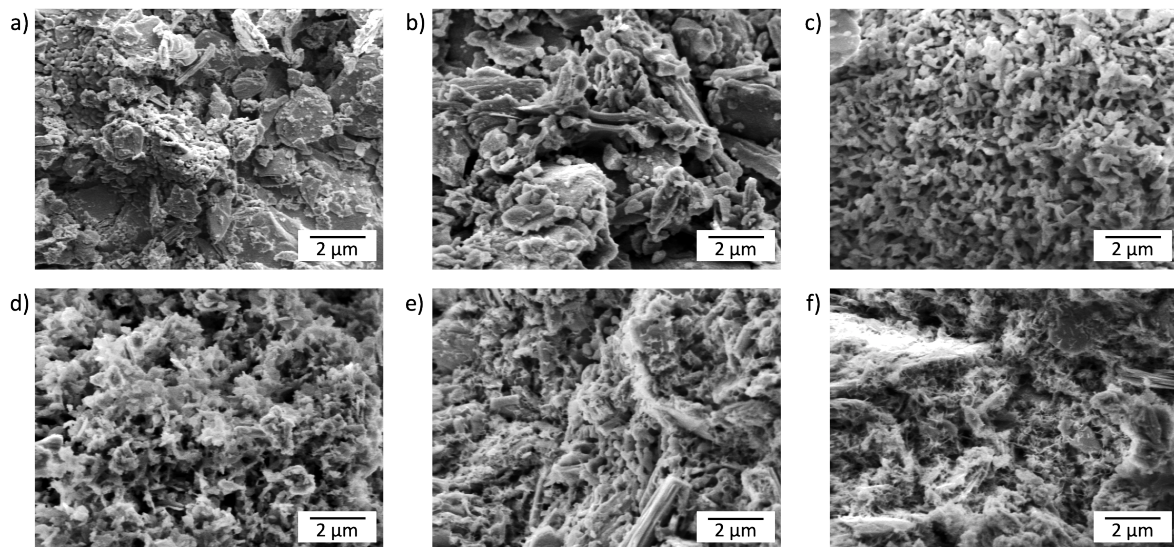


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen der Bi_2Te_3 -Drucktintenpulver für die Perlmühlenprozessierung von a) 1 h, b) 2 h, c) 4 h, d) 8 h, e) 16 h und f) 32 h.

Zusammenfassend kann für das Perlmühlenverfahren festgehalten werden, dass eine Zerkleinerung für die chalcogeniden Ausgangspulver auf Basis der entwickelten Prozessroute (vgl. Abschnitt 5.1) und konzipierten Mahlwerkzeuge (vgl. Abschnitt 3.1) möglich ist. Die Messergebnisse zeigen hierbei für Sb_2Te_3 eine bimodale sowie für Bi_2Te_3 eine monomodale Partikelgrößenverteilung bis in den Submikrometerbereich. Die Auswirkungen auf die Schichtherstellung werden in Abschnitt 6.1.4 diskutiert. Durch die Erweiterung der Versuchsreihen auf die kryogene Mahlprozessierung, sollte die Versprödung von Sb_2Te_3 bei niedriger Temperatur genutzt werden. Die hohe Abkühlung auf -196°C durch LN_2 erlaubt eine Minimierung der Mahldauer auf einen Bruchteil der Zeit.

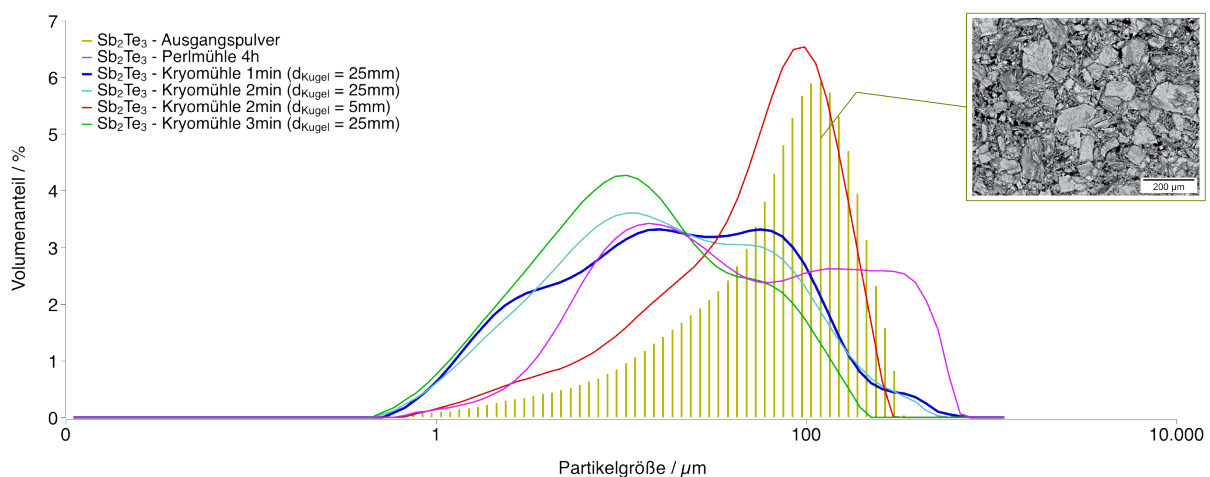


Abbildung 6.8: Partikelgrößenverteilung der Sb_2Te_3 -Pulver nach der Kryovermahlung mit verschiedener Mahlkugelgröße und unterschiedlichen Zeiten im Vergleich zur Perlmühlenprozessierung mit einer Mahldauer von 4h. **Inlet:** REM-Aufnahme der Partikel des Sb_2Te_3 -Ausgangspulvers.

Die Ergebnisse mit einem Mahlkugeldurchmesser von $d_{\text{kugel}} = 25 \text{ mm}$ zeigen im Vergleich zur Perlmühlenprozessierung bereits nach 1 min Mahldauer eine hohe Zerkleinerungswirkung ($d_{50} = 19 \text{ }\mu\text{m}$) mit einer homogenen Verteilung bis in den Submikrometerbereich (vgl. Abbildung 6.8). Die Präparation mit einem Mahlkugeldurchmesser von $d_{\text{kugel}} = 5 \text{ mm}$ zeigt im Vergleich dazu eine deutlich weniger ausgeprägte Zerkleinerungswirkung ($d_{50} = 60 \text{ }\mu\text{m}$). Dieses Phänomen ist auf die geringere Energieeinwirkung ($E_{\text{kin}} = 1/2 \cdot m_{\text{kugel}} \cdot v^2$) durch die kleinere Kugelmasse $m_{\text{kugel}5} < m_{\text{kugel}25}$ zurückzuführen. Die REM-Messungen bestätigen diese Annahme und weisen eine starke Kompaktierung sowie lamellenartige Struktur der Partikel aus diesem Versuch auf. Die Partikel aus dem zweiminütigen Kryoversuch ($d_{50} = 16 \text{ }\mu\text{m}$) mit der größeren Mahlkugel ($d_{\text{kugel}} = 25 \text{ mm}$) besitzen hingegen eine deutlich homogenere Ausprägung (vgl. Abbildung 6.9). Abschließend ist festzuhalten, dass für die chalkogeniden Ausgangspulver mit der kryogenen Vermahlung eine signifikant höhere Zerkleinerungswirkung als mit dem Perlmühlenverfahren erzielt werden kann. Außerdem kann durch diese kurze, kryogene Vermahlung im Vergleich zur Behandlung in der Perlmühle das Risiko von Oxidation und Kontamination des Mahlguts erheblich verringert werden. Die Auswirkung auf die Druckschichtbildung ist im Abschnitt 6.1.4 diskutiert.

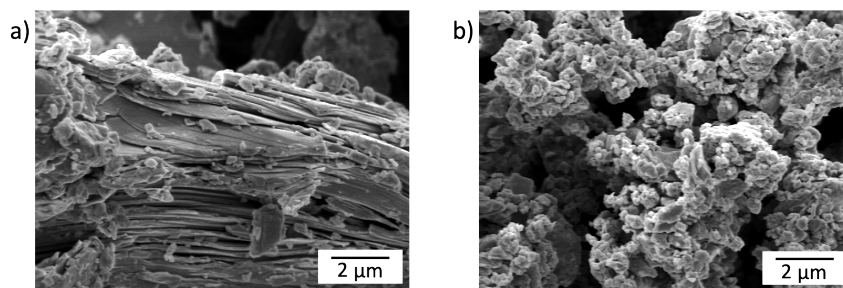


Abbildung 6.9: REM-Aufnahmen der kryogenen vermahlenen Sb_2Te_3 -Pulver für die Mahldauern von a) 2 min und Mahlkugeln mit $d_{\text{Kugel}} = 5 \text{ mm}$ sowie b) 2 min und einer Mahlkugel mit $d_{\text{Kugel}} = 25 \text{ mm}$.

6.1.3 Phasenzusammensetzung innerhalb der Prozessabschnitte

Sb_2Te_3 -Prozessierung: Zunächst wurde das Antimontellurid durch Rietveld-Analysen auf dessen Reinheit hin untersucht. Das verwendete Sb_2Te_3 -Ausgangspulver zur Herstellung der TE-Druckschichten weist nur einen sehr geringen Anteil an Tellur ($\text{Te} = 0,5 \text{ Gew. } \%$) in der Zusammensetzung auf (vgl. Abbildung 6.10). Die sehr hohen Reflexintensitäten in Abbildung 6.10 bei u.a. $2\theta = 17,5^\circ$ (0 0 6) und $2\theta = 44,7^\circ$ (0 0 15) sind auf die starke Vorzugsorientierung der Kristallite in der untersuchten Probe zurückzuführen. Aufgrund des signifikanten Grads der Vorzugsorientierung wurde für die Rietveld-Analyse ein zusätzliches Makro gesetzt. Dieses Kugelflächenfunktionsmakro (Spherical Harmonics)^[457] wirkt dabei systematischen Veränderungen der Intensitätsverteilung und Strukturparametern sowie möglichen Profilfehlern entgegen (vgl. Abschnitt 4.5). Weiterhin ist anzumerken, dass die Rietveld-Analysen, bedingt durch die Hauptreflexlagen der

Fremdphasen, die sehr nah bei $2\theta = 28^\circ(0\ 0\ 9)$ liegen sowie durch die Absorptionskante des Cu-K β -Filters, an dem die Fremdphasen signifikant auftreten, erschwert wurden.

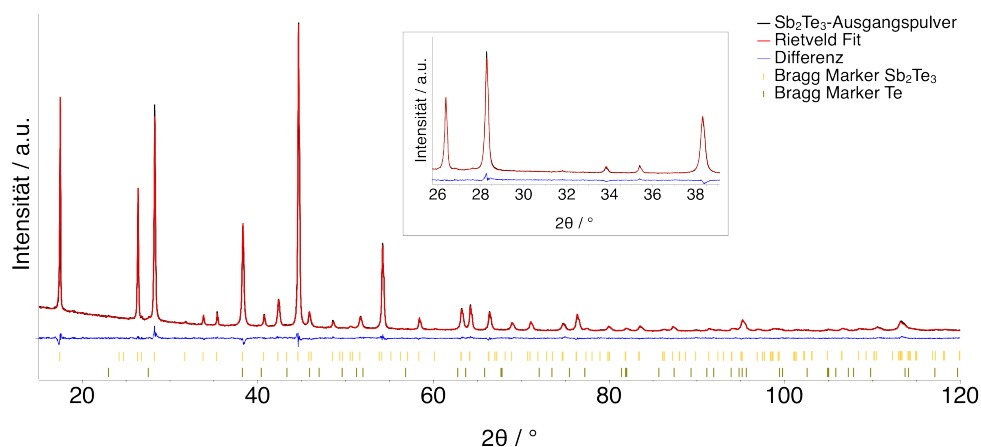


Abbildung 6.10: Rietveld-Analyse des Sb_2Te_3 -Ausgangspulvers. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Es folgt die Phasenanalyse für die Versuchsreihe zur Lösungsmittelmengenvariation (LMV). In dieser Versuchsreihe (vgl. Abschnitt 5.2.1) wurden TE-Schichten mit einer stufenweisen Lösungsmittelerhöhung im Bereich von 14 Gew.% bis 33 Gew.% und gleichbleibender Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 40\text{ min}$) hergestellt. Die Rietveld-Analysen nach dem Sinterprozess (vgl. Abbildung 6.11) ergaben hier eine zusätzliche Tellur- (Te) und Antimonoxidphase (Sb_2O_3).

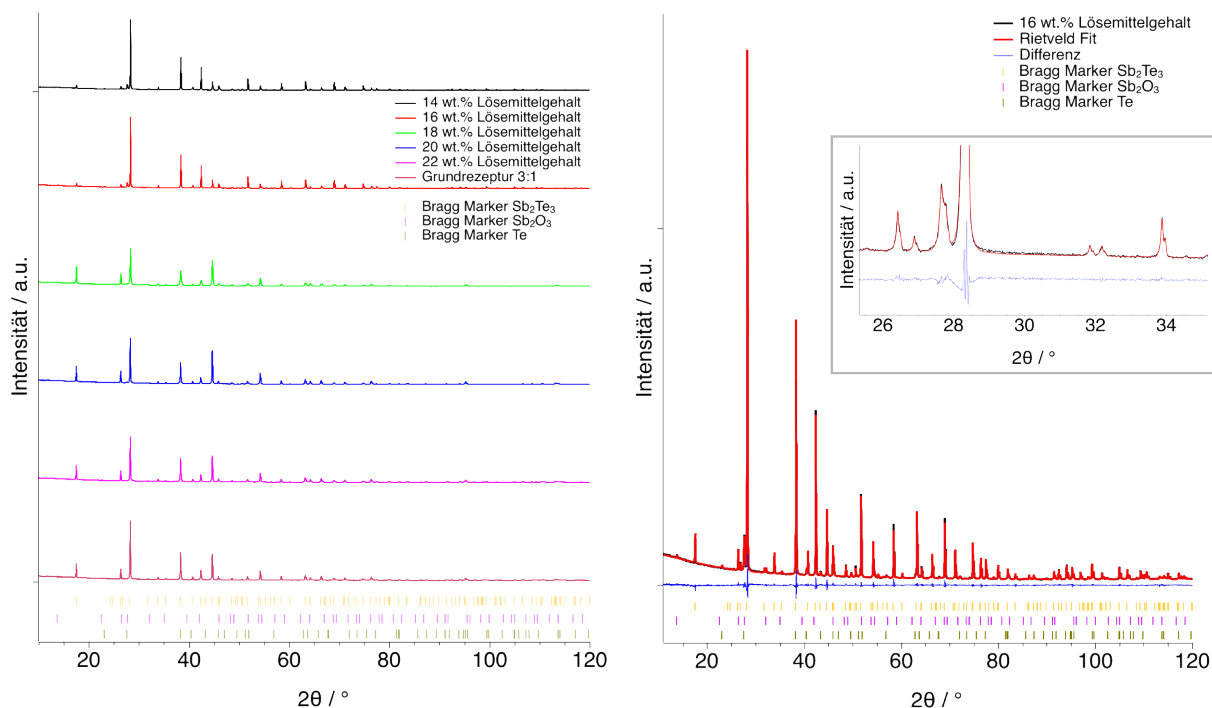


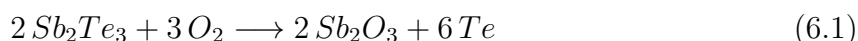
Abbildung 6.11: **Links:** Röntgendiffraktogramme der Sb_2Te_3 -Proben aus der Lösungsmittelmengenvariation (LMV). **Rechts:** Rietveld-Analyse der Sb_2Te_3 -Probe mit 16 Gew.% Ethylenglykol. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

In der LMV-Versuchsreihe besitzt die Probe LMV-SB2TE3-EG-16 (16 Gew.% Ethylenglykolanteil), mit 3 Gew.% Sb_2O_3 und 6,7 Gew.% Te (vgl. Tabelle 6.1), die höchsten Fremdphasenanteile (vgl. Abbildung 6.11). Mit weniger Lösungsmittelgehalt wurde ein höherer Oxidanteil verifiziert (vgl. Tabelle 6.1). Diese Veränderung lässt sich mit einer Abnahme bei $2\theta = 17,5^\circ$ (0 0 6) und einer markanten Zunahme bei $2\theta = 28^\circ$ (0 0 9) erklären. Auch bei den Bindemittelversuchen (vgl. Anhang) entstanden Fremdphasenanteile (Sb_2O_3 und Te) und lagen bei nicht mehr als 2 Gew.%. Da hier die Lösungsmittelmenge nicht variiert und lediglich die Standardrezeptur mit 22 Gew.% Lösungsmittel (vgl. Abschnitt 5.2.1) verwendet wurde, ist hier nur ein geringer Oxidanteil, wie bei der LMV-Versuchsreihe, festzustellen (vgl. Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe zur Lösungsmittelmengenvariation (LMV) mit konstanter Sintertemperatur/-dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 40 \text{ min}$).

Versuch	Sb_2Te_3 in Gew.%	Sb_2O_3 in Gew.%	Te in Gew.%
LMV-SB2TE3-EG-14	90,7	3,1	6,2
LMV-SB2TE3-EG-16	90,3	3,0	6,7
LMV-SB2TE3-EG-18	98,2	0,6	1,2
LMV-SB2TE3-EG-20	98,4	0,5	1,1
LMV-SB2TE3-EG-22	99,5	0,2	0,3
Grundrezeptur 3:1	99,1	0,3	0,6

Die resultierende Phasenzusammensetzung aus Tabelle 6.1 wird in der Mahlprozessierung verortet. Auch liegt die Vermutung nahe, dass der Mahlprozess die starke Vorzugsorientierung der Reflex begünstigt. Dieser Hypothese wurde nachgegangen und die Versuchsreihe der Mahldauervariation (MDV) der TE-Drucktinten untersucht. In der MDV-Versuchsreihe wurde die Standardrezeptur LMV-SB2TE3-EG-22 verwendet und lediglich die Mahldauer von 60 min bis 1920 min stufenweise erhöht. Die Sintertemperatur und -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 40 \text{ min}$) blieben hierbei unverändert. Die Rietveld-Analysen der MDV-Versuchsreihe zeigen, dass es durch die Erhöhung der Mahldauer zur Änderung der Phasenzusammensetzung kommt. Das wird besonders im Bereich von $2\theta = 28^\circ$ (0 0 9) deutlich (vgl. Abbildung 6.12). Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Mahldauer die Anteile von Sb_2O_3 und Te in den gedruckten TE-Schichten ansteigen (vgl. Tabelle 6.2). Die Probe mit 1920 min (32 h) Mahldauer weist hierbei das Maximum an Gehalt von Sb_2O_3 und Te auf (vgl. Gleichung 6.1).



Dies Änderung der Phasenzusammensetzung kann als Streuzentrenbildung mit möglicher Beeinflussung der thermoelektrischen Transportgrößen (vgl. Abschnitt 2.2.3) interpretiert werden. Weitere Untersuchungen mit qualitativen Bildgebungsverfahren werden mit Blick auf die Streuzentrenhypothese im Abschnitt 6.1.5 diskutiert.

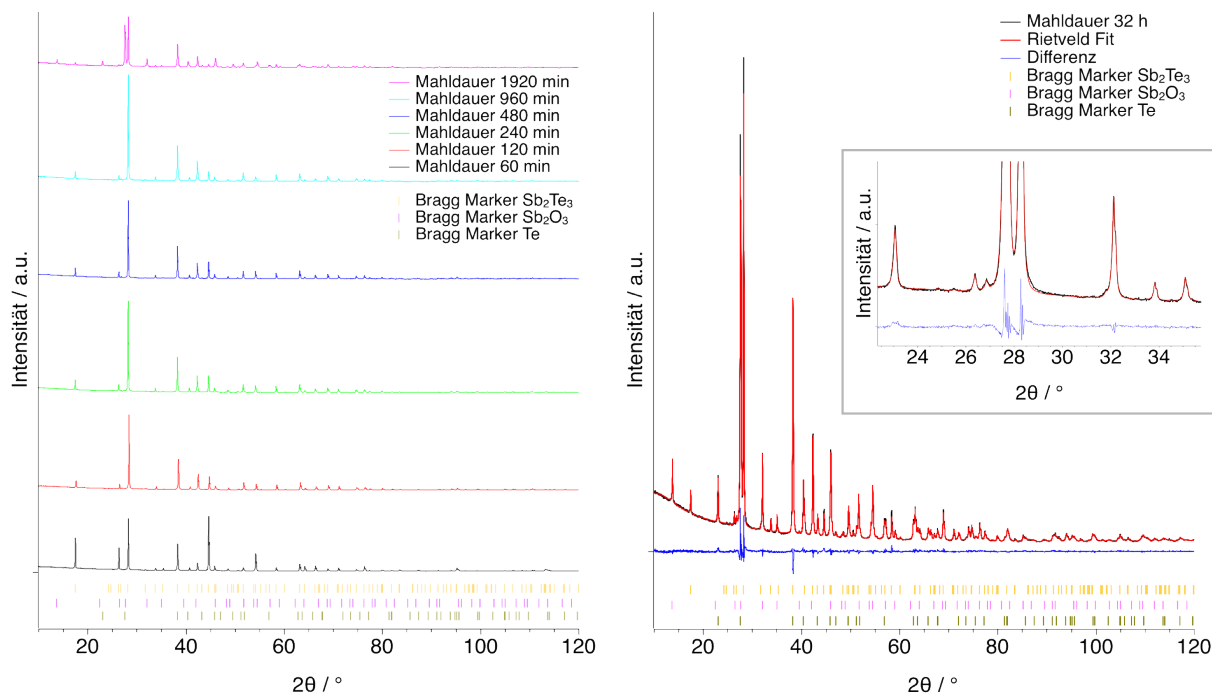


Abbildung 6.12: Links: Röntgendiffraktogramme der Sb_2Te_3 -Druckschichten mit unterschiedlichen Mahldauerintervallen. Rechts: Rietveld-Analyse der Sb_2Te_3 -Probe mit 32 h Mahldauer. Inlet: Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Als Vergleich zu den Ergebnissen aus der Perlmühlenvermahlung folgen nun die Ergebnisse der kryogenen Vermahlung (KRYO). In der KRYO-Versuchsreihe wurde nur die Vermahlung der chalcogeniden Tintenpulver durch eine Schwingmühle bei -196°C ersetzt (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die anschließende Präparation wurde bei konstanter Sintertemperatur und -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 40 \text{ min}$) durchgeführt.

Tabelle 6.2: Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe zur Variation der Mahldauer (MDV) mit gleichbleibender Sintertemperatur/-dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 40 \text{ min}$).

Versuch	Sb_2Te_3 in Gew.%	Sb_2O_3 in Gew.%	Te in Gew.%
MDV-SB2TE3-60	98,7	0,6	0,6
MDV-SB2TE3-120	99,2	0,29	0,46
MDV-SB2TE3-240	99,0	0,6	0,4
MDV-SB2TE3-480	99,2	0,6	0,2
MDV-SB2TE3-960	93,7	3,1	3,2
MDV-SB2TE3-1920	41,0	26,9	32,1

Im Unterschied zu den Perlmühlenproben ist bei keiner der Kryo-Proben eine Oxidphase (Sb_2O_3) nachzuweisen (vgl. Anhang XLVII). Jedoch ist mit zunehmender Mahldauer auch ein Anstieg des Anteils an elementarem Te zu verzeichnen (vgl. Tabelle 6.3). Aus dem Vergleich der Phasenzusammensetzungen von Perlmühlen- und Kryoproben kann

geschlussfolgert werden, dass die erheblich längere Mahldauer in der Perlmühle im Gegensatz zur kurzen Kryovermahlung zur Entstehung signifikanter Anteile an Sb_2O_3 führt. Die daraus resultierenden Auswirkungen auf die thermoelektrischen Eigenschaften der TE-Schichten werden im Abschnitt 6.3 diskutiert.

Tabelle 6.3: Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe zur kryogenen Prozessierung bei konstanter Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 40 \text{ min}$).

Versuch	Sb_2Te_3 in Gew.%	Sb_2O_3 in Gew.%	Te in Gew.%
KRYO-SB2TE3-1	99,5	-	0,5
KRYO-SB2TE3-2	99,2	-	0,8
KRYO-SB2TE3-3	98,3	-	1,7
KRYO-SB2TE3-4	98,7	-	1,3

Um die gewonnenen Erkenntnisse aus der Druckschichtenherstellung mit den Struktureigenschaften von TE-Standardschenkeln zu vergleichen, wurden die gereinigten und getrockneten Tinten zu TE-Schenkeln verpresst (vgl. Abschnitt 5.5) und röntgenographisch untersucht. Anschließend wurde die Versuchsreihe des Matrizenpressens (TAB) bei gleichbleibenden Sinterbedingungen ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / t = 160 \text{ min}$) präpariert.

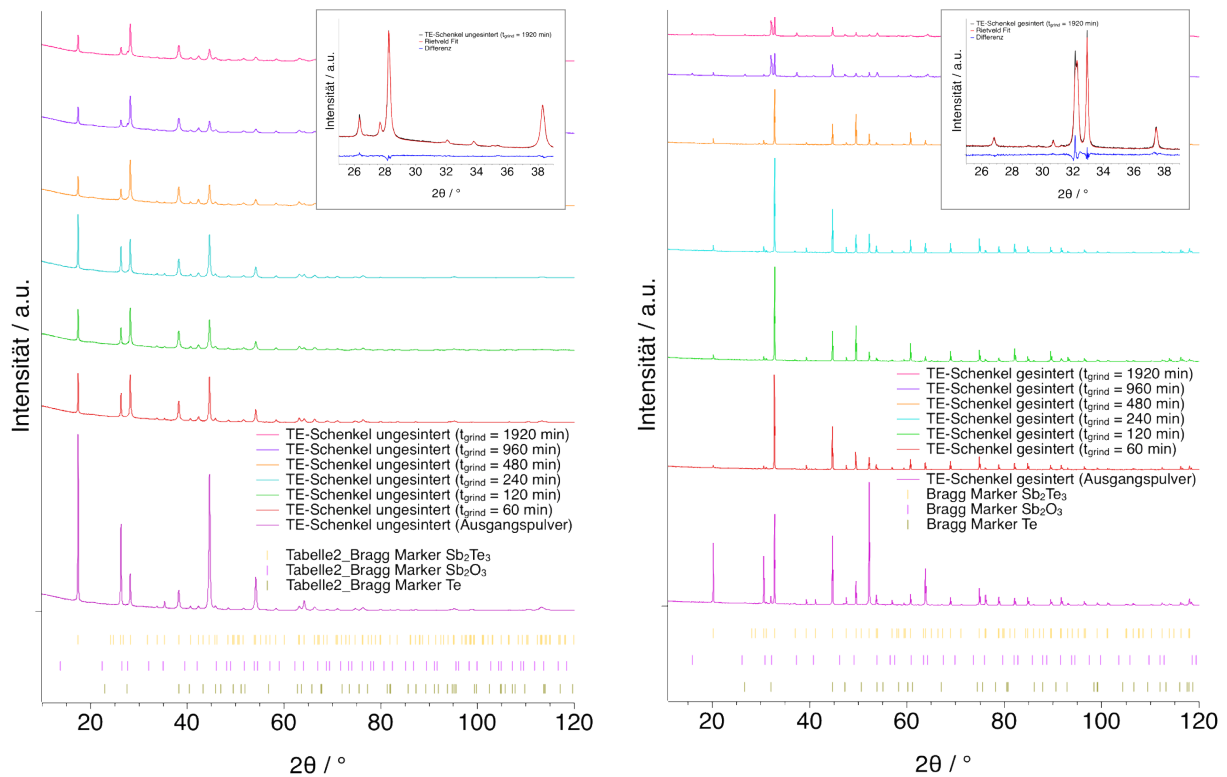


Abbildung 6.13: Links: Röntgendiffraktogramme der ungesinterten TE-Schenkel in Abhängigkeit von der Mahldauer (t_{grind}). Inlet: Rietveld-Verfeinerung des ungesinterten TE-Schenkels mit $t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$. Rechts: Röntgendiffraktogramme der gesinterten TE-Schenkel in Abhängigkeit von der Mahldauer (t_{grind}). Inlet: Rietveld-Verfeinerung des gesinterten TE-Schenkels mit $t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$.

Die gesinterten TE-Schenkel wurden ebenso röntgenographisch analysiert und mit den Ergebnissen der ungesinterten TE-Schenkel verglichen (vgl. Tabelle 6.4). Die Rietveld-Analysen, der mittels Matrizenpressen gefertigten TE-Schenkel, zeigen bereits im ungesinterten Zustand ähnliche Änderungen der Materialzusammensetzung (vgl. Gleichung 6.1) wie bei den Druckschichten auf. Der Sintervorgang begünstigt diese Veränderung mit Tendenz zur Oxidphasenbildung noch deutlicher (vgl. Abbildung 6.13). Die Phasenquantifizierung zeigt bei den ungesinterten TE-Schenkeln, einen sprunghaften Anstieg des Oxidgehalts (vgl. Tabelle 6.4) ab einer Mahldauer von 960 min (TAB-SB2TE3-960). Gleiches gilt für die gesinterten TE-Schenkel, die eine signifikante Phasenänderung ab einer Mahldauer von 960 min (16 h) aufweisen. Die Rietveld-Analysen der kryogenen Prozessierung (vgl. Anhang XLVII) besitzen hierbei im Vergleich zur Perlmühlenvermahlung in Tabelle 6.4 eine sehr niedrigen Oxidgehalt von weniger als 0,5 Gew.%. Diese Ergebnisse unterstreichen die Hypothese der Strukturbeeinflussung durch die Erhöhung der Mahldauer während der Perlmühlenprozessierung auch für Volumenkörper. Der Einfluss dieser Änderung der Phasenzusammensetzung auf die thermoelektrischen Eigenschaften wird im Abschnitt 6.3 erörtert.

Tabelle 6.4: Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe zum Matrizenpressen (TAB) bei konstanter Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 160 \text{ min}$)

Versuch	Sb_2Te_3 in Gew.%		Sb_2O_3 in Gew.%		Te in Gew.%	
	ungesintert	gesintert	ungesintert	gesintert	ungesintert	gesintert
TAB-SB2TE3-60	99,8	99,0	0,1	0,5	0,1	0,5
TAB-SB2TE3-120	98,7	99,0	0,6	0,7	0,7	0,3
TAB-SB2TE3-240	98,6	99,1	0,7	0,7	0,7	0,2
TAB-SB2TE3-480	98,4	99,1	1,0	0,8	0,6	0,1
TAB-SB2TE3-960	92,2	39,7	3,3	25,5	4,5	34,7
TAB-SB2TE3-1920	87,0	38,8	6,1	26,2	6,9	35,0
TAB-SB2TE3-KRYO2	100	99,2	-	0,3	-	0,5
TAB-SB2TE3-KRYO3	100	99,2	-	0,3	-	0,6
TAB-SB2TE3-EDUKT	100	99,8	-	-	-	0,2

Folgend werden die Sinterversuchsreihen in den Fokus genommen. Hierbei wurden, gleich wie in den vorangegangenen Untersuchungen, die hergestellten TE-Schichten auf eine veränderte Phasenzusammensetzung und Fremdphasen hin untersucht. Zunächst wurde die Versuchsreihe zu Sintertemperaturvariation (STV) untersucht. In der STV-Versuchsreihe wurde die Sintertemperatur bei gleichbleibender Sinterdauer von 40 min im Bereich von 465°C bis 620°C stufenweise erhöht. Die Rietveld-Analysen für die TE-Schichten der STV-Versuchsreihe zeigen keinen signifikanten Unterschied mit der stufenweisen Erhöhung der Sintertemperatur im Vergleich zur Mahldauererhöhung (vgl. Anhang XLVII). Die Ergebnisse zeigen somit nur einen geringen Einfluss zur Fremdphasenbildung durch die Sintertemperaturerhöhung. Das Maximum für die ermittelten Oxidanteile liegt bei 0,2 Gew.%.

Die Phasenanalyse für die Sinterdauervariation (SDV) zeigt einen ähnlichen Einfluss auf die Fremdphasenbildung (vgl. Anhang XLVII). Die SDV-Versuchsreihe wurde im Bereich von 40 min bis 640 min bei konstanter Sintertemperatur $T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Rietveld-Analysen zeigen in der SDV-Versuchsreihe eine Zunahme der Oxidanteile (Sb_2O_3) mit steigender Sinterdauer. Die Fremdphasenanteile (Sb_2O_3 und Te) sind hierbei deutlich geringer (< 2 Gew.%) als bei der MDV-Versuchsreihe (vgl. Tabelle 6.4).

Zusammenfassend kann für die Analyse der Phasenzusammensetzung während der einzelnen Präpartionsstufen von Sb_2Te_3 festgehalten werden, dass sich diese signifikant durch die Erhöhung der Mahldauer beeinflussen lässt. Die Korrelationen zu den thermoelektrischen Eigenschaften werden im Abschnitt 6.3 gegeben.

Bi_2Te_3 -Prozessierung: Analog zum Antimontellurid wurde das Bi_2Te_3 -Ausgangspulver auf dessen Reinheit hin untersucht. Hier zeigt die Rietveld-Verfeinerung für das Ausgangspulver eine phasenreine Zusammensetzung (vgl. Abbildung 6.14). Mit dem bereits genannten Kugelflächenfunktionsmakro wurde zudem die anisotrope Reflexverbreiterung nach Whitfield et. al.^[458] berücksichtigt. Die Reflexverbreiterung kann hierbei durch kristalline Nanopartikel verursacht werden. Folglich reicht die Netzebenenanzahl nicht aus und hat entsprechend eine Verbreiterung der Reflexe mit sinkender Kristallgröße zur Folge. Der qualitative Nachweis wird im Abschnitt 6.1.5 beschrieben.

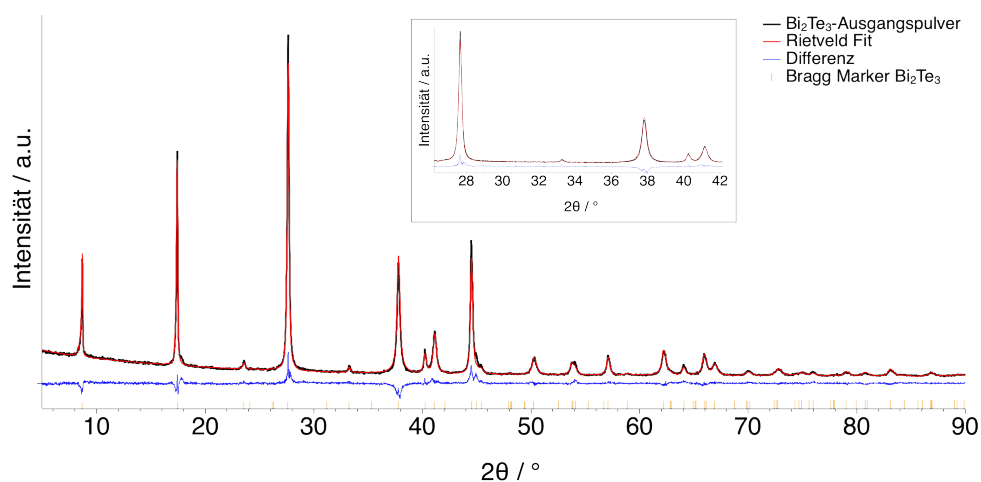


Abbildung 6.14: Rietveld-Analyse des Bi_2Te_3 -Ausgangspulvers. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen.

Es folgen die Untersuchungen zu den Versuchsreihen der Lösungsmittelmengen- (LMV), der Mahldauervariation (MDV) sowie für die Sintertemperatur- und -dauervariation (STV und SDV). Zunächst wurde die Phasenzusammensetzung für die LMV-Versuchsreihe innerhalb der Präparationsstufe zur Bi_2Te_3 -Tintenherstellung untersucht. In der LMV-Versuchsreihe wurden nur die Mengenanteile von der Flüssigphase der Drucktinte im Bereich von 14 Gew.% bis 33 Gew.% variiert und alle weiteren Parameter wie bspw. Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 435^\circ\text{C} / 40$ min) konstant gehalten (vgl. Abschnitt 5.2.2). Die Rietveld-Analysen für diese Versuchsreihe zeigen keine Fremdphasen (vgl. Anhang

LI). Ebenso konnten keine Fremdphasen für alle weiteren Bi_2Te_3 -Versuchsreihen (MDV, STV, SDV) verifiziert werden (vgl. Anhang LII). Selbst eine vermutete Fremdphasenbildung in der Versuchsreihe zur Bi_2Te_3 -Mahldauererhöhung (MDV), ähnlich der Ergebnisse in der Sb_2Te_3 -MDV-Versuchsreihe, sind an dieser Stelle nicht zu ermitteln. Die REM- und EDX-Analysen die in Abschnitt 6.1.5 diskutiert werden, stützen diese Ergebnisse.

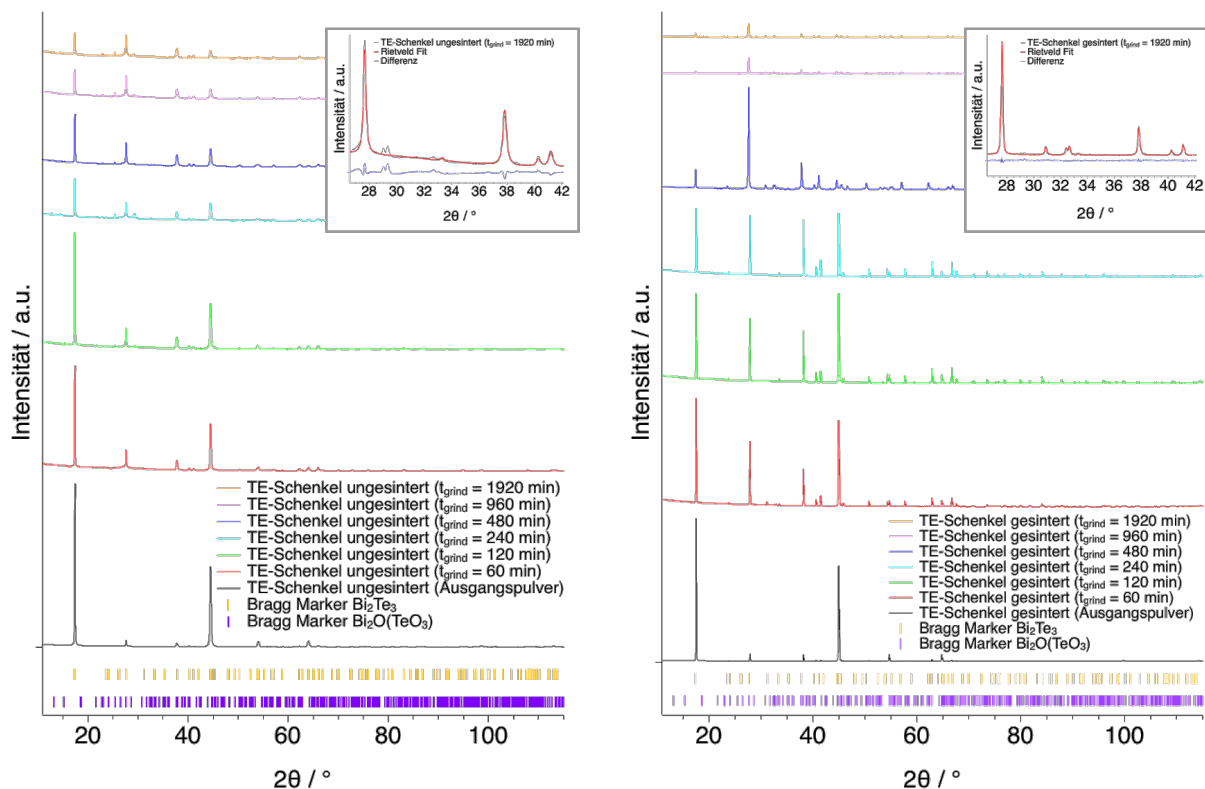


Abbildung 6.15: Links: Röntgendiffraktogramme der ungesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel in Abhängigkeit von der Mahldauer (t_{grind}). Inlet: Rietveld-Verfeinerung des ungesinterten TE-Schenkels mit $t_{\text{grind}} = 1920$ min. **Rechts:** Röntgendiffraktogramme der gesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel in Abhängigkeit von der Mahldauer (t_{grind}). Inlet: Rietveld-Verfeinerung des gesinterten TE-Schenkels mit $t_{\text{grind}} = 1920$ min.

Analog zur Antimontellurid-Versuchsreihe wurde untersucht, ob die Überführung der gereinigten und getrockneten Tintenpulver in die TE-Schenkelform durch Matrizenpressen (TAB) einen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung hat. Hierbei konnte zunächst nach dem Pressen, im ungesinterten Zustand, keine veränderte Phasenzusammensetzung festgestellt werden. Nachdem die TE-Schenkel gesintert waren, hat sich eine Fremdphase ($\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$) in der Phasenzusammensetzung etabliert. Die Rietveld-Analysen zeigen hier eine Zunahme der Oxidanteile (27,6 Gew.%) ab einer Mahldauer von 480 min. Die Ursache für die Änderung der Phasenzusammensetzung wird in der höheren Mahldauer vor der Herstellung der Presstabletten vermutet. Dies kann aus den Messungen der gesinterten Proben bis $t_{\text{grind}} \leq 240$ min interpretiert werden (vgl. Tabelle 6.5). Die Hauptursache wird demnach im Sinterprozess verortet, da in den ungesinterten TE-Schenkeln keine Fremdphasenanteile zu ermitteln waren (vgl. Tabelle 6.5).

Abschließend ist also festzuhalten, dass durch die neu entwickelte Herstellungsrouten (vgl. Abschnitt 5.1), TE-Schichten aus Bi_2Te_3 ohne Fremdphasen gedruckt werden können. Eigene Untersuchungen ergaben, dass das Verpressen der getrockneten Tintenpulver aus dem Druckprozess zur Herstellung von Volumenkörpern (ähnlich denen von TE-Standard-schenkeln), eine Oxidanreicherung während des Sinterprozesses ab einer Mahldauer von 480 min besaßen. Die Vermutung, dass durch die sehr kleinen Partikeldurchmesser, aufgrund der erhöhten Mahldauer (vgl. Abbildung 6.6), die Reaktionsoberfläche während des Sinterns einen Einfluss auf die Fremdphasenbildung ($\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$) nimmt, kann an dieser Stelle messtechnisch nicht gänzlich nachgewiesen werden. Fest steht, dass durch eine erhöhte Mahldauer und erst durch den Sinterprozess der Oxidanteil ($\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$) ab $t_{\text{grind}} = 480$ min ansteigt. Welche Auswirkung die Phasenzusammensetzung(-änderung) auf die thermoelektrischen Eigenschaften in den einzelnen Präparationstufen der entwickelten Herstellungsrouten hat, wird im Abschnitt 6.3 diskutiert.

Tabelle 6.5: Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Bi_2Te_3 -Versuchsreihe zum Matrizenpressen (TAB) bei konstanter Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 160$ min)

Versuch	Bi_2Te_3 in Gew.%		$\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ in Gew.%	
	ungesintert	gesintert	ungesintert	gesintert
TAB-BI2TE3-60	100	100	-	-
TAB-BI2TE3-120	100	100	-	-
TAB-BI2TE3-240	100	100	-	-
TAB-BI2TE3-480	100	72,4	-	27,6
TAB-BI2TE3-960	100	59,8	-	40,2
TAB-BI2TE3-1920	100	59,0	-	41,0
TAB-BI2TE3-EDUKT	100	100	-	-

6.1.4 Druckschichtenbildung und Porencharakteristika

Sb_2Te_3 -Druckschichten: Bei der Herstellung der TE-Druckschichten (vgl. Kapitel 5) zeigte sich, dass die Variationen der einzelnen Präparationsteilschritte auch einen Einfluss auf die erreichten Schichtdicken hat. Eigene Untersuchungen ergaben, dass TE-Schichten im Bereich von $d_{\text{min}} = 58 \pm 2 \mu\text{m}$ bis $d_{\text{max}} = 160 \pm 5 \mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 6.16) aus Sb_2Te_3 durch die konzipierte Prozessroute (vgl. Abschnitt 5.1) hergestellt werden können. Die Druckschichten, mit der im Vergleich größten Schichtdicke, bildeten sich während der Versuchsreihe der Lösungsmittelvariation (LMV). Die Überlappung in der Bindemittelversuchsreihe in Abbildung 6.16 ist auf die Herstellung nur einer Probenreihe mit 1,5 Gew.% Carubin zurückzuführen (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die Abbildung 6.17 zeigt die Schichtmorphologie und Porencharakteristik für die hergestellten Sb_2Te_3 -Druckschichten durch die verschiedenen Versuchsreihen innerhalb der Herstellungsrouten.

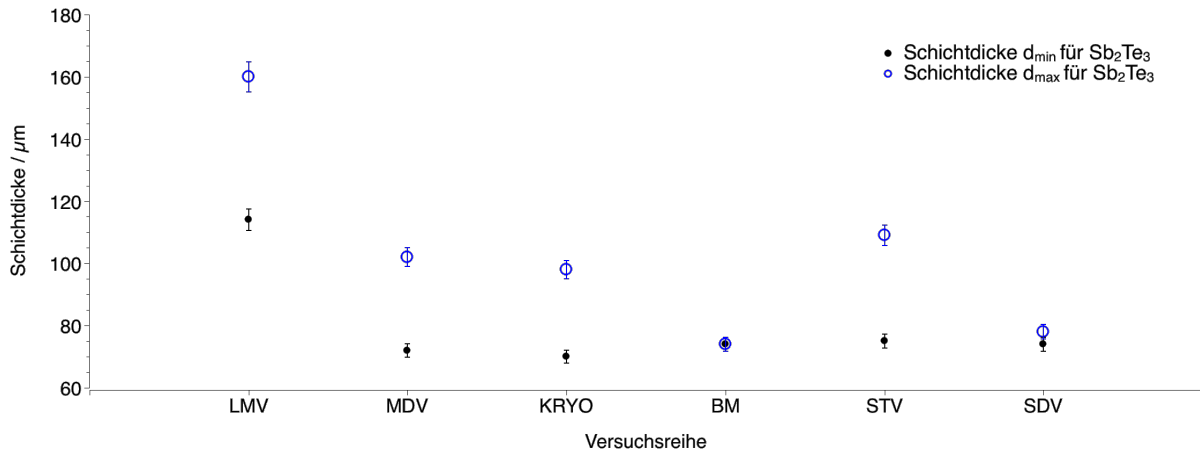


Abbildung 6.16: Schichtdickenbereich der Sb₂Te₃-Druckschichten für die einzelnen Versuchsreihen: Lösungsmittelvariation (LMV), Mahldauervariation (MDV), Kryogenvermahlung (KRYO), Bindemittelzugabe (BM), Sintertemperaturvariation (STV) und Sinterdauervariation (SDV).

Aufgrund der unterschiedlichen Porosität, bedingt durch die verschiedenen Versuchsparmeter für die Schichtherstellung, soll die Porositätsabhängigkeit hierzu mit vertieften Analysen untersucht werden. Dabei ließen sich, aufbauend auf den Ergebnissen der XRD-Messungen und Rietveld-Analysen (vgl. Abschnitt 6.1.3), mittels der Matrixdichte ρ_{matrix} , die geometrischen Porositäten ϕ der TE-Schichten bestimmen und miteinander vergleichen. Die geometrische Porosität $\phi = 100 - ((\rho / \rho_{\text{matrix}}) \cdot 100)$ der hergestellten Druckschichten wurde nach dem Modell der Matrixdichte-Mischregel $\rho_{\text{matrix}} = 100 / (m_1 / \rho_1 + m_2 / \rho_2 + \dots + m_n / \rho_n)$ ermittelt (vgl. Abbildung 6.18).^[459]

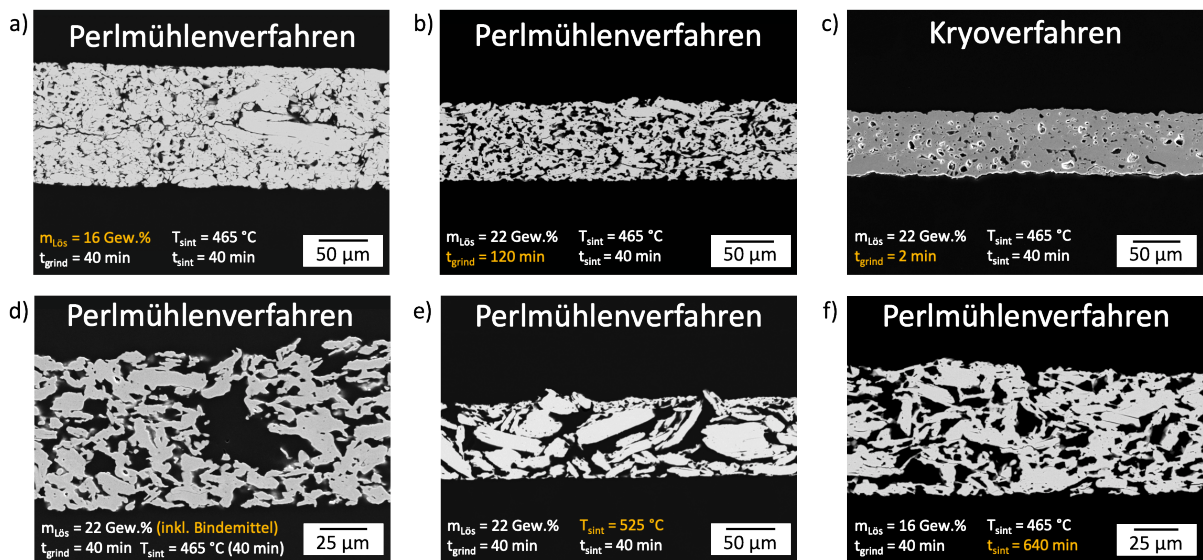


Abbildung 6.17: REM-Querschnittsaufnahmen der Sb₂Te₃-Druckschichten für die Proben: a) LMV-SB2TE3-EG-16, b) MDV-SB2TE3-120, c) KRYO-SB2TE3-2, d) BM-SB2TE3-1, e) STV-SB2TE3-525 und f) SDV-SB2TE3-640.

In Abbildung 6.18 ist die Abhängigkeit der Porosität der Druckschichten von der Mahldauer und dem Lösungsmittelgehalt sowie von der Sintertemperatur und Sinterdauer für die Sb_2Te_3 -Druckschichten dargestellt. Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass mit steigendem Lösungsmittelgehalt auch eine Porositätssteigerung zu verzeichnen ist. Hingegen sinkt die Porosität mit zunehmender Mahldauer, was auf die erhöhte Raumfüllung durch geringere Partikeldurchmesser zurückzuführen ist. Mit zunehmender Sintertemperatur ($t_{\text{sint}} = \text{konst.} = 40 \text{ min}$) steigt hingegen die Porosität, da es vermehrt zu lokalen Sinterverbindungen der Partikel untereinander kommt (vgl. Abbildung 6.17 e)). Ein ähnliches Verhalten ist für die Sinterdauer bei gleichbleibender Sintertemperatur ($465 \text{ }^\circ\text{C}$) zu verzeichnen.

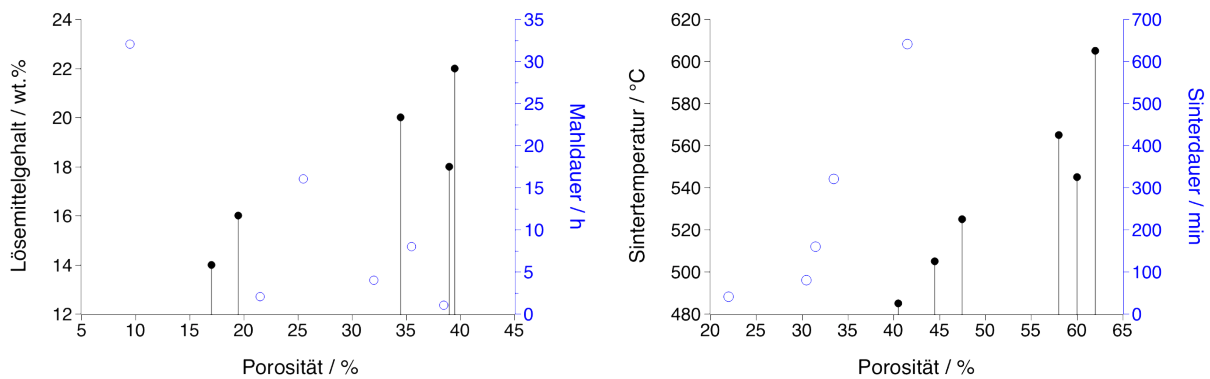


Abbildung 6.18: Geometrische Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten. **Links:** Porosität in Abhängigkeit von Mahldauer (blau) und Lösungsmittelgehalt (schwarz) sowie **Rechts:** in Abhängigkeit von Sinterdauer (blau) und -temperatur (schwarz).

Um die ermittelten Ergebnisse zu verifizieren, wurde mit dem μ -CT eine Stichprobenmessung aus der Versuchsreihe zur Lösungsmittelvariation (LMV-SB2TE3-EG-16) durchgeführt. Der Vergleich der μ Ct-Messung mit der Matrix-Mischregel zeigt, dass die Messung zu ähnlichen Ergebnissen kommt.

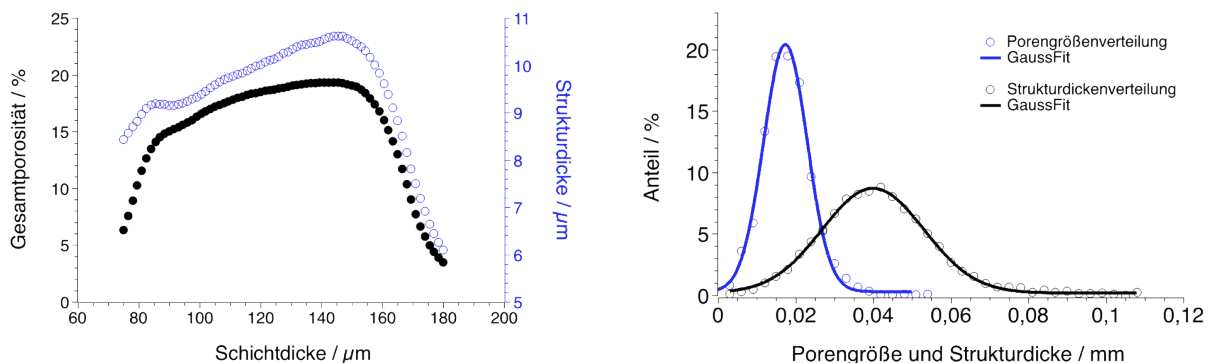


Abbildung 6.19: μ CT-Porositätsanalysen der Sb_2Te_3 -Druckschicht aus der Versuchsreihe LMV-SB2TE3-EG-16 ($T_{\text{sint}} = 465 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{sint}} = 40 \text{ min}$). **Links:** Die Gesamtporositätsverteilung der hergestellten TE-Schicht entlang der Strukturdicke mit einer maximalen Porosität von 20% und einer maximalen Porengröße von $11 \mu\text{m}$ (2D). **Rechts:** Porengrößen- (blau) und Strukturdickenverteilungen (schwarz) in den Sb_2Te_3 -Druckschichten (3D).

Die CT-Ergebnisse zeigen eine Schichtporosität im Bereich von 20% mit einer durchschnittlichen Porengröße in einem 3D-System von 17 μm und einer durchschnittlichen Strukturdicke von 39 μm (vgl. Abbildung 6.19). Hierbei liegt die auf Basis der Matrixdichte-Mischregel ermittelte Porosität für LMV-EG-16 im Bereich der durch das CT gemessenen Porosität (vgl. Abbildung 6.18).

Bi₂Te₃-Druckschichten: Für Bi₂Te₃ ließen sich Druckschichten im Bereich von $d_{\text{min}} = 97 \pm 2 \mu\text{m}$ bis $d_{\text{max}} = 164 \pm 6 \mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 6.20) herstellen. Ebenso wurde für die Bi₂Te₃-Druckschichten die geometrische Porosität für die Versuchsreihen zur Lösungsmittelmengenvariation (LMV), der Mahldauervariation (MDV), der Sinterdauer- (SDV) und der Sintertemperaturvariation (STV) bestimmt.

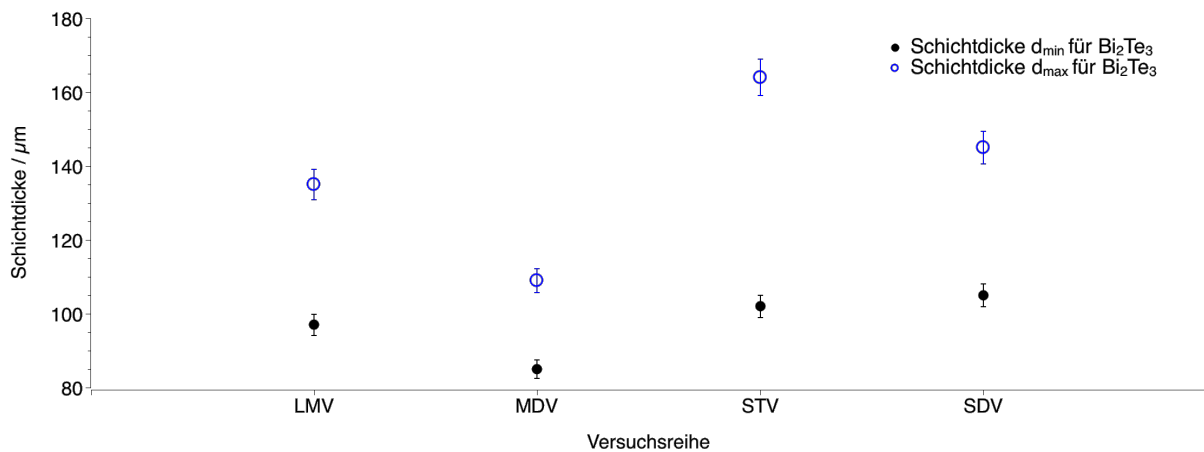


Abbildung 6.20: Schichtdickenbereich der Bi₂Te₃-Druckschichten für die einzelnen Versuchsreihen: Lösungsmittelmengen- (LMV), Mahldauer- (MDV), Sintertemperatur- (STV) und Sinterdauervariation (SDV).

Die Porositätenanalysen mit der Matrix-Mischregel bestätigen auch hier die Abhängigkeit der Porosität von den jeweiligen Herstellungsmethoden (vgl. Abbildung 6.21).

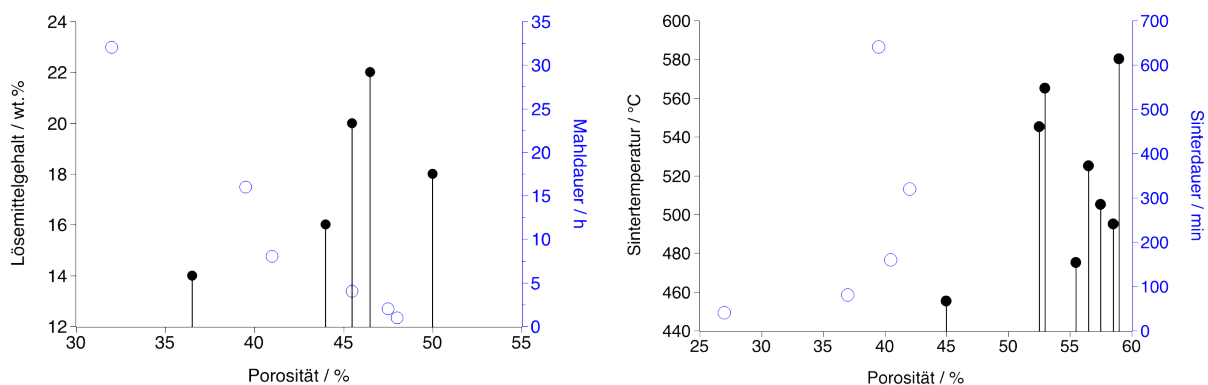


Abbildung 6.21: Geometrische Porosität der Bi₂Te₃-Druckschichten.

Links: Porosität in Abhängigkeit zur Mahldauer und zum Lösungsmittelgehalt.

Rechts: Porosität in Abhängigkeit zur Sinterdauer und -temperatur.

Analog zum vorigen Abschnitt der Sb_2Te_3 -Druckschichten, verhalten sich hier die Bi_2Te_3 -Druckschichten in den Versuchsreihen zur Lösungsmittelvariation (LMV). Es wird deutlich sichtbar, dass mit steigendem Lösungsmittelgehalt eine erhöhte Porosität auftritt. Außerdem kann festgehalten werden, dass sich mit zunehmender Sinterdauer ein ähnliches Verhalten wie bei den Sb_2Te_3 -Druckschichten abzeichnet und keine Porositätsveränderung mehr zu verifizieren ist.

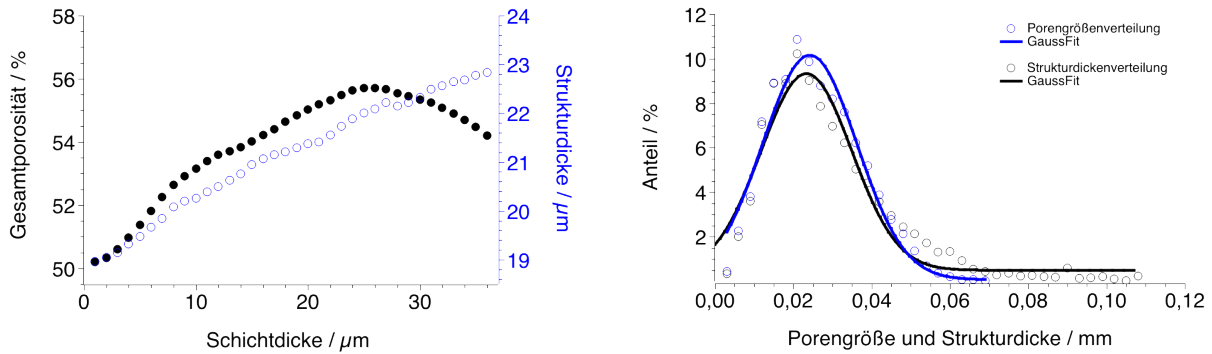


Abbildung 6.22: μCT -Porositätsanalysen der Bi_2Te_3 -Druckschicht aus der Versuchsreihe LMV-BI2TE3-EG-18 ($T_{\text{sint}} = 435^\circ\text{C}$, $t_{\text{sint}} = 40\text{ min}$). **Links:** Die Gesamtporositätsverteilung (schwarz) der hergestellten Schicht entlang der Strukturdicke mit einer maximalen Porosität von 55% und einer maximalen Porengröße (blau) von 23 μm (2D). **Rechts:** Porengrößen- (blau) und Strukturdickenverteilungen (schwarz) in der Bi_2Te_3 -Druckschicht (3D).

Die Stichprobenmessungen mit dem $\mu\text{-CT}$ bestätigen für LMV-BI2TE3-EG-18 die Porositäten im Bereich von über 50 % (vgl. Abbildung 6.22) mit einer durchschnittlichen Porengröße von 11 μm (3D) sowie einer mittleren Strukturdicke von 10 μm (3D). In Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen unterscheiden sich die TE-Schichten in Morphologie und Porosität. In Abbildung 6.23 sind SEM-Aufnahmen der Querschnitte von TE-Schichten dargestellt, die aus Bi_2Te_3 -Pulvern nach unterschiedlichen Mahldauern (4, 8 und 32 h) erhalten wurden. Nach einer Mahldauer von 4 h (6.23 a) ist sowohl eine sehr inhomogene Partikel- als auch Porengrößenverteilung zu erkennen. Darüber hinaus ist festzustellen, dass sich die größeren, nadelförmigen Primärpartikel, vereinzelt oder als Aggregate sowie Agglomerate vorwiegend im unteren Bereich der Schicht ausprägen.

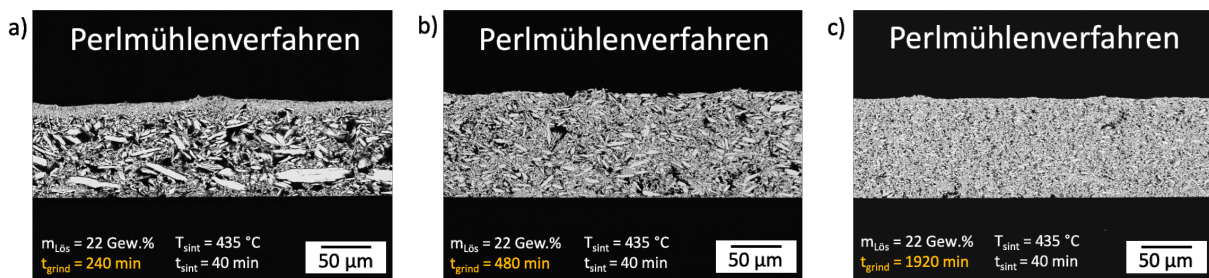


Abbildung 6.23: REM-Querschnittsaufnahmen der Bi_2Te_3 -Druckschichten für die Proben: a) MDV-BI2TE3-240, b) MDV-BI2TE3-480, c) MDV-BI2TE3-1920.

Im oberen Bereich der gesinterten Probe bildet sich dafür eine sehr dünne Schicht aus Partikeln $< 5 \mu\text{m}$. Diese Art der Schichtbildung wurde bereits für die Probe LMV-BI2TE3-EG-18 durch die μCT -Porositätsanalysen prognostiziert (vgl. Abbildung 6.22) und sind nun auch durch die REM-Messungen nachgewiesen (vgl. Abbildung 6.23 a). Die Verteilung der Partikel innerhalb dieser Probe lässt sich durch die Haftkräfte von Flüssigkeitsbrücken erklären. Der kapillare Unterdruck, erzeugt durch die vorherrschende Oberflächenspannung der Lösungsmittelflüssigkeit, lässt die grobkörnigeren Partikel zueinander streben. Zudem kann aufgrund der Mikrokörnigkeit ($< 50 \mu\text{m}$) eine elektrostatische Anziehung, bedingt durch die gegenpolig aufgeladenen Partikeloberflächen, vermutet werden. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels während des Sinterprozess resultieren dann die entsprechend aufgezeigten Schichtmorphologien. Abschließend ist festzuhalten, dass eine starke Abhängigkeit der Schichtbildung und Porosität auf die Prozessabschnitte, mit den einzelnen Herstellungsparameter wie bspw. Sintertemperatur und Mahldauer, zurückzuführen ist. Mögliche Korrelationen zur Beeinflussung der thermoelektrischen Eigenschaften der TE-Schichten werden im Abschnitt 6.3 beschrieben.

6.1.5 Streuzentrenanalyse der gesinterten Druckschichten

Aufbauend auf den bereits beschriebenen Untersuchungen, soll nun eine mögliche Streuzentrenbildung (vgl. Abbildung 6.24) innerhalb der TE-Schichten diskutiert werden. Hierzu hat sich gezeigt, dass die durch die REM- sowie CT-Messungen ermittelten und nachgewiesenen Poren innerhalb der TE-Schichten als Streuzentren auf Submikro-Ebene angesehen werden können (vgl. Abschnitt 6.1.4).

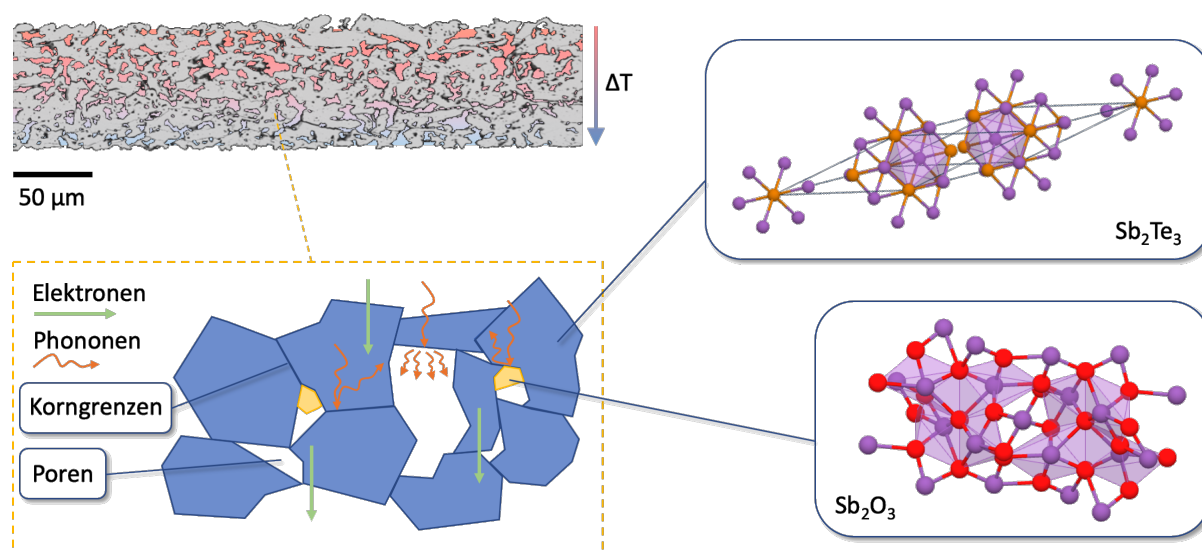


Abbildung 6.24: Mögliche Streuzentren innerhalb der Sb_2Te_3 -Druckschichten. **Links oben:** Gesinterte Druckschicht mit Wärmestrom aufgrund einer erzeugten Temperaturdifferenz ΔT . **Links unten:** Schema der resultierenden Transportmechanismen und möglichen Streuzentren innerhalb der Druckschicht. **Rechts:** Kristallstrukturen der analysierten Phasen.

Eine mögliche Korrelation zwischen den TE-Eigenschaften und der Porosität der Druckschichten wird im Abschnitt 6.3 diskutiert. Folgend wird auf die geänderte Phasenzusammensetzungen der TE-Schichten eingegangen. Diese geben Anlass zur Vermutung, dass sich kristalline Einschlüsse innerhalb der TE-Schichten (auch aufgrund der verifizierten starken Vorzugsorientierung) gebildet haben. Deshalb wird folgend untersucht, in welcher Form die Fremdphasen innerhalb der TE-Schichten vorliegen. Es könnte sich dabei um das Wachstum von Oxidkristallen innerhalb der Poren handeln, das u.a. aufgrund der eingeschlossenen reaktiven Gase gefördert wird (vgl. Abbildung 6.24).

Sb₂Te₃-Druckschichten: Zunächst wurden REM-Aufnahmen und EDX-Messungen an den Proben aus der Versuchsreihe zur Lösungsmittelmengenvariation (LMV) mit ermittelten Oxidanteilen ≥ 3 Gew.% durchgeführt (vgl. Abschnitt 6.1.3). Diese zeigen nicht nur stark ausgeprägte Korngrenzen innerhalb der Schicht, sondern stützen die Eingangs vermutete kristalline Streuzentrenbildung (vgl. Abbildung 6.25).

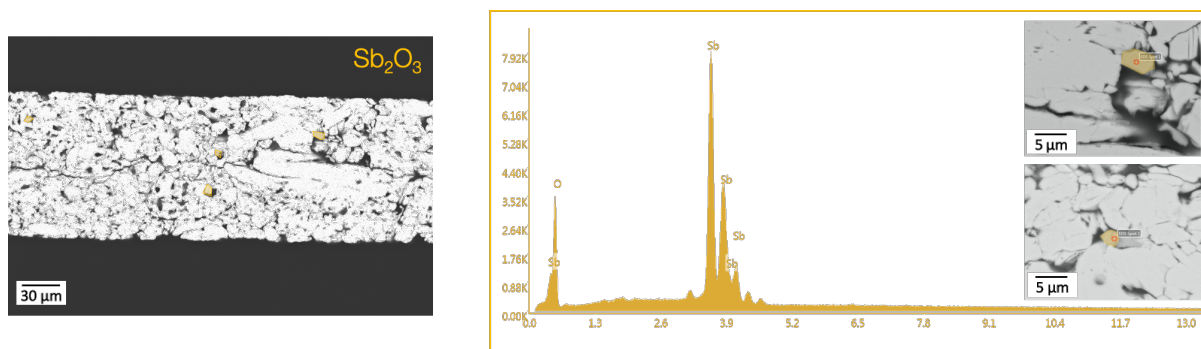


Abbildung 6.25: Links: REM-Übersichtsaufnahme von Sb₂Te₃-Druckschicht (mit gekennzeichneten Oxidkristallen innerhalb der TE-Druckschicht). **Rechts:** REM-Aufnahmen (Ausschnitt) und EDX-Spektrum ausgewählter Oxidkristalle.

Die Probe LMV-SB2TE3-EG-16 aus der LMV-Versuchsreihe in Abbildung 6.25 zeigt eine Kristallbildung aus Sb₂O₃ mit Wachstumsursprung innerhalb der geschlossenen Poren und Anlagerung an den Korngrenzen der Sb₂Te₃-Phase. Zusammen mit den EDX-Messungen korrelieren diese Ergebnisse mit den Rietveld-Analysen aus Abschnitt 6.1.3, in der für diese Probe ein Oxidanteil von 3 Gew.% nachgewiesen wurde. REM-Untersuchungen an der Probenoberfläche zeigen ebenso Oxidkristalle (gelb markiert) in Abbildung 6.26.

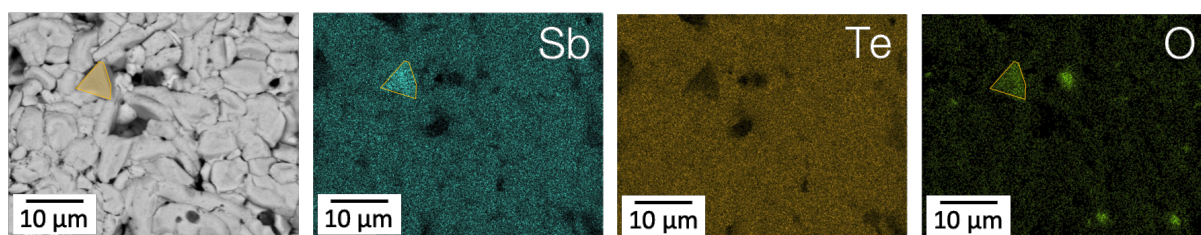


Abbildung 6.26: EDX-Mapping auf der Oberfläche der Sb₂Te₃-Druckschicht aus der Lösungsmittelversuchsreihe (LMV-SB2TE3-EG-16).

Um die Oxidkristallbildung zu verifizieren, werden folgend alle weiteren Sb_2Te_3 -Versuchsreihen, bei denen Oxidanteile ≥ 3 Gew.% nachgewiesen wurden (vgl. Abschnitt 6.1.3), untersucht. Die REM- und EDX-Untersuchungen (vgl. Anhang LV) an der Probe MDV-SB2TE3-960 aus der Versuchsreihe zur Mahldauervariation (MDV) zeigen wie bei der Probe LMV-SB2TE3-EG-16 eine Oxidkristallbildung mit inhomogener Verteilung innerhalb und auf der Druckschicht (vgl. Abbildung 6.27).

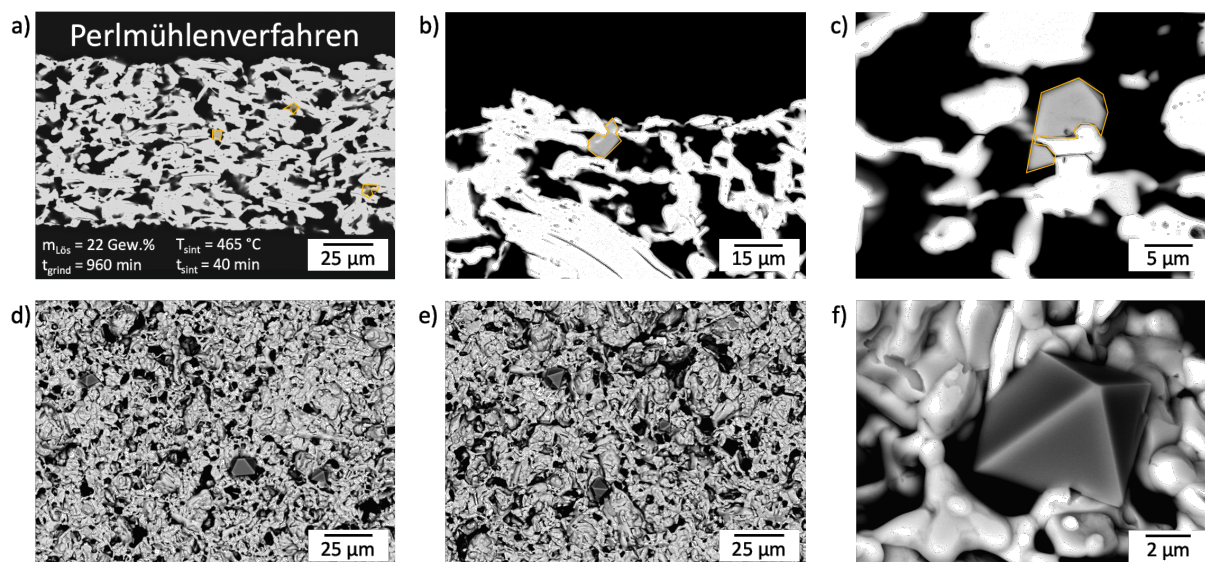


Abbildung 6.27: REM-Aufnahmen der Sb_2Te_3 -Druckschicht MDV-SB2TE3-960 (Sb_2O_3 -Gehalt = 3,1 Gew.%) mit Oxidkristallbildung (gelb markiert) innerhalb der Schichtproben (a bis c) und auf der Schichtoberfläche (dunkelgrau, d bis f).

Die kristallinen Ausscheidungen, die in die Sb_2Te_3 -Phase eingebettet sind, erscheinen in Abbildung 6.27 (REM-Modus: BSE) auf der Schichtoberfläche dunkel. Dieser Kontrastunterschied ist auf die unterschiedliche röntgenographische Dichte der einzelnen Phasen zurückzuführen. Sb_2Te_3 besitzt eine molare Masse von $M = 626,3$ g/mol und ist in den BSE-Aufnahmen hell zu sehen. Sb_2O_3 besitzt hingegen nur die Hälfte der molaren Masse von Antimontellurid ($M = 291,5$ g/mol) und wird dunkel(grau) dargestellt. Die kristallinen Ausscheidungen wurden durch Quantifizierung mit EDX ebenso als Sb_2O_3 -Kristalle indentifiziert (vgl. Anhang LV).

Folgend wird das Kristallwachstum der Probe MDV-SB2TE3-1920, aus der Versuchsreihe zur Mahldauervariation, mit hohem Oxidanteil untersucht (vgl. Abbildung 6.28).

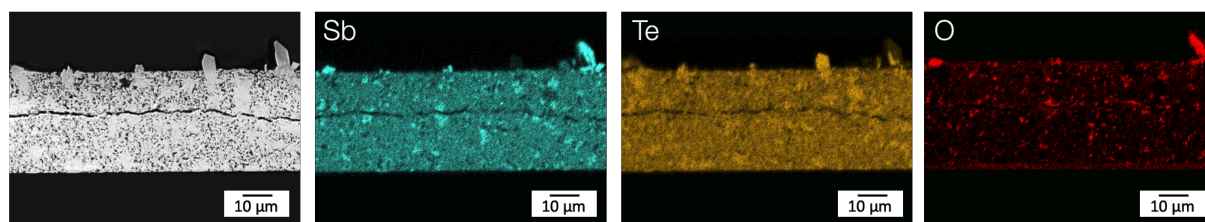


Abbildung 6.28: EDX-Mapping innerhalb der Sb_2Te_3 -Druckschicht MDV-SB2TE3-1920 ($t_{\text{grind}} = 1920$ min) mit einem Sb_2O_3 -Gehalt von 26,9 Gew.%.

Für die Probe MDV-SB2TE3-1920 (Sb_2O_3 -Gehalt von 26,9 Gew.%) ist aufgrund des detektierten Sauerstoffs und Antimons (vgl. Abbildung 6.28) davon auszugehen, dass die Antimonoxidkristalle über den gesamten Schichtquerschnitt homogen verteilt sind. Zudem sind neben der Sb_2O_3 -Phase auch für die Te-Phase kristalline Ausscheidungen in Abbildung 6.29 im BSE-Modus zu sehen und wurden durch EDX-Messungen bestätigt (vgl. Anhang LV). Weiterhin ist festzustellen, dass das Kristallwachstum die Druckschicht während des Sintervorgangs so stark unter Spannung setzt, dass in der Schicht mikroskopische Risse entstehen (vgl. Abbildung 6.28).

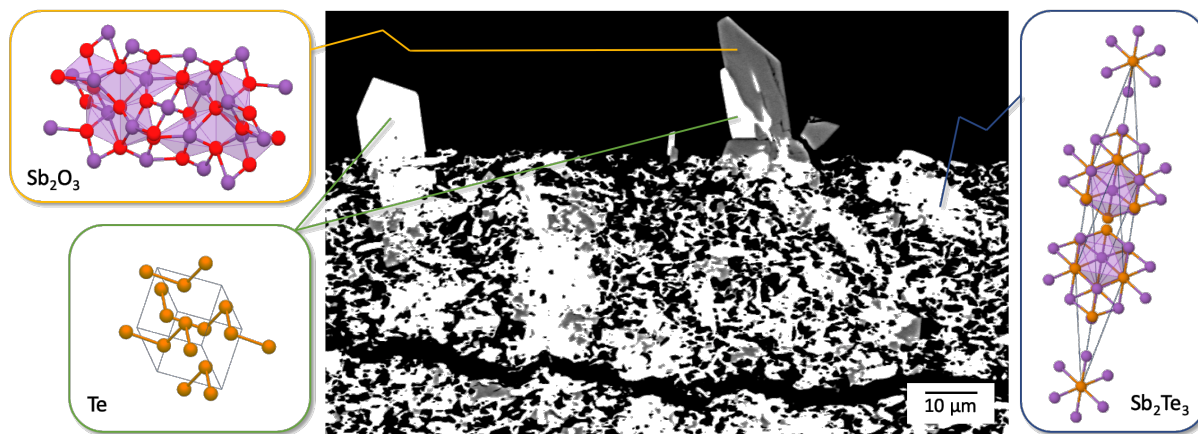


Abbildung 6.29: REM-Aufnahme innerhalb der Sb_2Te_3 -Druckschicht MDV-SB2TE3-1920 ($t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$) mit lokal ermittelten Fremdphasen (Sb_2O_3 und Te) in kristalliner (Misch)Form.

Die auffälligen Versinterungen der Fremdphasen miteinander (Te mit Sb_2O_3) an der Oberfläche in der REM-Querschnittsaufnahme (vgl. Abbildung 6.29) lassen vermuten, dass ab einer Mahldauer von 1920 min ein Verwachsen der Fremdphasenkristalle begünstigt wird. Deshalb wurde die Oberfläche der Probe MDV-SB2TE3-1920 mit REM und EDX untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.30 dargestellt.

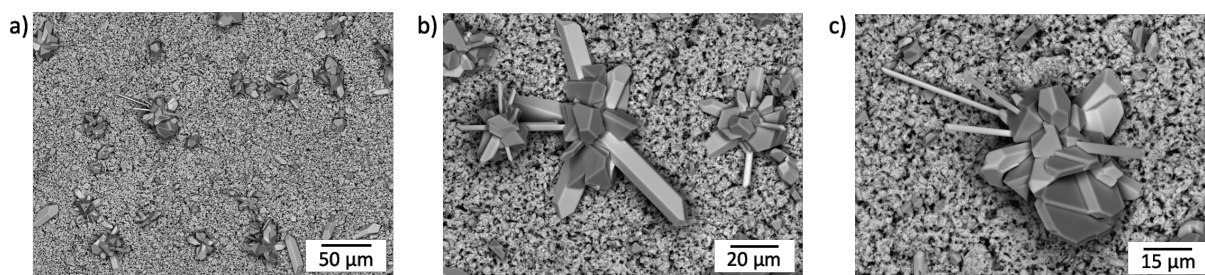


Abbildung 6.30: REM-Aufnahmen der Sb_2Te_3 -Druckschicht MDV-SB2TE3-1920 ($t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$) mit Fremdphasen (Sb_2O_3 -Gehalt = 26,9 Gew.% und Te-Gehalt = 32,1 Gew.%) in kristalliner (Misch)Form.

Die Oberflächenanalysen der Probe in Abbildung 6.30 zeigen auch hier verwachsene Fremdphasenkristalle. Hierbei erscheint die Oxidphase (Sb_2O_3) in ihrer Morphologie eher nadelförmig und das Tellur (Te) hingegen rhomboedrisch.

Folgend werden mit Hilfe von TEM-Messungen die Untersuchungen von der (Sub-)Mikroebene auf die Nanoebene ausgeweitet. Hierfür wurde die Druckschicht LMV-SB2TE3-EG-22 aus der Versuchsreihe zur Lösungsmittelmengenvariation (LMV) auf mögliche Nanostrukturen untersucht. Die vermutete Ausbildung von Nanostrukturen konnte durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 6.31).

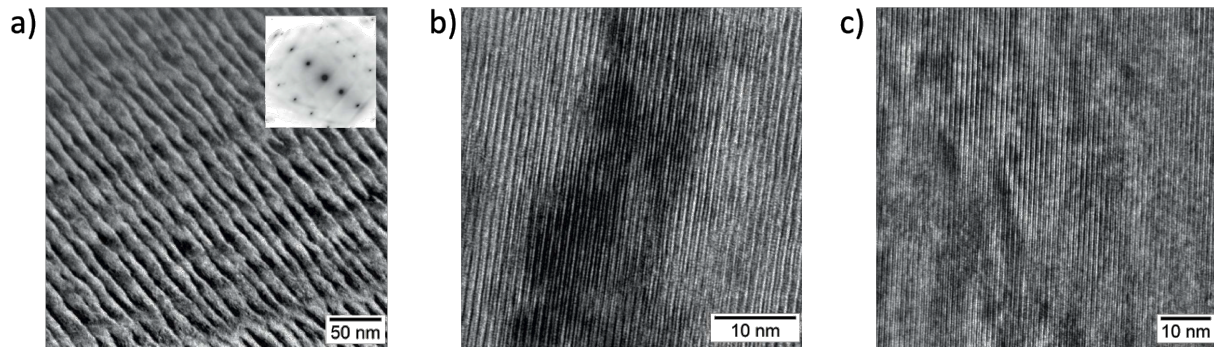


Abbildung 6.31: TEM-Aufnahmen in der Sb_2Te_3 -Druckschicht LMV-SB2TE3-EG-22. a) Bandförmige Kontraste im Korn (Abstand 5 nm) mit Elektronenbeugungsbild, c) und d) HRTEM mit periodischen Strukturen (Abstand 1 nm).

Die Abbildung 6.31 zeigt Nanostrukturen in den Sb_2Te_3 -Schichten die Einfluss auf die thermoelektrischen Transportparameter haben können. Auffällig sind die gerichteten bandförmigen Kontraste innerhalb eines Kornes, die eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung vermuten lassen und der Orientierung des Kornes folgen. In Abbildung 6.32 enthalten die Grenzen zwischen den Kristalliten der Agglomerate vereinzelt Poren und amorphe Zwischenschichten, wobei die Kristallite selbst häufig verzwilligt sind.

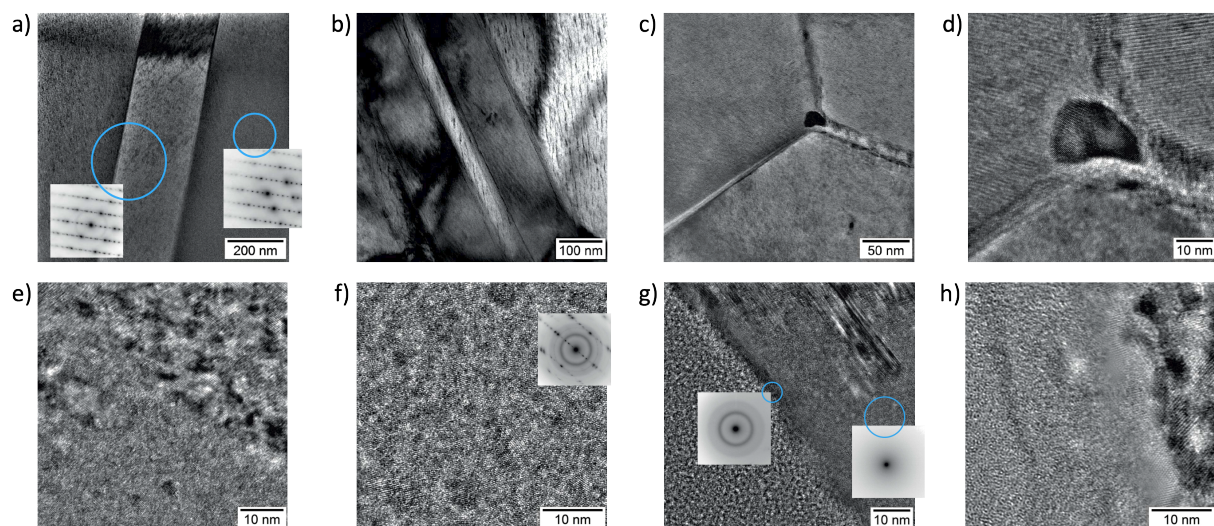


Abbildung 6.32: TEM-Aufnahmen von Nanostrukturen innerhalb der Sb_2Te_3 -Druckschicht LMV-SB2TE3-EG-22. a) Zwillung mit FFB-Bildern, b) Mehrfachzwillung, c) und d) Korngrenztripelpunkt mit Dislokation, e) Randbereich, f) nanokristalliner Bereich mit FFB-Bild von Sb_2Te_3 -Kristallen, g) nanokristalline Hülle mit FFB-Bildern und h) Gitterverzerrung im nanokristallinen Bereich.

In den Kristallen ist eine orientierungsabhängige Schichtungsstruktur erkennbar, die nicht als Präparationsartefakt angesehen werden kann. Die Bildung von (Mehrfach-)Zwillingen kann anhand der eingelegten Feinbereichbeugungsbilder (FFB) eindeutig identifiziert werden (vgl. Abbildung 6.32). Zudem sind Korngrenztripelpunkte mit eingelagerten Partikeln zu identifizieren, dabei sind die senkrecht und nach links verlaufenden Korngrenzen in Abbildung 6.32 c) stoffschlüssig, während die nach rechts ausgleitende Korngrenze eine amorphe Zwischenschicht aufweist. Zugleich konnte die vermutete Kapselung der nanokristallinen Bereiche durch eine nanokristalline Hülle (vgl. Abbildung 6.32 g)) mit Hilfe von Hochauflösungsaufnahmen nachgewiesen werden. Diese stützen die Hypothese von komplementären Phononenstreuemechanismen innerhalb der Druckschichten zur Reduzierung der Gitterwärmeleitung. Eine resultierende Senkung der Wärmeleitfähigkeit der gedruckten TE-Schichten wird im Abschnitt 6.3 diskutiert.

Sb₂Te₃-Schenkel: Zum Vergleich mit den vorangegangenen Ergebnissen, wurde untersucht ob sich die Kristallbildung auch in den TE-Schenkeln aus den verpressten Tintenpulvern ähnlich verhält und Streuzentren bildet. Dafür wurde die gesinterte Probe TAB-SB2TE3-1920 mit einem Oxidgehalt von 26,3 Gew.% (Sb₂O₃) und einem Tellurgehalt von 35,0 Gew.% (Te) mit REM und EDX untersucht.

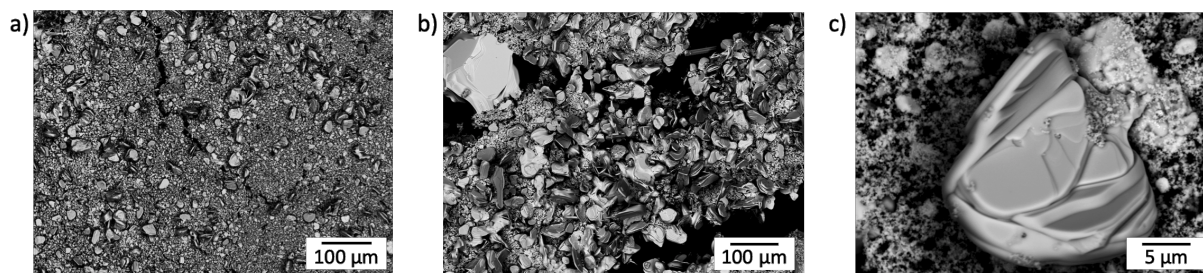


Abbildung 6.33: REM-Aufnahmen des Sb₂Te₃-Schenkel TAB-SB2TE3-1920 ($t_{\text{grind}} = 1920$ min). a) TE-Schenkeloberfläche, b) und c) TE-Schenkelquerschnittsfläche.

Die REM-Messungen in Abbildung 6.33 (BSE-Modus) zeigen deutliche Unterschiede der gesinterten TE-Schenkel im Vergleich zu den TE-Druckschichten. Es ist zu erkennen, dass Antimontellurid und Tellur als (helle) Kristalle vorliegen während die (dunkle) Oxidphase (Sb₂O₃) als Submikrostruktur die Zwischenräume in den TE-Schenkeln füllt. EDX-Messungen der Aufnahmen in Abbildung 6.33 bestätigen diese Vermutung (vgl. Anhang LV). Ein Grund für dieses Sinterverhalten kann hier in der eingeschränkten Wachstumsfreiheit aufgrund der hohen Komprimierung gesehen werden. Als weiterer Punkt ist die starke Unterscheidung des A/V-Verhältnisses (Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis → A/V-V) von Schenkeln gegenüber den Schichten anzumerken. Während es bei den TE-Schenkeln aufgrund des kleineren $A/V-V = 10,1 \text{ cm}^{-1}$ ($\bar{O} = 8,1 \text{ cm}^2$, $\bar{V} = 0,8 \text{ cm}^3$) zu kristallinen Ausscheidungen im Inneren kommt, sind durch das $A/V-V = 132,4 \text{ cm}^{-1}$ der TE-Schichten ($\bar{O} = 50,3 \text{ cm}^2$, $\bar{V} = 0,38 \text{ cm}^3$) kristalline Expansion nach Außen begünstigt.

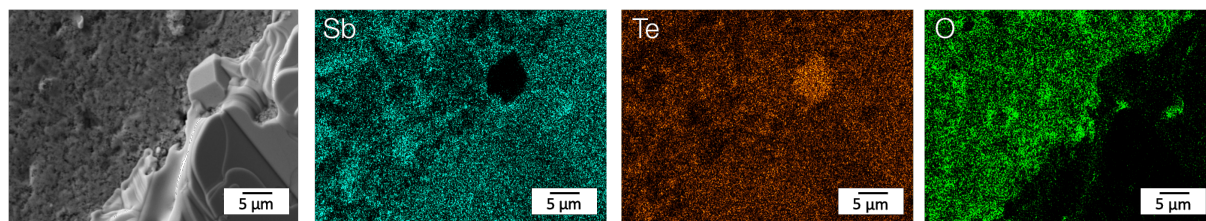


Abbildung 6.34: EDX-Mapping innerhalb der Sb_2Te_3 -TE-Schenkel TAB-SB2TE3-1920 ($t_{\text{grind}} = 1920$ min) mit einem Fremdphasengehalt > 60 Gew.%.

Weitere Untersuchungen an den TE-Schenkeln aus Sb_2Te_3 mit dem EDX bestärken dies und sind in Abbildung 6.34 gezeigt.

Bis hierhin kann zur Streuzentrenuntersuchung für die hergestellten Sb_2Te_3 -Druckschichten und -Schenkel festgehalten werden, dass diese in einem Mikro- bis Nanometerbereich vorliegen. An dieser Stelle sind auf (Sub-)Mikroebene Korngrenzen, Poren, Kristalle sowie für die Nanoebene (Mehrfach-)Zwillinge, Einlagerungen und Dislokationen zu nennen. Hierbei wurden außerdem unterschiedliche Strukturen der genannten Kristalle beobachtet. Während innerhalb der Sb_2Te_3 -Druckschichten die Kristallbildung durch die Fremdphasen bestimmt wurde, zeigte sich bei den TE-Schenkeln ein anderes Verhalten. Als Besonderheit sind die verwachsenen Kristalle unterschiedlicher Phasen (Sb_2O_3 mit Te) zu nennen. Diese Kristallmischform ist nur für die Te-Schichten mit einer Mahldauer von 1920 min zu verifizieren. Der Einfluss der ermittelten Streuzentren auf die thermoelektrischen Transporteigenschaften wird im Abschnitt 6.3 diskutiert.

Bi_2Te_3 -Schenkel: Da in den TE-Schichten aus Bi_2Te_3 keine Fremdphasen nachgewiesen werden konnten (vgl. Abschnitt 6.1.3), wird folgend mit der Analyse der Bi_2Te_3 -Schenkel fortgefahren. Hierzu wurde die Probe TAB-BI2TE3-1920 ($t_{\text{grind}} = 1920$ min) mit der Phasenzusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 59$ Gew.% und $\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3) = 41$ Gew.% untersucht.

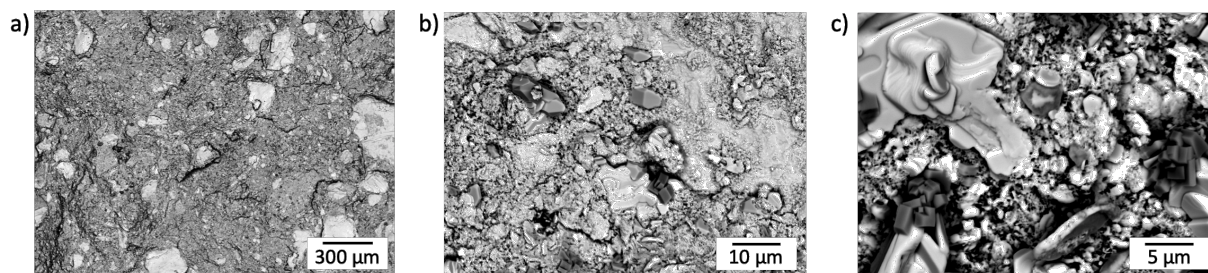


Abbildung 6.35: REM-Aufnahmen des Bi_2Te_3 -TE-Schenkel TAB-BI2TE3-1920 ($t_{\text{grind}} = 1920$ min). a) TE-Schenkeloberfläche, b) und c) TE-Schenkelquerschnittsfläche.

Die BSE-Aufnahmen der Bi_2Te_3 -Schenkel in Abbildung 6.35 zeigen ähnliche Strukturen wie die TE-Schenkel aus Antimontellurid. Die Hauptphase (Bi_2Te_3) liegt eindeutig kristallin vor. Zudem sind miteinander verwachsene Kristalle in Abbildung 6.35 c) zu erkennen welche somit die Fremdphase $\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ qualitativ nachweisen.

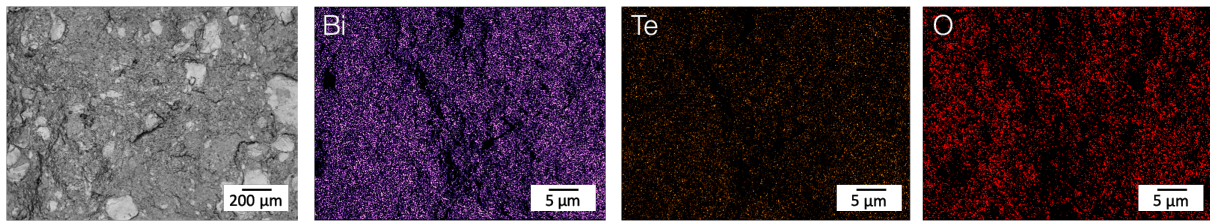


Abbildung 6.36: EDX-Mapping des Bi_2Te_3 -TE-Schenkel TAB-SB2TE3-1920 ($t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$) mit einem Fremdphasengehalt $> 40 \text{ Gew.}\%$.

Weiterführende EDX-Ergebnisse im Anhang LV und in Abbildung 6.36 ermöglichen zudem die Bestimmung der Phasenzusammensetzungen der Proben aus Abbildung 6.35. Insgesamt ist festzuhalten, dass verschiedenartige Streuzentren sowohl während der Sb_2Te_3 - als auch der Bi_2Te_3 -Prozessierung entstehen. Die Ausprägungen dieser Streuzentren erfolgten auf Nanometerebene bis hin zur Mikrometerebene. Eine damit einhergehende Beeinflussung der physikalischen Transporteigenschaften der TE-Druckschichten/ -Schenkel wird in Abschnitt 6.3 diskutiert.

6.2 Mechanische Eigenschaften

Dieser Abschnitt befasst sich mit den mechanischen Eigenschaften der hergestellten Druckschichten. Zur Anwendung kam der B3B-Messaufbau (vgl. Abschnitt 4.9) um die gesinterten TE-Schichten auf ihre Bruchfestigkeit hin zu untersuchen. Im Detail sollte geprüft werden, wie sich die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Druckschichten in Folge der Variation der Sintertemperatur und -dauer (STV und SDV) verändern. Aufgrund der sehr geringen Messkräfte, konnten keine Werte zur Krafteinwirkung durch die vorhandene Messdose an der Prüfmaschine (TIRATEST 2825) ermittelt werden. Ohne Bestimmung der Messkraft (F), die unmittelbar als notwendiger Messwert in die Berechnung einfließen muss (vgl. Gleichung 4.21), konnte hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften, speziell der Bruchfestigkeit, keine direkte Aussage getroffen werden. Beobachtungen während der B3B-Messung zeigten jedoch ein interessantes, flexibles Verhalten der hergestellten Druckschichten (vgl. Abbildung 6.37). Bevor die Schichten einen Bruch erlitten (vgl. Anhang LIX), wurde eine deutliche Biegung festgestellt.

Sb_2Te_3 -Prozessierung: Es ergab sich damit die Möglichkeit, durch die Weglängenänderung der Prüfmaschine während des B3B-Versuchs, die Schichtflexibilität zu bestimmen. Diese wird hier als maximaler Höhenunterschied vor dem Bruch (H_B) definiert (vgl. Abbildung 6.37). Die Differenz H_B ergibt sich aus der neutralen Startposition zu Beginn des Versuchs und der erreichten Endposition kurz nach dem Bruch unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors s . Der Korrekturfaktor berücksichtigt das manuelle Stoppen der Prüfmaschine nach dem Bruch sowie die resultierende Spanne zwischen elastischer und plastischer Schichtverformung.

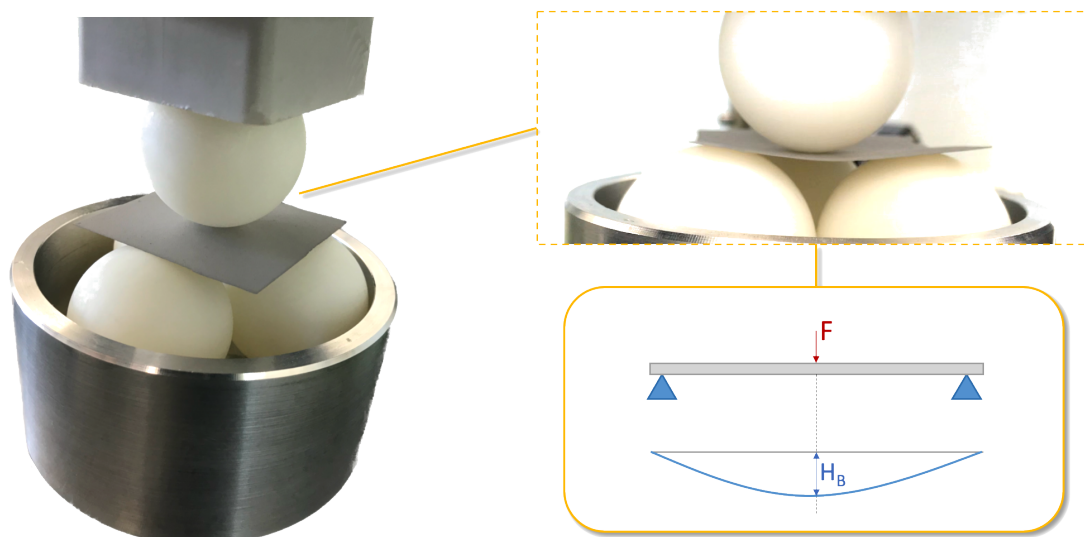


Abbildung 6.37: B3B-Messung an flexiblen Druckschichten. **Links:** B3B-Aufbau mit eingelegerter Druckschicht zum Messbeginn. **Rechts oben:** Verformung der Schicht während des Versuchs. **Rechts unten:** Messprinzip zur Ermittlung der maximalen Biegungstiefe (H_B).

Für die Sb_2Te_3 -Druckschichten wurden die Proben aus den Versuchsreihen zur Erhöhung der Sintertemperatur und -dauer (STV und SDV) untersucht. Für die STV-Versuchsreihe wurde die Sintertemperatur stufenweise von $485^\circ C$ auf $620^\circ C$ erhöht und alle weiteren Herstellungsparameter (wie bspw. Aufziehhöhe und Sinterdauer) blieben unverändert. Ebenso wurde bei der SDV-Versuchsreihe nur die Sinterdauer sukzessive von 40 min auf 640 min erhöht ohne weitere Parameter der Herstellungsrouten zu ändern. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

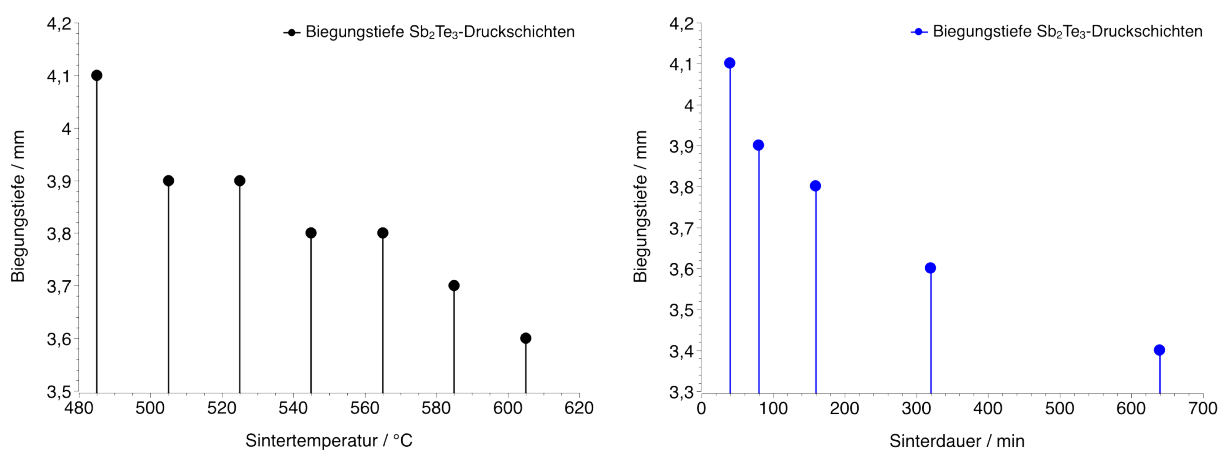


Abbildung 6.38: Biegungstiefe der Sb_2Te_3 -Druckschichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -dauer (schwarze und blaue Linie).

Die dargestellten Ergebnisse in Abbildung 6.38 lassen eine Versprödung der Schichten mit Erhöhung der Sintertemperatur und -dauer vermuten. Dies ist mit Zunahme der Korngrenzen und steigender Porosität (vgl. Abschnitt 6.1.4) bei zunehmender Sintertemperatur zu erklären und lässt die TE-Schichten brüchiger werden.

Ähnlich verhält es sich mit der Biegefestigkeit bei ansteigender Sinterdauer der Sb_2Te_3 -Druckschichten. Diese nimmt mit der Erhöhung der Sinterdauer zu und umgekehrt werden die TE-Schichten bei der Standardsinterdauer von 40 min flexibler.

Bi_2Te_3 -Prozessierung: Wie für die TE-Schichten aus Antimontellurid wurde für die Druckschichten aus Bi_2Te_3 die Biegungstiefe bestimmt. Dabei wurde ebenfalls der Einfluss der Sinterparameter (STV und SDV) untersucht. Bei der STV-Versuchsreihe wurde die Sintertemperatur bis auf 580°C stufenweise erhöht und alle weiteren Präparationsschritte wurden konstant gehalten. Gleiches gilt für die SDV-Versuchsreihe, bei der lediglich die Sinterdauer bis auf 640 min erhöht wurde und alle weiteren Parameter innerhalb der Herstellungsrouten konstant gehalten wurden. Die Ergebnisse der Messung sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

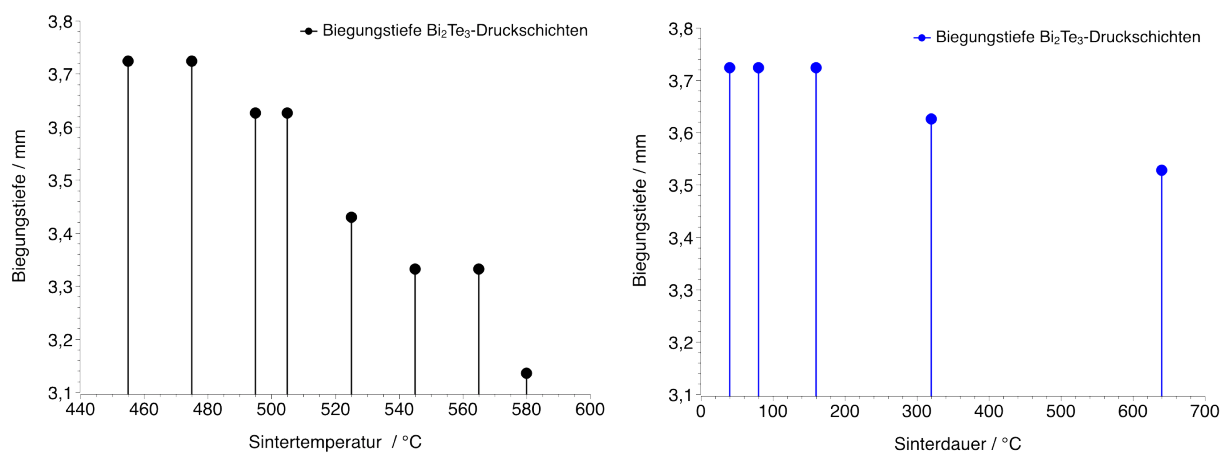


Abbildung 6.39: Biegungstiefe der Bi_2Te_3 -Druckschichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -dauer (schwarze und blaue Linie).

Auch hier zeigt sich, gleich wie beim Antimontellurid, dass die Biegungstiefe mit zunehmender Sintertemperatur- und -dauer abnimmt. An vereinzelten Versuchspunkten der Sintertemperaturversuchsreihe sind zudem die Biegungstiefen im gleichen Bereich angesiedelt (vgl. Abbildung 6.39). Die Ergebnisse zu den Proben aus der Sinterdauerersuchsreihe zeigen hierbei eine anfänglich gleichbleibende Biegungstiefe im Bereich von 3,71 mm und erst nach einer Sinterdauer von 320 min eine Verringerung der Biegungstiefe, die mit zunehmender Sinterdauer weiter fällt. Eine Vermutung für dieses Verhalten sind gleichartige Prozessreaktionen innerhalb der genannten Versuchsabschnitte STV und SDV, welche in stark ähnelnde Ergebnisse resultieren.

Aufgrund der Flexibilität der untersuchten Schichten lassen sich zwar keine Bruchfestigkeiten im klassischen Sinne bestimmen. Jedoch lässt sich mit dem gewählten Messaufbau und der Bestimmung der „Biegungstiefe“ ein Maß für die Flexibilität der Schichten angeben. Gerade diese Flexibilität ist für die Ausweitung des Anwendungsbereiches der TE-Materialien von besonderer Bedeutung. Je nach Anforderungen und Einsatzbereich, lassen sich so z.B. konkave oder konvexe Applikationen fertigen.

6.3 Thermoelektrische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die gemessenen physikalischen Transportparameter der Proben (S , σ , κ) diskutiert, die zur Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl zT (engl. figure of merit) notwendig sind. Die zugehörige statistische Messfehlerbetrachtung wurde unter Berücksichtigung einer Irrtumswahrscheinlichkeit mit einer Sicherheit von 95 % sowie den jeweiligen Gerätegrößtfehlern und Konfidenzintervallen durchgeführt (vgl. Anhang LX)).

6.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der gedruckten TE-Schichten und gepressten TE-Schenkel erfolgt bei Raumtemperatur über die Messung des Schichtwiderstands und der bereits ermittelten Schicht-/ Schenkeldicken (d). Der Schichtwiderstand (R_s) wird durch die Vier-Punkt-Methode (vgl. Abschnitt 4.3) gemessen und anschließend der spezifische Widerstand $\rho = d \cdot R_s$ (vgl. Abschnitt 4.7) berechnet. Dessen Kehrwert $1/\rho$ entspricht der elektrischen Leitfähigkeit σ der Proben.

Sb₂Te₃-Prozessierung: Zunächst wird auf die elektrische Leitfähigkeit der Proben aus der Versuchsreihe zur Lösungsmittelmengenvariation (LMV) eingegangen (vgl. Abschnitt 5.2.1). Hierbei wurden TE-Schichten mit einer stufenweisen Lösungsmittelerhöhung im Bereich von 14 Gew.% bis 33 Gew.% und gleichbleibender Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 40 \text{ min}$) hergestellt.

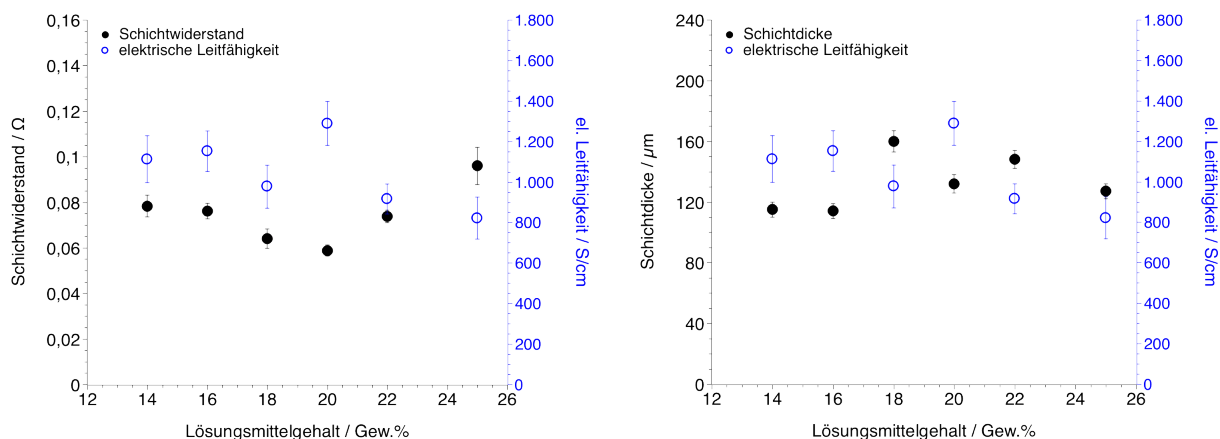


Abbildung 6.40: Elektrische Leitfähigkeit und Schichtwiderstände der Sb₂Te₃-Druckschichten der LMV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von dem Lösungsmittelgehalt (links) und der Schichtdicke (rechts).

Aus den Ergebnissen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der TE-Schichten in Abbildung 6.40 geht hervor, dass die elektrische Leitfähigkeit mit sinkendem Schichtwiderstand jedoch nicht zwingend mit abnehmender Schichtdicke, zunimmt.

Dies bestätigt die formulierten Annahmen aus den Grundlagenkapiteln und unterstützt den Ansatz der Nutzung von dünnen TE-Schichten. Die elektrische Leitfähigkeit steigt zudem mit Verringerung des Lösungsmittelgehalts. Das Maximum von $\sigma_{LM20} = 1152 \text{ S/cm}$ liegt hier bei 20 Gew.% Lösungsmittel. Als Ursache hierfür kann die Erhöhung des Anteils an Verbindungsflächen zwischen den Körnern in den gedruckten TE-Schichten gesehen werden, das wiederum in niedrigen Schichtwiderständen resultiert und dadurch die elektrische Leitfähigkeit steigert.

Folgend wird auf die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Versuchsreihe zur stufenweisen Anpassung der Mahldauer (MDV) eingegangen (vgl. Abbildung 6.41). In der MDV-Versuchsreihe wurde die Standardrezeptur LMV-SB2TE3-EG-22 verwendet und nur die Mahldauer von 60 min bis 1920 min erhöht (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die Sintertemperatur und -dauer ($465^\circ\text{C} / 40 \text{ min}$) wurden konstant gehalten.

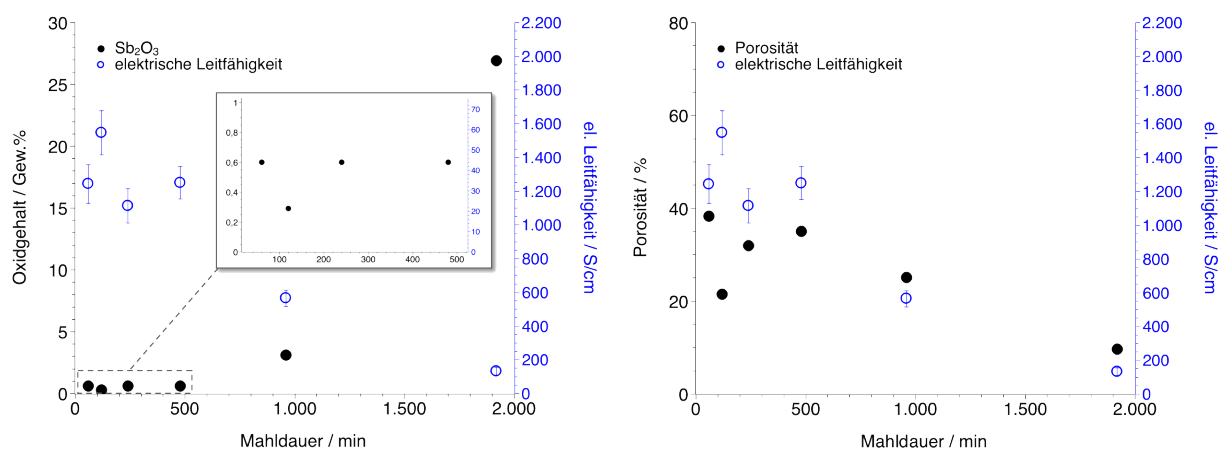


Abbildung 6.41: Elektrische Leitfähigkeit der Sb_2Te_3 -Druckschichten der MDV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer, dem Sb_2O_3 -Gehalt und der Schichtporosität.

In der Abbildung 6.41 ist eine deutliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Sb_2Te_3 -Druckschichten von deren Oxidgehalt zu erkennen. Bei einer Zunahme des Sb_2O_3 -Gehalt reduziert sich die elektrische Leitfähigkeit rapide. Die Messungen zeigen demnach die maximale elektrische Leitfähigkeit in dieser Versuchsreihe mit $\sigma_{MDV120} = 1545 \text{ S/cm}$ ($t_{\text{grind}} = 120 \text{ min}$) bei einem Sb_2O_3 -Gehalt von 0,3 Gew.%. Zudem zeigt sich für die TE-Schichten der MDV-Versuchsreihe eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit sinkender Porosität. Als Ursache für dieses Phänomen kann die sinkende Partikelgröße aufgrund der Mahldauererhöhung vermutet werden (vgl. Abschnitt 5.2.1 und Abschnitt 6.1.2). Die geringste elektrische Leitfähigkeit dieser Versuchsreihe mit $\sigma_{MDV1920} = 132 \text{ S/cm}$ ($t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$) ergibt sich daher bei einer Schichtporosität von 9,6%.

Im Vergleich zur MDV-Versuchsreihe soll eine direkte Gegenüberstellung mit der kryogenen Prozessierung (KRYO) erfolgen. Deshalb werden nun die Ergebnisse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Sb_2Te_3 -Druckschichten aus der KRYO-Versuchsreihe diskutiert (vgl. Abbildung 6.42).

Im Vergleich von Abbildung 6.41 mit 6.42 ist deutlich zu erkennen, dass mit der kryogenen Prozessierung ($T = -196^\circ\text{C}$) bereits nach wenigen Minuten signifikant höhere elektrische Leitfähigkeiten erhalten werden. Zudem sinkt die elektrische Leitfähigkeit für die KRYO-Versuchsreihe mit zunehmender Schichtporosität und abnehmender Partikelendfeinheit. Dies zeigt auch das Maximum mit $\sigma_{\text{KRYO1}} = 2215 \text{ S/cm}$ ($t_{\text{grind}} = 1 \text{ min}$), welches hier bei der größten Endfeinheit ($d_{50,E} = 18,6 \mu\text{m}$) mit einer Porosität von 43 % liegt. Das σ_{max} der MDV-Versuchsreihe liegt hingegen minimal 30 % darunter ($\sigma_{\text{MDV120}} = 1545 \text{ S/cm}$).

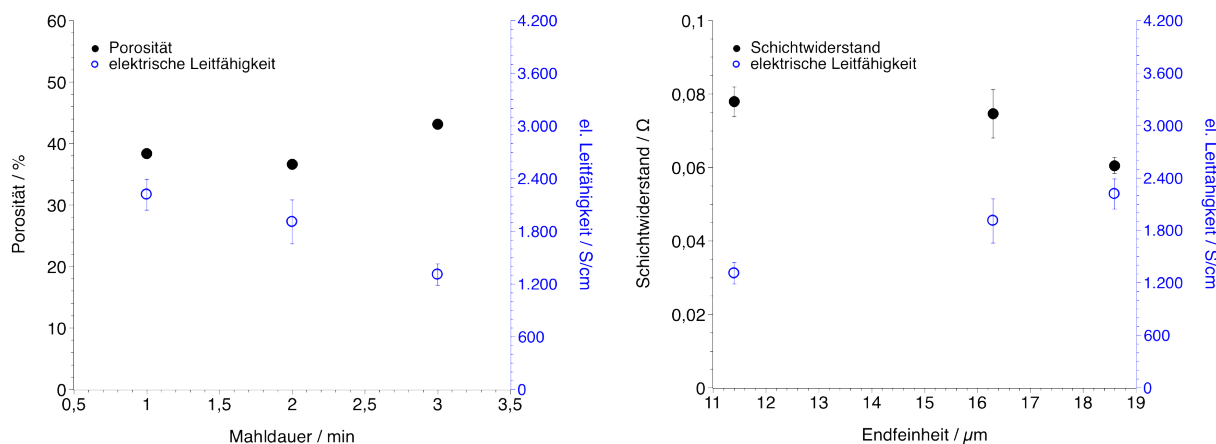


Abbildung 6.42: Elektrische Leitfähigkeit und Schichtwiderstände der Sb_2Te_3 -Druckschichten der KRYO-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer, der Porosität und der Endfeinheit.

Folgend wird der Einfluss der voran aufgeführten Mahldauerbedingungen auf die elektrische Leitfähigkeit an den matrizengepressten TE-Schenkeln (TAB) aus Sb_2Te_3 diskutiert. Hierzu wurden die gereinigten und getrockneten Sb_2Te_3 -Tinten zu TE-Schenkeln verpresst (vgl. Abschnitt 5.5) und zunächst ungesintert charakterisiert. Anschließend wurden die Proben der TAB-Versuchsreihe bei konstanten Sinterbedingungen ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C}$ / $t = 160 \text{ min}$) weiterverarbeitet und ebenso die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Die Messergebnisse der TE-Schenkel aus Sb_2Te_3 ohne kryogene Prozessierung (vgl. Anhang LXIX) zeigen hierbei mit steigender Mahldauer, ähnlich wie bei den TE-Druckschichten (vgl. Abbildung 6.41), einen starken Verlust der elektrischen Leitfähigkeit, sowohl im gesinterten als auch ungesinterten Zustand. Dies ist auf den hohen Sb_2O_3 -Gehalt zurückzuführen (vgl. Abschnitt 6.1.3). Ergänzend dazu, zeigen die TE-Schenkel aus kryogener Prozessierung bereits im ungesinterten Zustand eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit als die TE-Schenkel ohne kryogenen Prozessschritt. Die ungesinterten KRYO-TE-Schenkel mit einem Oxidgehalt $< 1 \text{ Gew.}\%$ erreichen hier eine um den Faktor 100 höhere elektrische Leitfähigkeit (vgl. Anhang LXIX). Damit ist bereits festzuhalten, dass die unterschiedlichen Mahlprozeduren einen deutlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit sowohl für die TE-Schichten als auch -Schenkel besitzen und dabei eine deutliche Abhängigkeit von Mahldauer, -temperatur und auch ermittelten Fremdphasenanteilen zeigen.

Abschließend soll für die Sb_2Te_3 -Probenserie der Einfluss der veränderten Sinterbedingungen (STV und SDV, vgl. Abschnitt 5.4.1) auf die elektrische Leitfähigkeit der TE-Schichten diskutiert werden. Hierbei wurde für die STV-Versuchsreihe die Sintertemperatur stufenweise bis auf 620°C erhöht und alle weiteren Präparationschritte konstant gehalten. Ebenso wurde in der SDV-Versuchsreihe nur die Sinterdauer bis auf 640 min erhöht und alle weiteren Parameter innerhalb der Herstellungsrouten konstant gehalten.

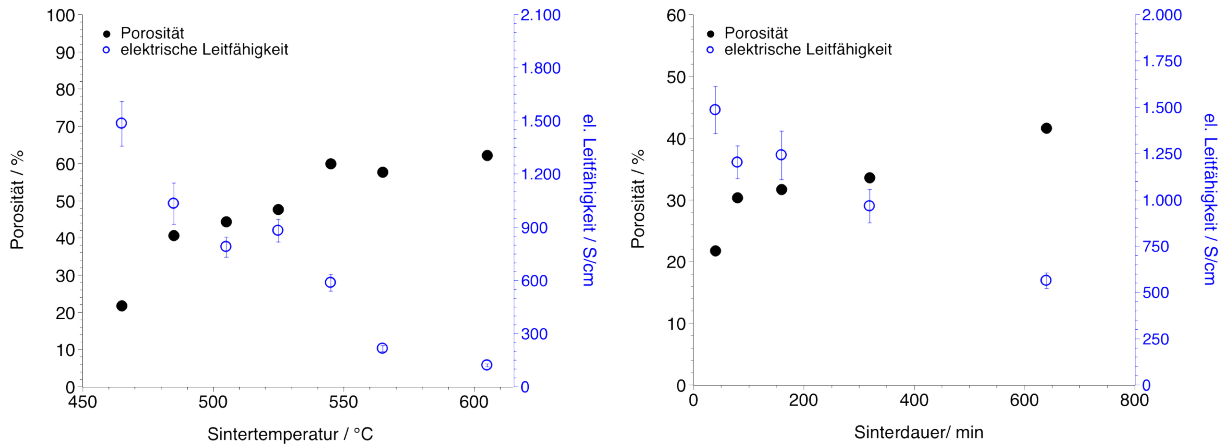


Abbildung 6.43: Elektrische Leitfähigkeit und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten der **links:** STV- und **rechts:** SDV-Versuchsreihe.

Die Ergebnisse in Abbildung 6.43 zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten in den TE-Schichten zeigen einen ebenso starken Einfluss, wie bereits vorher schon bei der Mahldauervariation zu sehen war. Mit einer ansteigenden Sintertemperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit deutlich ab. Dies kann mit der sichtbar ansteigenden Porosität verbunden werden. Für die gesinterte Probe bei 620°C konnte aufgrund der entstandenen Schichtmorphologie (vgl. Abbildung 5.11) keine Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen. Bei der SDV-Versuchsreihe ist ebenso ein Anstieg der Porosität zu verzeichnen und damit auch ein Rückgang in der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 6.43).

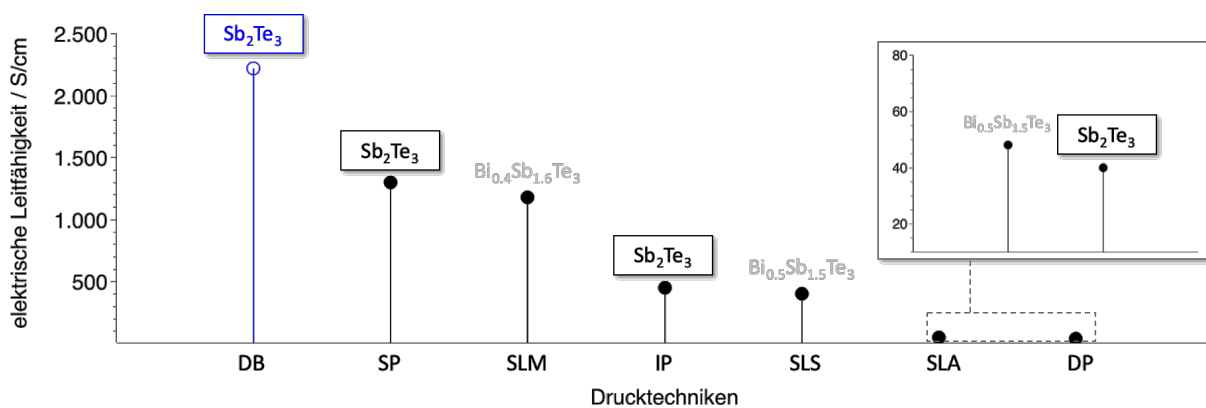


Abbildung 6.44: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten unterschiedlicher Prozesstechniken für Sb_2Te_3 und BST ($\text{Bi}_x\text{Sb}_x\text{Te}_x$) bei Raumtemperatur.

In Abbildung 6.44 wird die größte gemessene elektrische Leitfähigkeit für Sb_2Te_3 dieser Arbeit $\sigma_{\text{KRYO}_2} = 2215 \text{ S/cm}$ (blau) mit denen von alternativen Herstellungsverfahren

(schwarz), die in den Bereich der (additiven) Druckfertigung zu verorten sind, verglichen. Um einen umfassenderen Vergleich zu erhalten, werden zusätzlich zu den bereits in Abschnitt 3.2 aufgeführten Varianten (DB \rightarrow doctor blading, SP \rightarrow screen printing, IP \rightarrow inkjet printing, SLA \rightarrow stereolithography und DP \rightarrow dispenser printing) an dieser Stelle σ -Werte für das selective laser melting (SLM)^[460] und selective laser sintering (SLS)^[461] mit angeführt. Der Vergleich in Abbildung 6.44 zeigt den positiven Einfluss des *doctor bladings* auf die Herstellung von Sb_2Te_3 -Druckschichten gegenüber aktuellen Alternativen. Zusammenfassend kann damit für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Sb_2Te_3 -Prozessierung folgendes festgehalten werden:

- Jeder untersuchte Parameter zur Variation innerhalb der Herstellungsrouten hat eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge.
- Am markantesten sind hierbei die Ergebnisse der Mahldauerversuche. Hier zeigt sich die Abhängigkeit vom Schichtwiderstand und Oxidgehalt gleichermaßen in den Druckschichten und auch in den TE-Schenkeln.

Wie sich dieses Verhalten auf die weiteren TE-Eigenschaften wie den Seebeck-Koeffizienten, die Wärmeleitfähigkeit und schlussendlich auf die thermoelektrische Gütezahl auswirkt, wird in den kommenden Abschnitten ausführlich diskutiert.

Bi_2Te_3 -Prozessierung: Folgend wird untersucht, ob die Anwendung der entwickelten Prozessroute zur TE-Druckschichtenherstellung auf Bi_2Te_3 einen ähnlichen Einfluss wie bei Sb_2Te_3 auf die elektrische Leitfähigkeit zeigt. Hierzu wurden die Messergebnisse (vgl. Anhang LXIII) aller Bi_2Te_3 -Versuchsreihen (vgl. Kapitel 5) ausgewertet und analog zu Sb_2Te_3 mit den in Abschnitt 3.2 aufgeführten Drucktechniken verglichen.

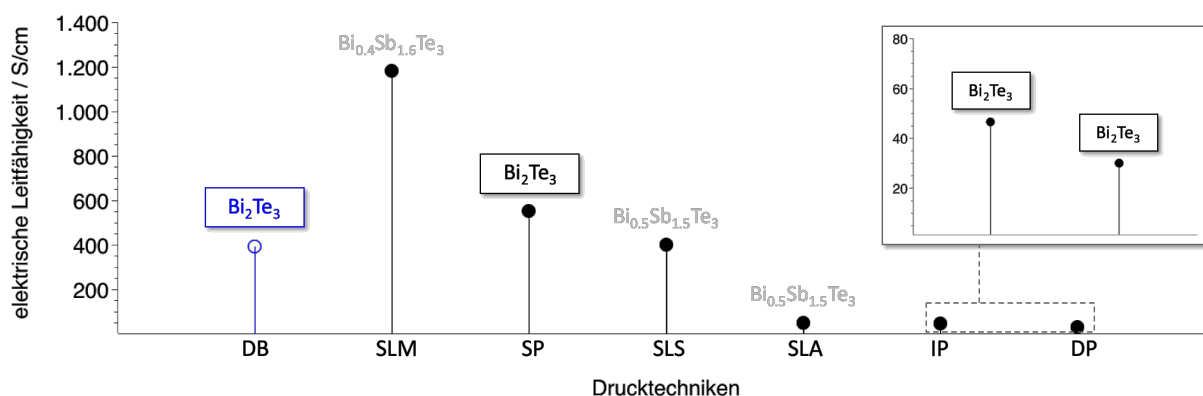


Abbildung 6.45: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten unterschiedlicher Prozesstechniken für Bi_2Te_3 und $\text{BST}(\text{Bi}_x\text{Sb}_x\text{Te}_x)$ bei Raumtemperatur.

Um einen ganzheitlichen Vergleich zu ermöglichen, wurden an dieser Stelle σ -Werte für das selective laser melting (SLM)^[460] und selective laser sintering (SLS)^[461] ergänzt. Aus der Übersicht in Abbildung 6.45 lässt sich der positive Einfluss des *doctor bladings* ableiten. Durch die in dieser Arbeit entwickelte Prozessroute, werden für die Bi_2Te_3 -Druckschichten vergleichsweise hohe Werte, ähnlich wie beim SLS und SP, erreicht.

Zusammenfassend kann für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Bi_2Te_3 -Prozessierung folgendes festgehalten werden:

- Es wurde in allen Bi_2Te_3 -Versuchsreihen eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit als bei der Sb_2Te_3 -Prozessierung festgestellt.
- Hierbei ist ein starker Einfluss aller Prozessierungsparameter auf die elektrische Leitfähigkeit der TE-Schichten und -Schenkel zu erkennen.
- Ein Grund für diesen großen Unterschied könnte auch in der Schichtmorphologie liegen. Die bereits aufgezeigten Sinterverbindungen der Körner innerhalb der Bi_2Te_3 -Druckschichten (vgl. Abschnitt 6.1.4) sind ebenso Hinweise auf dieses Verhalten der deutlich niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit.
- Die höchste elektrische Leitfähigkeit der Bi_2Te_3 -Schichten wurde in der STV-Versuchsreihe (vgl. Anhang LXIV) mit $\sigma_{\text{STV}580} = 391 \text{ S/cm}$ ($T_{\text{sint}} = 580^\circ\text{C}$) gemessen.

Die Auswirkung der hier untersuchten Prozessparameter auf den Seebeck-Koeffizienten, auf die Wärmeleitfähigkeit und schlussendlich auf die thermoelektrische Gütezahl wird in den weiteren Abschnitten ausführlich diskutiert.

6.3.2 Seebeck-Koeffizient und Powerfaktor

Die Bestimmung des Powerfaktors (PF) der gedruckten TE-Schichten und der gepressten TE-Schenkel erfolgt bei Raumtemperatur über die Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit (σ). Zunächst wird der Seebeck-Koeffizient (S) mit einem am Chemischen Institut der OVGU entwickelten Messaufbau (vgl. Abschnitt 4.8) gemessen. Die Kaltseitentemperatur ist hierbei auf konstante 25°C geregelt und es werden Messwerte für S bis zu einer Heißeitentemperatur von 185°C aufgenommen. Anschließend wird der Powerfaktor $\text{PF} = S^2 \cdot \sigma$ (vgl. Abschnitt 2.1.1) berechnet.

Sb_2Te_3 -Prozessierung: Zuerst wird der Powerfaktor der Versuchsreihe zur Lösungsmittelmengenvariation (LMV, vgl. Abschnitt 5.2.1) diskutiert. Hierbei wurden TE-Druckschichten mit einer stufenweisen Lösungsmittelerhöhung im Bereich von 14 Gew.% bis 33 Gew.% und gleichbleibender Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C}$ / $t_{\text{sint}} = 40 \text{ min}$) hergestellt. Die Messergebnisse in Abbildung 6.46 zeigen einen gleichbleibenden Trend für die Seebeck-Koeffizienten bei unterschiedlichen ΔT , mit geringen Schwankungen im Bereich von $\pm 10 \mu\text{V/K}$ und einem Messwerteabfall ab $\Delta T = 140 \text{ K}$. Eine Begründung hierfür, kann in den Materialeigenschaften von Sb_2Te_3 und dessen Ladungsträgertransportmechanismen bei unterschiedlichen Temperaturen gesehen werden (vgl. Abschnitt 2.2.2) und ist bereits in der Literatur diskutiert.^[17,18] Als interessant kann die Abhängigkeit des Powerfaktors der Druckschichten bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ von der Porosität gesehen werden.

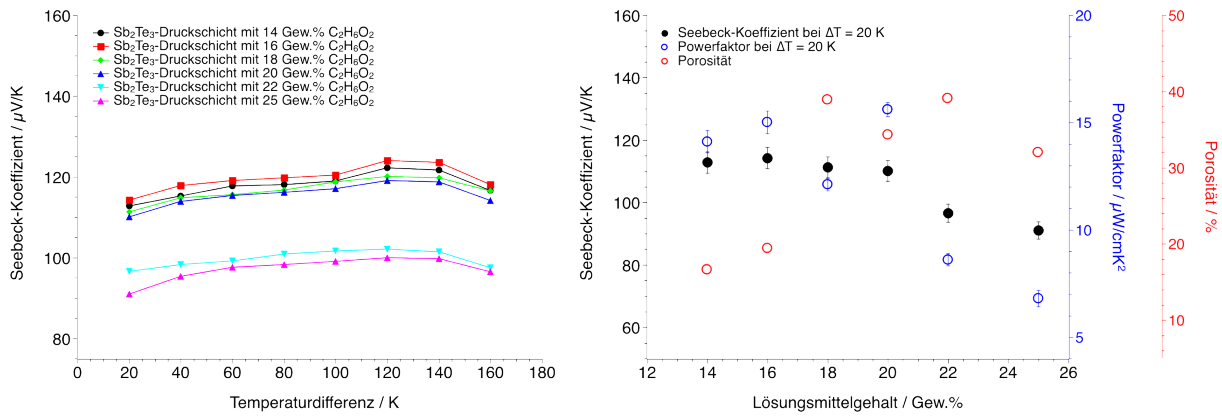


Abbildung 6.46: Links: Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Druckschichten der LMV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgehalt.

Hier ist eine deutliche Abnahme mit steigender Porosität der TE-Schichten und markantem Wechsellpunkt bei 18 Gew.% Lösungsmittelgehalt zu erkennen. Trotzdem, liegt der höchste Powerfaktor der LMV-Versuchsreihe mit $\text{PF}_{\text{LMV}20} = 16 \mu\text{W/cmK}^2$ bei 20 Gew.% Lösungsmittel. Dies kann auf den niedrigen Schichtwiderstand dieser Probe und damit auf eine, im Vergleich, höhere elektrische Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{LMV}20} = 2100 \text{ S/cm}$) zurückgeführt werden.

Folgend wird der Seebeck-Koeffizient und dessen verschiedene Abhängigkeiten innerhalb der Versuchsreihe zur stufenweisen Anpassung der Mahldauer (MDV) diskutiert (vgl. Abbildung 6.47). In der MDV-Versuchsreihe wurde die Standardrezeptur LMV-SB2TE3-EG-22 verwendet und ausschließlich die Mahldauer stufenweise von 60 min auf 1920 min erhöht (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die Sintertemperatur und -dauer ($465 \text{ }^\circ\text{C} / 40 \text{ min}$) blieben hierbei konstant. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

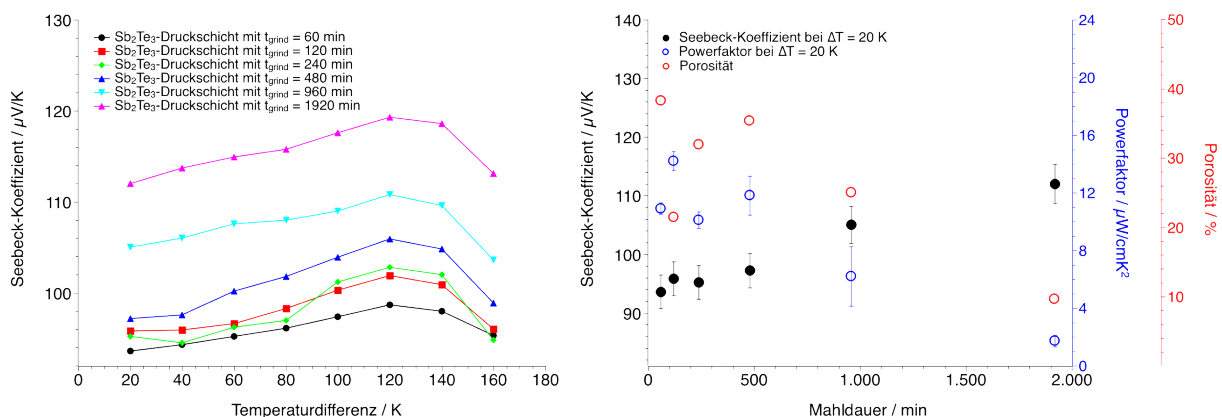


Abbildung 6.47: Links: Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Druckschichten der MDV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer.

In der Abbildung 6.47 ist eine starke Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Druckschichten von der Mahldauer zu erkennen. So zeigt sich für die MDV-Versuchsreihe der höchste Messwert von $S_{\text{MDV}1920} = 119 \mu\text{V}/\text{K}$ bei der größten Mahldauer von 1920 min. Dies kann auf die sinkende Porosität mit zunehmender Mahldauer zurückgeführt werden und stellt eine Möglichkeit für den niedrigsten Powerfaktor in dieser Messreihe bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ ($\text{PF}_{\text{MDV}1920} = 2 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$) trotz höchsten Seebeck-Koeffizienten von $112 \mu\text{V}/\text{K}$ dar. Eine weitere Erklärung hierfür kann zudem der hohe Oxidgehalt (26,9 Gew.%) und die damit verbundene niedrige elektrische Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{MDV}1920} = 132 \text{ S}/\text{cm}$) bei $t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$ sein (vgl. Abbildung 6.41). Diese Annahme wird durch den deutlich höheren Powerfaktor bei $t_{\text{grind}} = 120 \text{ min}$ erhärtet. Hier wurde ein sehr geringer Oxidanteil von 0,3 Gew.% und damit einhergehend eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit gemessen ($\sigma_{\text{MDV}120} = 1545 \text{ S}/\text{cm}$). Dies erklärt wiederum auch das Maximum des Powerfaktors bei einer Mahldauer von 120 min ($\text{PF}_{\text{MDV}120} = 14 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$).

Mit Blick auf die MDV-Versuchsreihe erfolgt nun ein direkter Vergleich zur kryogenen Prozessierung (KRYO). Es werden folgend die Ergebnisse der Seebeck-Koeffizientenmessung der Sb_2Te_3 -Druckschichten aus der KRYO-Versuchsreihe diskutiert (vgl. Abbildung 6.48).

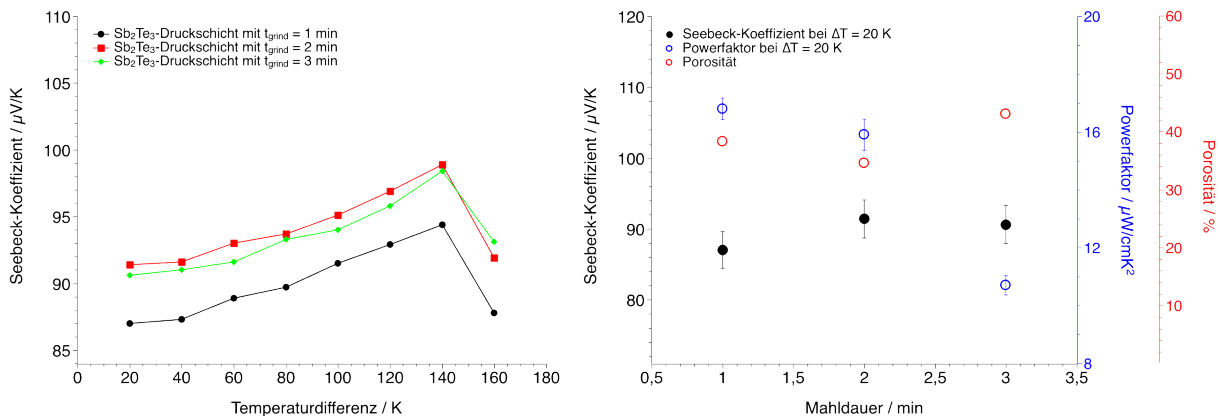


Abbildung 6.48: Links: Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Druckschichten der KRYO-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer.

In der direkten Gegenüberstellung von Abbildung 6.47 und 6.48 zeigt sich, dass bereits nach kurzer kryogener Prozessierungsdauer (bei $T = -196 \text{ }^\circ\text{C}$) hohe Seebeck-Koeffizienten erzielt werden können. Hierbei erreichen die Messwerte das Maximum ($S_{\text{KRYO}2} = 99 \mu\text{V}/\text{K}$) bei einer Mahldauer von 2 min und einem $\Delta T = 140 \text{ K}$. Für eine konstante Temperaturdifferenz bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ ($T_c = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_h = 45 \text{ }^\circ\text{C}$), nimmt der Seebeck-Koeffizient der TE-Schichten der KRYO-Versuchsreihe leicht zu. Der Powerfaktor hingegen hat sein Minimum ($\text{PF}_{\text{KRYO}3} = 11 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$) bei der höchsten Mahldauer von 3 min. Eine Ursache hierfür kann in der steigenden Porosität und damit verbundenen Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit der TE-Schichten gesehen werden (vgl. Abschnitt 6.3.1). Für eine kryogene Mahldauer von 3 min wurde eine elektrische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{KRYO}3} = 1305 \text{ S}/\text{cm}$ gemessen.

sen. Diese Werte unterstützen die voran aufgestellte Annahme und erklären zudem den maximalen Powerfaktor $PF_{\text{KRYO1}} = 17 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ bei einer geringen Mahldauer von 1 min, da hier eine höhere elektrische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{KRYO1}} = 2215 \text{ S}/\text{cm}$ gemessen wurde (vgl. Abbildung 6.42).

Im Vergleich hierzu zeigen die Messungen der TE-Schenkel (TAB) aus Sb_2Te_3 (siehe Anhang LXIX) ein ähnliches Verhalten. Die ungesinterten matrizengepressten Volumenkörper (vgl. Abschnitt 5.5) zeigen wie die TE-Druckschichten (vgl. Abbildung 6.41) eine hohe Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Mahldauer. Dies kann einerseits auf den steigenden Sb_2O_3 -Gehalt zurück geführt werden (vgl. Abschnitt 6.1.3). Andererseits wäre auch die zunehmende Porosität mit steigender Mahldauer als Erklärung möglich. Bei der höchsten Mahldauer von $t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$ zeigt sich hierbei nicht nur der größte Oxidgehalt ($\text{Sb}_2\text{O}_3 = 6,1 \text{ Gew.}\%$, vgl. Abschnitt 6.1.3) sondern aufgrund der höchsten Porosität in dieser Messreihe auch der geringste Powerfaktor ($PF_{\text{TAB1920}} = 2 \cdot 10^{-5} \mu\text{W}/\text{cmK}^2$). Vergleichend dazu zeigen die TE-Schenkel nach dem Sinterschritt eine lineare Steigerung des Seebeck-Koeffizienten mit der Mahldauer (vgl. Anhang LXIX). Das S_{max} liegt ohne kryogene Prozessierung bei $S_{\text{TAB1920}} = 107 \mu\text{V}/\text{K}$ ($t_{\text{grind}} = 1920 \text{ min}$). An dieser Stelle erreicht der Powerfaktor jedoch auch sein Minimum ($PF_{\text{TAB1920}} = 0,5 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$). Dies kann aufgrund der bereits angemerkten steigenden Porosität mit einem Maximum von 37% und auch am zunehmenden Fremdphasenanteil, mit steigender Mahldauer, liegen. Die Fremdphasen besitzen bei der größten Mahldauer für $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 26,2 \text{ Gew.}\%$ und $\text{Te} = 35 \text{ Gew.}\%$ (vgl. Abschnitt 6.1.3). Die TE-Schenkel aus kryogen porzessierten Sb_2Te_3 -Pulver zeigen keine merkliche Beeinflussung des Seebeck-Koeffizienten oder Powerfaktor (vgl. Anhang LXIX).

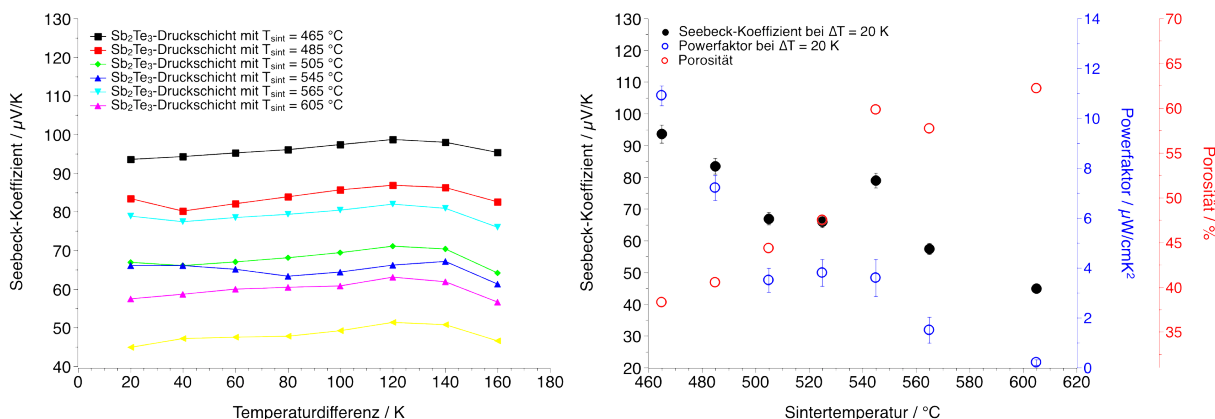


Abbildung 6.49: Links: Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Druckschichten der STV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

Folgend wird der Einfluss der kontinuierlich veränderten Sinterbedingungen (STV und SDV, vgl. Abschnitt 5.4.1) auf den Seebeck-Koeffizienten und den Powerfaktor der Sb_2Te_3 -Druckschichten diskutiert (vgl. Abbildung 6.49). Hierbei wurde für die STV-Versuchsreihe

die Sintertemperatur stufenweise bis auf 620 °C angehoben und alle weiteren Prozessschritte konstant gehalten. Für die SDV-Versuchsreihe wurde die Sinterdauer bis auf 640 min erhöht und alle zugehörigen Herstellungsparameter blieben konstant. Die Ergebnisse in Abbildung 6.49 zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten in den TE-Schichten der STV-Versuchsreihe zeigen eine ebenso starke Abhängigkeit von der Porosität, wie es vorher schon bei den Versuchen zur Mahldauervariation (MDV) zu sehen war. Im Gegensatz zur MDV-Versuchsreihe und auch zur TAB-Versuchsreihe, nimmt der Seebeck-Koeffizient jedoch mit ansteigender Sintertemperatur deutlich ab. $S_{\max} = 99 \mu\text{V}/\text{K}$ wurde daher bei den TE-Schichten mit $T_{\text{sint}} = 465 \text{ °C}$ und einem $\Delta T = 120 \text{ K}$ gemessen. Der größte Powerfaktor für $\Delta T = 20 \text{ K}$ ($\text{PF}_{\max} = 20 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$) wurden bei der niedrigsten Porosität (38 % bei $T_{\text{sint}} = 465 \text{ °C}$) in dieser Versuchsreihe bestimmt. Ein direkter Zusammenhang mit dem sehr gering gemessenen Oxidgehalt der Schichten ($< 2 \text{ Gew.}\%$ bei $T_{\text{sint}} = 605 \text{ °C}$, vgl. Anhang XLVII) ist nicht zu vermuten. Für die Schichtprobe bei $T_{\text{sint}} = 620 \text{ °C}$ konnte aufgrund der entstandenen Schichtmorphologie (vgl. Abbildung 5.11) keine Bestimmung des Powerfaktors erfolgen.

Innerhalb der SDV-Versuchsreihe ist ebenso ein Anstieg der Porosität zu verzeichnen. Eine Auswirkung auf den Seebeck-Koeffizienten und den Powerfaktor wird folgend diskutiert.

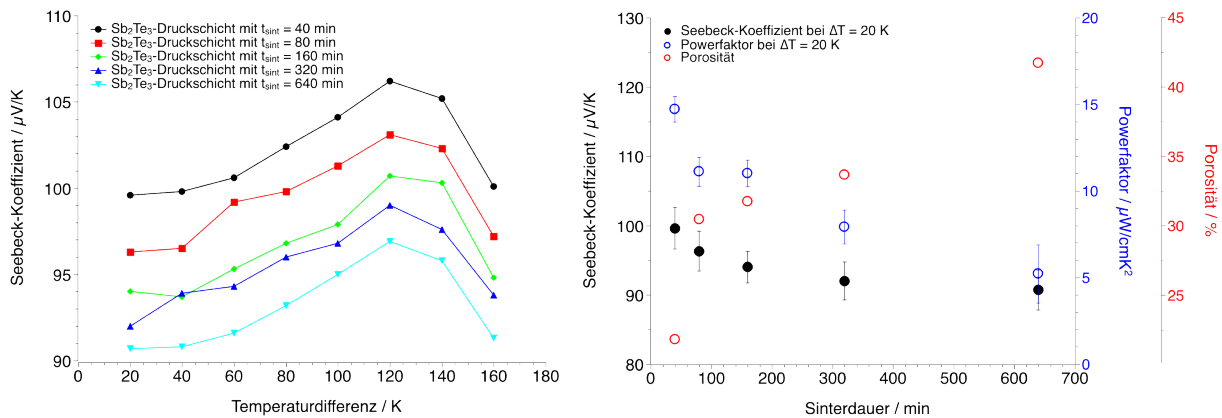


Abbildung 6.50: Links: Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Druckschichten der SDV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ in Abhängigkeit von der Sinterdauer.

Die Messergebnisse zur SDV-Versuchsreihe in Abbildung 6.50 zeigen einen deutlichen Rückgang des Seebeck-Koeffizienten mit ansteigender Sinterdauer. Dies kann mit der ansteigenden Porosität bei zunehmender Sinterdauer in Verbindung gebracht werden. So wurde der höchste Seebeck-Koeffizient ($S_{\text{SDV}40} = 99 \mu\text{V}/\text{K}$) innerhalb der Messreihe mit $\Delta T = 20 \text{ K}$ bei der kürzesten Sinterdauer von 40 min und niedrigsten Porosität von 22 % gemessen. An dieser Stelle befindet sich auch der größte Powerfaktor $\text{PF}_{\max} = 15 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$. Der maximale Seebeck-Koeffizient ($S_{\max} = 106 \mu\text{V}/\text{K}$) der SDV-Versuchsreihe wurde bei $t_{\text{sint}} = 40 \text{ min}$ und $\Delta T = 120 \text{ K}$ gemessen.

Abschließend werden der höchste gemessene Seebeck-Koeffizient ($S_{\text{LMV}16} = 114 \mu\text{V}/\text{K}$) und bestimmte Powerfaktor ($\text{PF}_{\text{KRYO}1} = 17 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$) bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ dieser Arbeit (DB \rightarrow

doctor blading), mit denen von alternativen Herstellungsverfahren aus dem Bereich der (additiven) Druckfertigung verglichen. Um einen weitreichenden Überblick zu erhalten, werden zusätzlich zu den bereits in Abschnitt 3.2 aufgeführten Varianten (SP → screen printing, IP → inkjet printing, SLA → stereolithography und DP → dispenser printing) weitere Drucktechniken aufgezeigt (vgl. Abbildung 6.51).

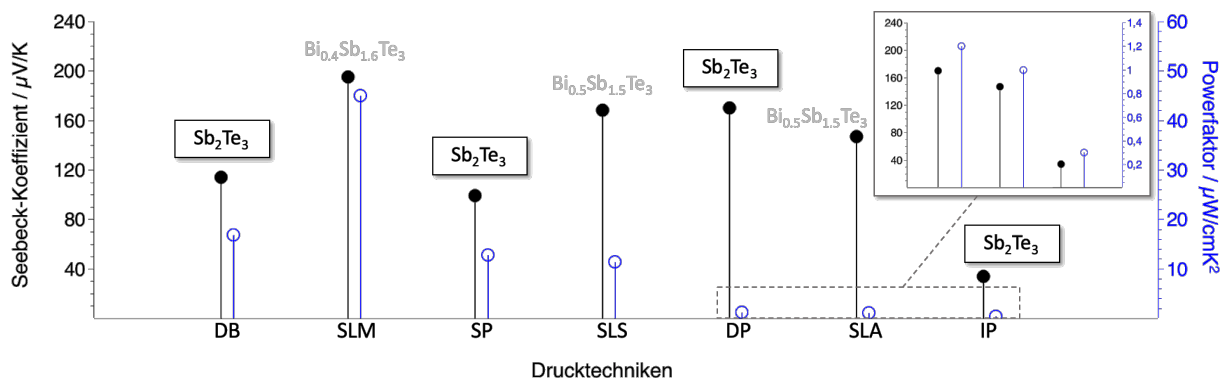


Abbildung 6.51: Vergleich der Seebeck-Koeffizienten und Powerfaktoren unterschiedlicher Prozesstechniken für Sb_2Te_3 und BST ($\text{Bi}_x\text{Sb}_x\text{Te}_x$) bei Raumtemperatur. **Inlet:** Bereichsvergrößerung für DP, SLA und IP.

Bei den ergänzten Prozessen handelt es sich um das selective laser melting (SLM)^[460] und das selective laser sintering (SLS)^[461]. Der Überblick in Abbildung 6.51 zeigt einen vielversprechenden Effekt des *doctor bladings* zur Herstellung von Sb_2Te_3 -Druckschichten gegenüber aktuellen Druckprozessen. Der Powerfaktor der kryogen hergestellten Schichten dieser Arbeit liegt oberhalb des Bereichs des screen printings und wird nur durch das SLM-Verfahren, bei dem BST anstelle Sb_2Te_3 verwendet wurde, übertroffen.

Zusammenfassend kann damit für den Seebeck-Koeffizienten und den Powerfaktor der Sb_2Te_3 -Druckschichten dieser Arbeit folgendes festgehalten werden:

- Es liegt eine deutliche Abhängigkeit jedes untersuchten Parameters zur Variation innerhalb der Herstellungsrouten vor.
- Am signifikantesten sind hierbei die Messergebnisse der MDV- und TAB-Versuchsreihe ausgeprägt. Hier zeigt sich die Abhängigkeit vom Fremdphasengehalt (Sb_2O_3 und Te) gleichermaßen in den Druckschichten als auch in den TE-Schenkeln.
- Unterschiedlich verhält es sich dahingehend nur mit der Porosität. Diese sinkt mit zunehmender Mahldauer für die TE-Druckschichten und steigt hingegen bei den TE-Schenkeln.

Bi_2Te_3 -Prozessierung: Nun wird geprüft ob die voran aufgeführten Abhängigkeiten für Antimontellurid gleichermaßen bei den Bi_2Te_3 -Druckschichten und -Schenkeln auftreten. Hierzu werden die größten gemessenen thermoelektrischen Eigenschaften ($S_{\text{SDV80}} = -184 \mu\text{V/K}$ und $\text{PF}_{\text{SDV80}} = 3,5 \mu\text{W/cmK}^2$ - vgl. Anhang LXIV) für die durch das *doctor blading* hergestellten Bi_3Te_3 -Druckschichten dieser Arbeit, mit denen von al-

alternativen (additiven) Druckverfahren verglichen. Um einen ganzheitlichen Vergleich zu erhalten, werden zusätzlich zu den in Abschnitt 3.2 aufgeführten Varianten, weitere Prozesse für den Vergleich mit aufgenommen.

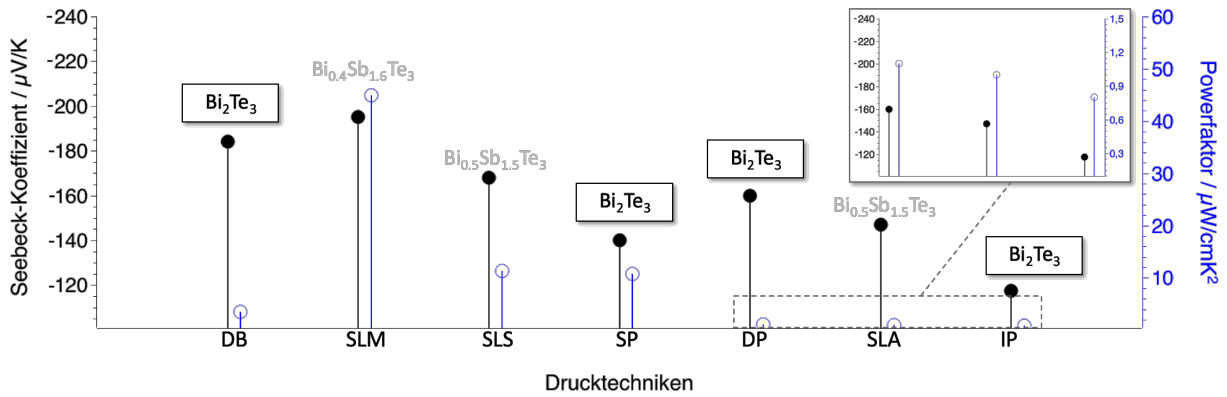


Abbildung 6.52: Vergleich der Seebeck-Koeffizienten und Powerfaktoren unterschiedlicher Prozesstechniken für Bi_2Te_3 und BST ($\text{Bi}_x\text{Sb}_x\text{Te}_x$) bei Raumtemperatur. **Inlet:** Bereichsvergrößerung für DP, SLA und IP.

In Abbildung 6.52 wird daher das in dieser Arbeit verwendete *doctor blading* \rightarrow DB mit dem screen printing \rightarrow SP, dem inkjet printing \rightarrow IP, der stereolithography \rightarrow SLA sowie dem dispenser printing \rightarrow DP, dem selective laser melting \rightarrow SLM^[460] und dem selective laser sintering \rightarrow SLS^[461] verglichen. Die Gegenüberstellung zeigt einen positiven Einfluss der in dieser Arbeit entwickelten Herstellungsrouten auf den Seebeck-Koeffizienten für Bi_2Te_3 -Druckschichten. Zusammenfassend ist folgendes festzuhalten:

- Es konnte eine Leistungssteigerung für den Powerfaktor erzielt werden. Der PF_{DB} liegt mit einem über 60 % größeren Wert deutlich über denen vom DP, SLA und IP.
- Der Seebeck-Koeffizient und auch der Powerfaktor, der Bi_2Te_3 -Druckschichten dieser Arbeit, hängen hierbei signifikant von den Herstellungsparametern ab.
- So konnten durch minimale Einstellung wie bspw. das Verdoppeln der Standardsintertemperatur innerhalb der SDV-Versuchsreihe, der Seebeck-Koeffizient stark angehoben werden.

Wie sich die konzipierte Herstellungsrouten in dieser Arbeit auf die weiteren TE-Eigenschaften, die Wärmeleitfähigkeit und damit schlussendlich auf die Gütezahl auswirkt, wird im kommenden Abschnitt ausführlich diskutiert.

6.3.3 Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrische Gütezahl

Die Bestimmung der dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahl $zT = (S^2 \cdot \sigma / \kappa) \cdot T$ (vgl. Gleichung 2.61) für die gedruckten TE-Schichten und gepressten TE-Schenkel erfolgt unter Standardbedingungen (mit $T = 293,15 \text{ K}$). Hierfür wird neben den bereits ermittelten thermoelektrischen Transportkoeffizienten, dem Seebeck-Koeffizienten (S) und

der elektrischen Leitfähigkeit (σ), die Wärmeleitfähigkeit (κ) benötigt. Diese wird mit dem bereits beschriebenen Hot-Disk-Verfahren (vgl. Abschnitt 4.6) bei Raumtemperatur (RT) gemessen.

Sb₂Te₃-Prozessierung: Zuerst wird die thermoelektrische Gütezahl zT der Versuchsreihe zur Lösungsmittelmengenvariation (LMV, vgl. Abschnitt 5.2.1) bestimmt und diskutiert. Hierzu wurden Sb₂Te₃-Druckschichten mit einer kontinuierlichen Lösungsmittel-erhöhung im Bereich von 14 Gew.% bis 33 Gew.% und gleichbleibenden Sinterparametern ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / t_{\text{sint}} = 40 \text{ min}$) hergestellt. Die Messergebnisse in Abbildung 6.53 zeigen einen gleichbleibenden Trend sowohl für die Wärmeleitfähigkeit als auch für zT mit steigendem Lösungsmittelgehalt. Die zT -Werte der Proben nehmen mit steigendem Lösungsmittelgehalt deutlich ab. Demnach liegt das Maximum von zT bei 14 Gew.% C₂H₄(OH)₂ ($zT_{\text{LMV14}} = 8,2 \pm 1,8$). Dies kann zum einen mit der hohen elektrischen Leitfähigkeit der TE-Schichten bei 14 Gew.% Lösungsmittel erklärt werden ($\sigma_{\text{LMV14}} = 1111 \text{ S/cm}$, vgl. Abbildung 6.40). Andererseits kann das Vorhandensein von dreidimensionalen Gitterfehlern (Porositäten und Fremdphasen) ebenso als Möglichkeit für diesen Trend in Betracht gezogen werden. So kann die Porositätszunahme der Schichten mit steigendem Lösungsmittelgehalt den zT -Rückgang in dieser Versuchsreihe begünstigen. Denn mit ansteigender Porosität erhöht sich hier die Wärmeleitfähigkeit der Druckschichten ($\kappa_{\text{LMV14}} = 0,05 \text{ W/mK} \rightarrow \kappa_{\text{LMV14}} = 0,10 \text{ W/mK}$). Weiterhin zeigt die Wärmeleitfähigkeit der TE-Schichten auch eine Abhängigkeit von der Fremdphase Sb₂O₃ in Abbildung 6.53. Hierbei kann der steigende Fremdphasengehalt, der sein Maximum mit 3,1 Gew.% bei 14 Gew.% Lösungsmittel erreicht, als Beitrag zur Wärmeleitfähigkeitssenkung gesehen werden. Dies würde wiederum auch die Ergebnisse zur Streuzentrenuntersuchung aus Abschnitt 6.1.5 stützen und die Annahme der Wärmeleitfähigkeit erklären. Insgesamt zeigen die ersten zT -Untersuchungen für Sb₂Te₃ außerordentlich hohe Werte und werden abschließend in diesem Abschnitt mit aktuellen Drucktechniken verglichen.

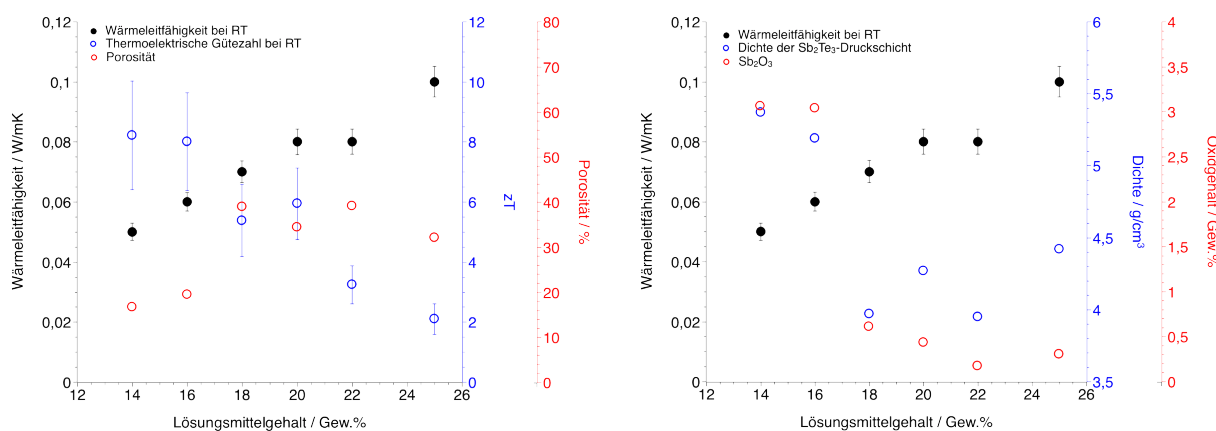


Abbildung 6.53: Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Sb₂Te₃-Druckschichten der LMV-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgehalt. Rechts: Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Oxidgehalt der Sb₂Te₃-Druckschichten bei RT in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgehalt.

Folgend werden die Messergebnisse der Wärmeleitfähigkeit sowie thermoelektrischen Gütezahl innerhalb der Versuchsreihe zur stufenweisen Anpassung der Mahldauer (MDV) diskutiert (vgl. Abbildung 6.47). Zur Herstellung der TE-Schichten innerhalb der MDV-Versuchsreihe wurde die Standardrezeptur LMV-SB2TE3-EG-22 verwendet und nur die Mahldauer stufenweise von 60 min auf 1920 min erhöht (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die Sinterparameter ($T_{\text{sint}} = 465\text{ °C}$ / $t_{\text{sint}} = 40\text{ min}$) blieben in der MDV-Versuchsreihe konstant.

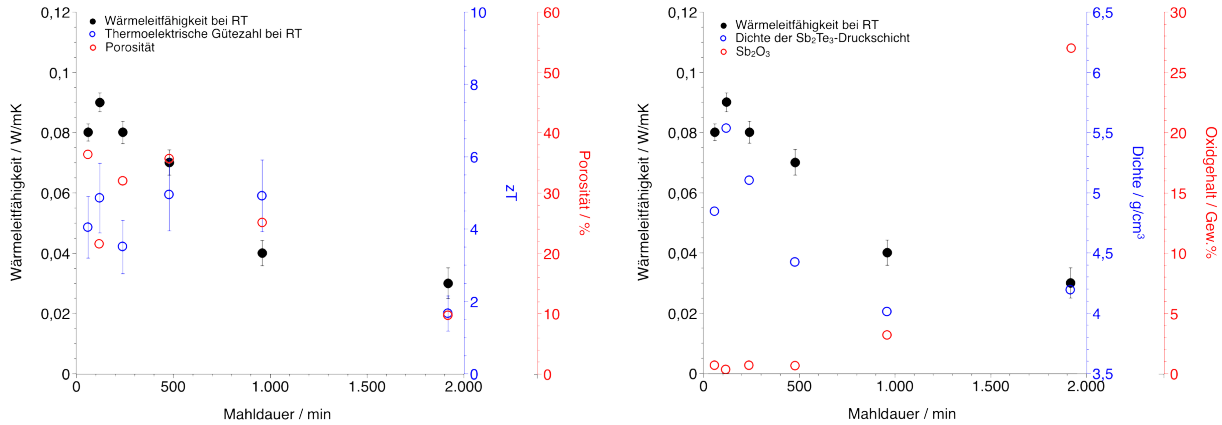


Abbildung 6.54: Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten der MDV-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Oxidgehalt der Sb_2Te_3 -Druckschichten bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Aus Abbildung 6.54 ist eine starke Abhängigkeit der thermoelektrischen Gütezahl von der jeweiligen Mahldauer zu erkennen. Durch die zunehmende Mahldauer senkt sich κ rapide ab und hat das Minimum mit $0,03\text{ W/mK}$ bei $t_{\text{grind}} = 1920\text{ min}$. Dieser Wärmeleitfähigkeitsrückgang hat an dieser Stelle jedoch keine positiven Auswirkungen auf zT. Hier wird vielmehr deutlich, dass sich unterhalb der Porositätsgrenze von 15% eine zT-Absenkung abzeichnet. Außerdem kann der zT-Rückgang mit der sinkenden elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der MDV-Versuchsreihe einhergehen ($\sigma_{\text{MDV}60} = 1242\text{ S/cm} \rightarrow \sigma_{\text{MDV}1920} = 132\text{ S/cm}$). Mit zunehmender Mahldauer kann, strukturell betrachtet, hierfür einerseits der (stark) ansteigende Oxidgehalt (vgl. Abschnitt 6.1.3) und andererseits die schwindende Dichte ($\rho_{\text{Edukt}} = 6,5\text{ g/cm}^3 \rightarrow \rho_{\text{MDV}1920} = 4,2\text{ g/cm}^3$) der TE-Schichten verantwortlich gemacht werden. Dadurch liegen die höheren Powerfaktoren der Proben auch bei deutlich niedrigeren Mahldauern und begünstigen so den Zuwachs der thermoelektrischen Gütezahl (vgl. Abbildung 6.47).

Nun werden im direkten Vergleich die Erkenntnisse aus der MDV-Versuchsreihe mit den Messwerten der kryogenen Prozessierung (KRYO) diskutiert. Aus der Gegenüberstellung von Abbildung 6.47 und 6.48 zeigt sich, dass bereits nach kurzer kryogener Prozessierungsdauer (bei $T = -196\text{ °C}$) nochmals höhere zT-Werte erreicht werden. Basierend auf den voran gemachten Untersuchungen zum Powerfaktor (vgl. Abbildung 6.48) kann, aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Schichten (vgl. Abbildung 6.41), ein so starker Anstieg der zT-Werte begründet werden.

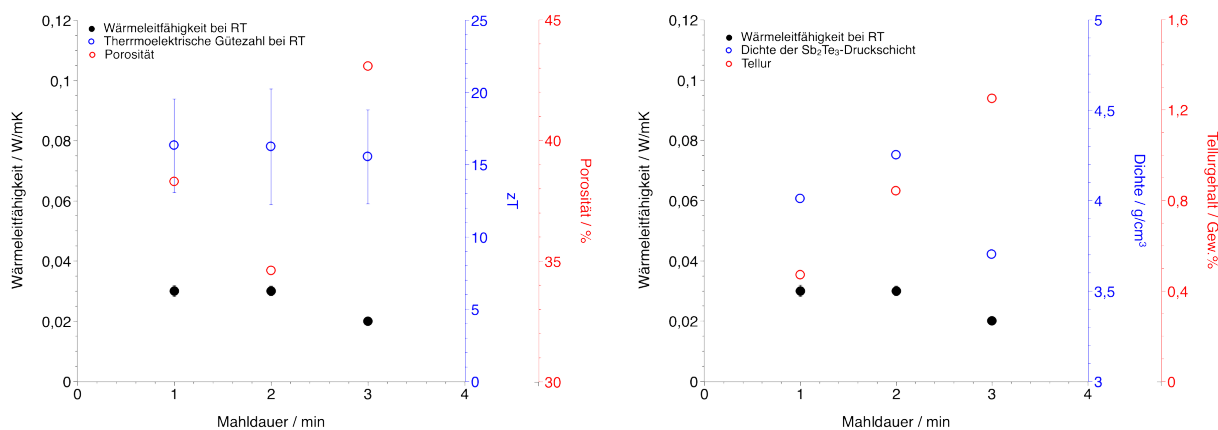


Abbildung 6.55: Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten der KRYO-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Tellurgehalt der Sb_2Te_3 -Druckschichten bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Zudem zeigt sich ein ähnlicher Porositätsbereich zwischen 30 % und 45 % für die TE-Schichten wie in der MDV-Versuchsreihe. Diese dreidimensionalen Gitterfehler können hierbei als maßgeblich für die niedrigen κ -Werte gesehen werden. Das interessante bei der KRYO-Versuchsreihe sind, neben den hohen zT -Werten, der Fremdphasengehalt aus Tellur. So kann im Gegensatz zur MDV-Versuchsreihe, kein Sb_2O_3 als Ursache für die niedrige Wärmeleitfähigkeit in Betracht gezogen werden. Vielmehr besteht die Annahme, dass die entstandenen geringen κ -Werte auf die bereits diskutierten Korn- und Zwillingsgrenzen (vgl. Abschnitt 6.1.5) als zweidimensionalen Gitterfehler innerhalb der Schichten zurückgeführt werden können. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die aufgezeigten Ergebnisse als kritisch zu betrachten sind. Hintergrund hierfür, sind die bereits angeführten Präparationsbedingungen (vgl. Abschnitt 3.1), die für die KRYO-Versuchsreihe keine Wiederholungsversuche zur Verifizierung zugelassen haben.

Folgend wird die Bedeutung der voran aufgeführten Mahlparameter auf die thermoelektrische Materialgüte zT der TE-Schichten mit denen der matrizengepressten TE-Schenkel (TAB) aus Sb_2Te_3 verglichen und diskutiert (vgl. Anhang LXXII). Hierbei ist wie bei den TE-Druckschichten (vgl. Abbildung 6.41) ein starker Rückgang der thermoelektrischen Güte mit steigender Mahldauer zu erkennen. Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass dies auf den steigenden Sb_2O_3 -Gehalt zurück geführt werden kann (vgl. Abschnitt 6.1.3). Außerdem wäre auch die zunehmende Porosität mit ansteigender Mahldauer als Begründung möglich. Hier zeigt sich für die ungesinterten TE-Schenkel eine nahezu lineare Porositäts- und Oxidzunahme. Im Gegensatz dazu ist für zT ein eher exponentieller Rückgang zu verzeichnen. Auch ist eine deutliche Verringerung der Dichte mit zunehmender Mahldauer zu erkennen ($\rho \propto t_{grind}$) und kann als Ursache für den zT -Rückgang gesehen werden. Im Gegensatz zu den TE-Druckschichten weisen die TE-Schenkel um 90 % höhere κ -Werte auf und können auf die Herstellungsrouten zurückgeführt werden. Die zT -Werte der ungesinterten TE-Schenkel sind, im Vergleich zu den gesinterten TE-Druckschichten, teilweise um bis zu einem Faktor von 10^{-5} niedriger. Nach dem Sinter-

schritt verändern sich die zT -Wert und stoßen in einem Bereich von $\times 10^{-3}$ vor. Zudem wurde hier eine nahezu doppelte Wärmeleitfähigkeit ($\kappa_{\text{TAB480}} = 1,6 \text{ W/mK}$) im Bereich $t_{\text{grind}} \leq 480 \text{ min}$ gemessen und wird im reduzierten Oxidgehalt unterhalb dieser Mahldauer vermutet. Diese Annahme erhärtet sich mit den gemessenen κ -Werten ab $t_{\text{grind}} \geq 960 \text{ min}$. Ab diesem Punkt schlägt der Oxidgehalt drastisch um und erfährt eine starke Zunahme mit einem Maximum von 26,2 Gew.%. Dieser Zuwachs des Fremdphasengehalts, könnte zudem die Senkung der κ -Werte um bis zu 80 % in dieser Versuchsreihe bedeuten. Die Ergebnisse für die kryogen prozessierten TE-Schenkel (vgl. Anhang LXXIII) zeigen einen Rückgang der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Mahldauer (gesintert von 1,6 W/mK auf 1,4 W/mK) und damit ein ähnliches Verhalten wie die TE-Schenkel ohne kryogenen Präparationsschritt.

Folgend wird die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrischen Güte von den stufenweisen veränderten Sinterbedingungen (STV und SDV, vgl. Abschnitt 5.4.1) der Sb_2Te_3 -Druckschichten diskutiert. Hierbei wurde für die STV-Versuchsreihe die Sintertertemperatur kontinuierlich bis auf 620 °C angehoben und für die SDV-Versuchsreihe die Sinterdauer stufenweise bis auf 640 min erhöht. Alle weiteren Herstellungsparameter wurden konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.56 und 6.57 dargestellt.

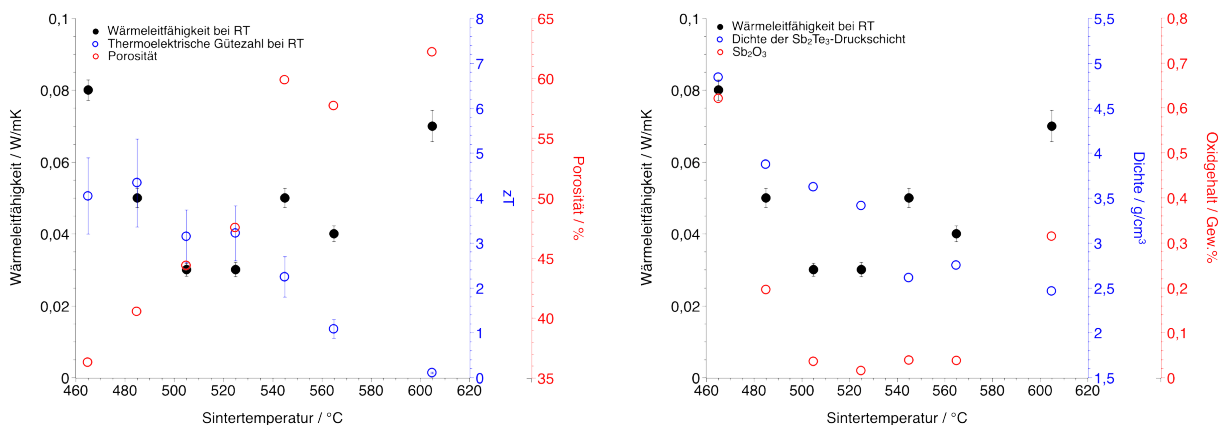


Abbildung 6.56: Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten der STV-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Oxidgehalt der Sb_2Te_3 -Druckschichten bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Die Ergebnisse in Abbildung 6.56 der STV-Versuchsreihe zeigen eine Abhängigkeit der Porosität von der steigenden Sintertertemperatur. Ein ähnliches Verhalten war bereits bei den Versuchen zur Mahldauervariation (MDV) zu sehen. Mit ansteigender Sinterdauer nimmt zT deutlich ab und kann mit der gleichzeitig ansteigenden Porosität erklärt werden. Eine direkte Abhängigkeit von κ mit der Sintertertemperatur und damit Beeinflussung von zT ist nicht gegeben. Die höchste Wärmeleitfähigkeit $\kappa_{\text{STV465}} = 0,08 \text{ W/mK}$ ist bei der niedrigsten Sintertertemperatur (465 °C) und Porosität (36 %) der STV-Versuchsreihe. Jedoch ist für die gleiche Sintertertemperatur auch der zweitgrößte zT -Wert gemessen. Eine deutlichere Abhängigkeit für zT kann bei der Dichteänderung gesehen werden. Beide Materialeigenschaften nehmen nahezu linear mit ansteigender Sintertertemperatur ab.

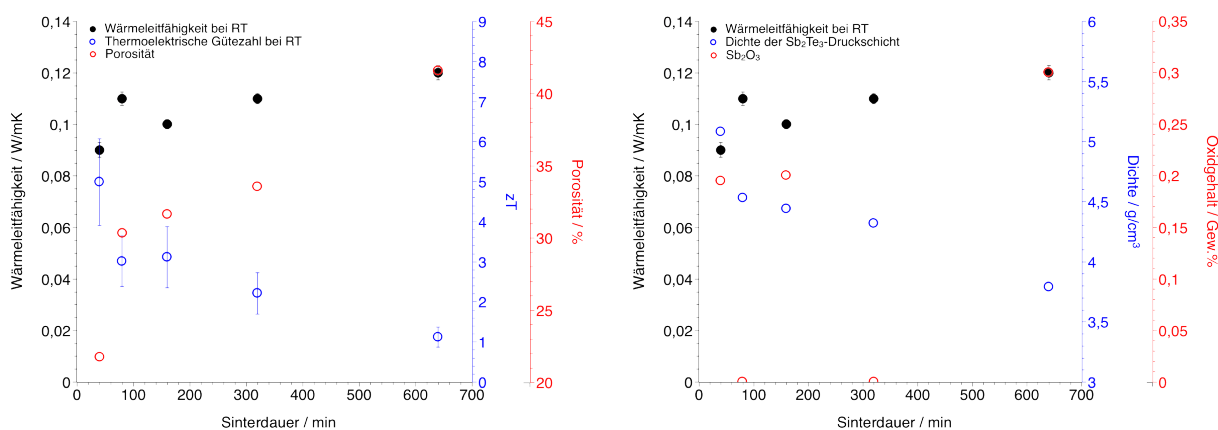


Abbildung 6.57: Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Sb₂Te₃-Druckschichten der SDV-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. Rechts: Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Oxidgehalt der Sb₂Te₃-Druckschichten bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Das Maximum von zT liegt demnach zu Beginn der STV-Versuchsreihe und entsprechend niedrigeren Sintertemperaturen ($zT_{\text{max}} = 4,33$ bei $T_{\text{sint}} = 485^\circ\text{C}$). Die Ergebnisse der SDV-Versuchsreihe zeigen ebenso einen Rückgang von zT mit ansteigender Porosität (vgl. Abbildung 6.57). Gleichmaßen kann auch die ansteigende Wärmeleitfähigkeit mit dem Porositätszuwachs erklärt werden, da hier eine Phononenstreuung begünstigt werden kann. Die strukturelle Veränderung und Entstehung von Fremdphasen ist sehr gering (< 1 Gew.%) und eine direkte Beeinflussung von zT und κ wird nicht gesehen. Dafür ist auch in dieser Versuchsreihe ein Rückgang der Dichte zu verifizieren. Diese nimmt hier mit zunehmender Sinterdauer ab und lässt hier einen direkte Abhängigkeit hinsichtlich zT annehmen. Das Maximum der thermoelektrischen Güte liegt in der SDV-Versuchsreihe bei einer Sinterdauer von 40 min ($zT_{\text{SDV40}} = 5$).

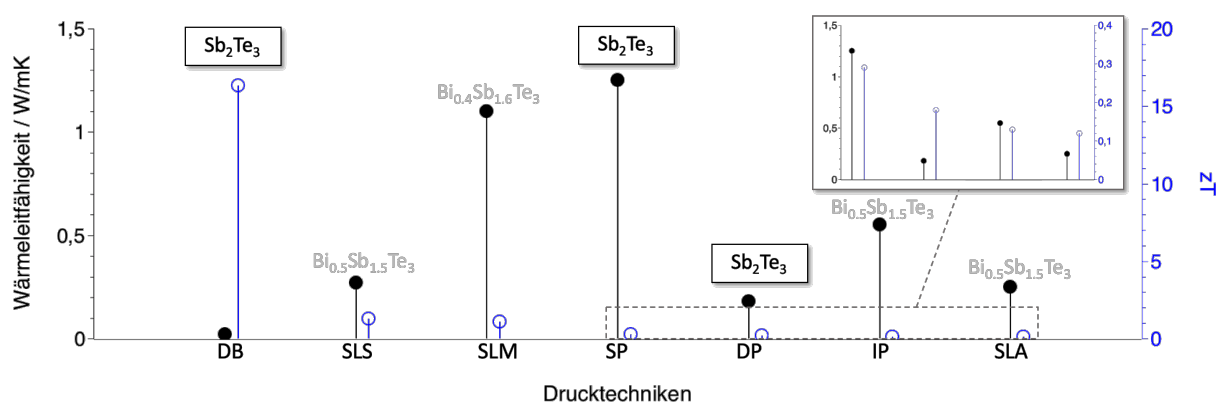


Abbildung 6.58: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten und thermoelektrischen Gütezahlen (zT) unterschiedlicher Prozesstechniken für Sb₂Te₃ und BST (Bi_xSb_xTe_x) bei Raumtemperatur (**Inlet:** Bereichsvergrößerung).

In Abbildung 6.58 werden abschließend die niedrigste gemessene Wärmeleitfähigkeit ($\kappa_{\text{KRYO4}} = 0,02 \text{ W/mK}$) und höchste bestimmte thermoelektrische Gütezahl ($zT_{\text{KRYO2}} = 16,23$) bei Raumtemperatur dieser Arbeit (DB \rightarrow doctor blading), mit de-

nen von alternativen (additiven) Drucktechniken verglichen Für einen umfassenderen Überblick, werden neben den bereits in Abschnitt 3.2 aufgeführten Varianten (SP → screen printing, IP → inkjet printing, SLA → stereolithography und DP → dispenser printing) an dieser Stelle κ - und zT -Werte für das selective laser melting (SLM)^[460] und selective laser sintering (SLS)^[461] mit aufgenommen (vgl. Abbildung 6.58). In Abbildung 6.58 ist ein enormer Unterschied für die Messwerte des *doctor bladings* zu den vergleichenden Drucktechniken zu sehen. Es zeigt sich eine drastische Abgrenzung für die thermoelektrische Gütezahl und auch Wärmeleitfähigkeit. Diese Ergebnisse zeigen einen deutlich positiven Einfluss, der in dieser Arbeit entwickelten Prozessroute zur Herstellung von Sb_2Te_3 -Druckschichten auf Basis des *doctor bladings*. Zusammenfassend kann damit für die Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrische Gütezahl der gedruckten Sb_2Te_3 -Schichten und TE-Schenkel dieser Arbeit folgendes festgehalten werden:

- Ein Zusammenhang jedes untersuchten Herstellungsparameters innerhalb der konzipierten Prozessroute kann nicht ausgeschlossen werden.
- Die deutlichsten Abhängigkeiten sind für die Lösungsmittelmenge (LMV), die der Dichte (MDV) und Prozesstemperatur (KRYO) hervorgegangen.
- Hierbei wird die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit κ durch die aufgezeigten Streuzentren aus Abschnitt 6.1.5 untermauert.
- Es zeigt sich ein hoher Zusammenhang zwischen Fremdphasengehalt (Sb_2O_3 und Te) gleichermaßen in den Druckschichten als auch in den TE-Schenkeln (vgl. Anhang LXXII) auch für die thermoelektrische Materialgüte zT .

Bi_2Te_3 -Prozessierung: Folgend wird diskutiert, ob die Übertragung der konzipierten Prozessroute zur Druckschichtenherstellung auf das Material Bi_2Te_3 ebenso einen positiven Einfluss nimmt. Hierzu wird die niedrigste Wärmeleitfähigkeit ($\kappa = 0,04 \text{ W/mK}$) und größte thermoelektrische Güte ($zT = 1,86$) der vorangegangenen Untersuchungen für Bi_2Te_3 mit Werten aus der Literatur von alternativen (additiven) Druckverfahren verglichen. Für eine ganzheitliche Gegenüberstellung werden zu den in Abschnitt 3.2 erläuterten Varianten (screen printing → SP, inkjet printing → IP, stereolithography → SLA, dispenser printing → DP), durch das selective laser melting → SLM^[460] und dem selective laser sintering → SLS^[461] ergänzt.

Der direkte Vergleich zeigt einen positiven Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit der in dieser Arbeit hergestellten Bi_2Te_3 -Druckschichten. Darüber hinaus konnte eine deutliche Steigerung für die thermoelektrische Güte zT der Druckschichten gezeigt werden und liegt mit einem über 30 % höheren zT deutlich über den Vergleichswerten aus der Literatur. Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die in dieser Arbeit konzipierte Prozessroute, auf Basis des *doctor bladings*, sowohl für Druckschichten aus Sb_2Te_3 als auch aus Bi_2Te_3 einen insgesamt positiven Einfluss auf die thermoelektrischen Transportkoeffizienten nimmt.

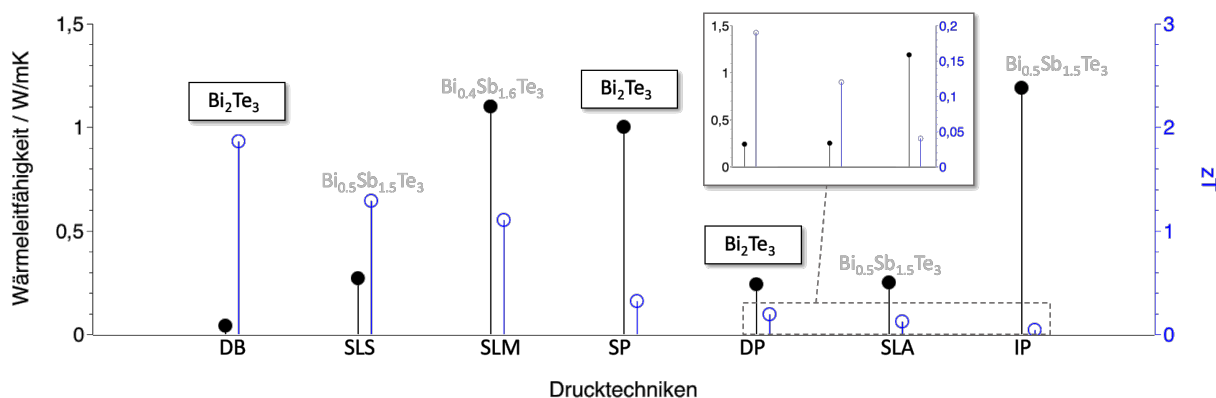


Abbildung 6.59: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten und thermoelektrischen Gütezahlen (zT) unterschiedlicher Prozesstechniken für Bi_2Te_3 und BST ($\text{Bi}_x\text{Sb}_x\text{Te}_x$) bei Raumtemperatur (**Inlet:** Bereichsvergrößerung).

Speziell zeigt sich eine drastische Absenkung der Wärmeleitfähigkeit κ und damit deutliche Verbesserung der thermoelektrischen Güte zT aufgrund gezielter Parametereinstellungen innerhalb der Herstellungsrouten. Wie sich die ermittelten Materialkennwerte aus diesem Abschnitt auf die mögliche Ausgangsleistung eines thermoelektrischen Generators auswirkt, wird im folgenden letzten Abschnitt des Ergebnisteils diskutiert.

6.3.4 Ausgangsleistung TE-Unicouple

Aufbauend auf den vorangegangenen Erkenntnissen und gewonnenen thermoelektrischen Messwerten, soll nun die theoretisch bestimmbare maximale Ausgangsleistung (P_{\max}) eines TE-Unicouples aus den hergestellten Schichten (TC_{db}) diskutiert werden. Hierzu wurde basierend auf dem Modell von Lee^[46] die maximale Ausgangsleistung (vgl. Gleichung 2.58) für ein TC_{db} in planarer Bauform (vgl. Abbildung 2.16) unter den folgenden Randbedingungen ermittelt.

- Die Realparameter der TE-Schenkel entsprechen den Maximalwerten aus dem Abschnitt 6.3.3:

$$\rightarrow S_p = 87 \mu\text{V/K}, \rho_p = 4,5 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m} \text{ und } \kappa_p = 0,06 \text{ W/mK.}$$

$$\rightarrow S_n = 184 \mu\text{V/K}, \rho_n = 9,6 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m} \text{ und } \kappa_n = 0,06 \text{ W/mK.}$$

- Der Anwendungsbereich entspricht $\Delta T = 20 - 160 \text{ K}$.
- Die Kaltseitentemperatur ist konstant bei $T_c = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Weiterhin gilt zur Bestimmung der maximalen Ausgangsleistung das Widerstandsverhältnis $R_L/R = 1$ (vgl. Abschnitt 2.1.3). Der Widerstand R entspricht hierbei dem gemessenen Schichtwiderstandswert R_s (vgl. Abschnitt 4.7). Zudem wurde für die Berechnungen eine normierte Schenkeldicke von $100 \mu\text{m}$ definiert. Die Ergebnisse in Abbildung 6.60 zeigen mit zunehmendem ΔT eine Steigerung der Leistungsabgabe. Hierbei wird der höchste Wert für $P_{\max} = 468 \mu\text{W}$ bei $\Delta = 160 \text{ K}$ erreicht.

Die Thermospannung für das berechnete TE-Unicouple liegt im Bereich von 3–22 mV und steigt ebenso mit zunehmender Temperaturdifferenz. Die mittlere thermoelektrische Gütezahl $z\bar{T}$ (mit $\bar{T} = (T_c + T_h) / 2$) hat das Minimum von 2,59 bei $\Delta T = 20$ K (vgl. Abbildung 6.60). Hier liegt auch das Minimum für P_{\max} mit $7,3 \mu\text{W}$ und für den maximalen Umwandlungswirkungsgrad $\eta_{\max} = 2\%$. Daraus abgeleitet erreicht das TC_{db} eine Flächenleistungsdichte von $146,3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bei einer Temperaturdifferenz von 20 K.

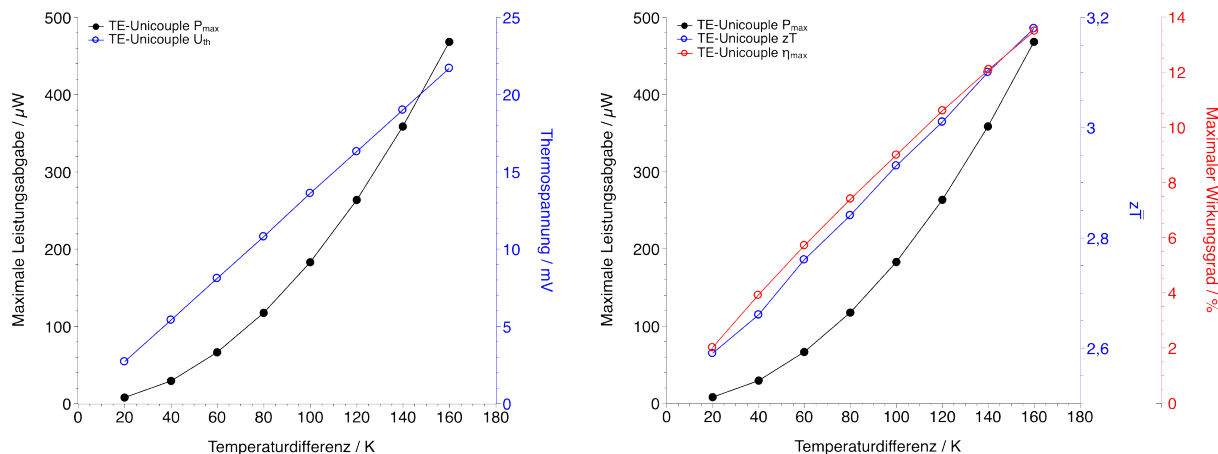


Abbildung 6.60: Links: Maximale Leistungsabgabe und Thermospannung eines TE-Unicouples aus Bi_2Te_3 - und Sb_2Te_3 -Druckschichten in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. Rechts: Maximale Leistungsabgabe, mittlere thermoelektrische Güte und maximaler Wirkungsgrad eines TE-Unicouples aus Bi_2Te_3 - und Sb_2Te_3 -Druckschichten in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz.

Abschließend werden die ermittelten maximalen Leistungsparameter (P_{\max} und $z\bar{T}$; vgl. Abbildung 6.60) für ein TE-Unicouple aus Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 mit Werten aus der Literatur von alternativen (additiven) Druckverfahren verglichen. Folgende Ausgangsleistungen wurden zum Vergleich herangezogen.

- screen printing mit $\text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightarrow P_{\max} = 3 \mu\text{W}$ (für 11 TC_{sp} mit $z\bar{T} = 0,29$)^[226]
- inkjet printing mit PEDOT-Tos $\rightarrow P_{\max} = 128 \text{ nW}$ (für 54 TC_{ip} mit $z\bar{T} = 0,25$)^[462]
- dispenser printing mit $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow P_{\max} = 10,5 \text{ nW}$ (für 50 TC_{dp} mit $z\bar{T} = 0,19$)^[232]

Hierbei wird schnell eine klare Abgrenzung zu den in der Literatur beschriebenen Verfahren deutlich. Neben den niedrigeren erreichten Ausgangsleistungen aus der Literatur sind zudem eine (viel) höhere Anzahl an verwendeten TE-Unicouples anzumerken. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die hier gezeigten theoretischen Bestimmungen für ein TC_{db} gute Voraussetzungen¹ liefern, um thermoelektrische Generatoren auf Basis des *doctor bladings* zu fertigen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Herstellung freitragender Druckschichten aus Chalkogeniden für die Verwendung als thermoelektrische (TE) Schenkel untersucht. Dazu wurden zwei Ansätze verfolgt. Zielstellung (i) war die Entwicklung einer vereinfachten (automatisierbaren) Herstellungsrouten von TE-Druckschichten durch Kombination der Perlmühlensprozessierung, der Filmapplikation basierend auf dem *doctor blading* und der Postprozessierung durch ein thermisches Sintern. Ziel (ii) war die Verbesserung der thermoelektrischen Transportkoeffizienten (S , ρ und κ) der TE-Druckschichten durch gezielte Parameteranpassung der in (i) entwickelten Prozessabschnitte.

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildeten die Prozessroutenentwicklung und die strukturellen sowie thermoelektrischen Untersuchungen an den hergestellten TE-Druckschichten.^[244] Die hergestellten TE-Druckschichten zeigen folgende deutliche Vorteile gegenüber monolithischen Standardschenkeln in thermoelektrischen Generatoren (TEG):

- höhere Effizienz bei geringerem Materialeinsatz,
- variable Anpassung durch geringere Prozesskomplexität,
- größere Designfreiheit durch kompaktere TEG-Bauhöhen.

Zunächst wurden die Präparationsschritte der Prozessroute (vgl. Abschnitt 3) unter dem Gesichtspunkt der ökonomischen Herstellung und der darauf folgenden Charakterisierung optimiert. Im einzelnen bedeutete dies u.a. die Herstellung von geringen Tintenmengen mit hoher Ausbeute und damit Anpassung der Mahl(-behälter)verhältnisse. Es kamen eine fixierte Mahlkammer aus PP (80 ml) und eine selbst entwickelte Mahlscheibe ($D = 20$ mm, $h = 5$ mm) zum Einsatz. Als geeignete Mahlmedien wurden Al_2O_3 -Mahlperlen mit einer Mohs-Härte von 8,5 ($D = 1 - 1,5$ mm) verwendet. Um die Effizienz des Strukturierungsverfahrens zu steigern^[203] und um die Viskosität für den darauf folgenden Druckprozess einzustellen, wurde ein Nassmahlverfahren mit einem organischen Lösungsmittel ($C_2H_4(OH)_2$) genutzt. Weiterhin wurde für den Druckprozess eine Probenträgerhalterung entwickelt, die eine Applikation mit Probenkantenlänge = 5 cm erlaubte.

Das Ausgangsmaterial der hergestellten p-Schenkel ist Antimontellurid (Sb_2Te_3) und das der n-Schenkel ist Bismuttellurid (Bi_2Te_3). Das jeweilige Material wurde durch umfangreiche Voruntersuchungen auf die Prozesstauglichkeit hin geprüft. Es zeigten sich gu-

te Prozessierungseigenschaften, wie eine Mohs-Härte < 3 sowie die Phasenreinheit für Bi_2Te_3 und nur ein geringer Fremdphasenanteil für Sb_2Te_3 (Tellur = 0,5 Gew.%). Die anvisierte Aufgabekorngröße $d_{90,A} \leq 150 \mu\text{m}$ wurde bei beiden Materialien überschritten ($d_{90,\text{Sb}_2\text{Te}_3} = 198 \mu\text{m}$, $d_{90,\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 1 \text{mm}$), konnte aber durch den Mahlprozess binnen kurzer Zeit auf Mikroebene reduziert werden (vgl. Abschnitt 6.1.2). Weiterhin stellten die thermoelektrischen Messungen der Ausgangsmaterialien die Grundlage für einen späteren Vergleich zu den hergestellten Druckschichten dar.

Für die Bestimmung der (temperaturabhängigen) thermoelektrischen Messwerte wurde speziell für den Seebeck-Koeffizienten ein im eigenen Institut entwickeltes Messgerät verwendet (vgl. Abschnitt 4.8).^[432] An diesem sind Messungen mit einer hohen Reliabilität und Reproduzierbarkeit im Bereich $\Delta T = 20 - 160 \text{K}$ bei einer Kaltenseitentemperatur von 25°C möglich.

Die Prozessierung der Materialien erfolgte nach einem einheitlichen Vorgehen, bei dem die Herstellungsparameter schrittweise angepasst wurden, um den optimalen Prozessbereich zu bestimmen (vgl. Kapitel 5). Die Parameter waren hierbei die Lösungsmittelmenge (LMV), die Mahldauer (MDV), die Mahltemperatur (KRYO; nur Sb_2Te_3) sowie die Sintertemperatur (STV) und -dauer (SDV). Zusätzliche Experimente für Sb_2Te_3 mit anderen Lösungsmitteln und der Zugabe von Bindemittel (vgl. Abschnitt 5.2.1) wurden aufgrund der unzureichend/ gänzlich nicht intakten Schichtproben für die Auswertung in Kapitel 6 nicht herangezogen. Zum Vergleich wurden aus den gereinigten und getrockneten Tintenpulvern der MDV-Versuchsreihe auch matrizengepresste TE-Schenkel hergestellt (TAB).

Die strukturelle Charakterisierung der Sb_2Te_3 -Druckschichten, mit Schichtdicken zwischen $70 - 160 \mu\text{m}$ (vgl. Abschnitt 6.1.4), zeigen eine starke Abhängigkeit der TE-Werte von der zunehmenden Mahldauer und dem dadurch zunehmenden Oxidgehalt bis auf über 25 Gew.% (vgl. Tabelle 6.12). Dieses Verhalten war auch bei der Untersuchung der matrizengepressten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe zu beobachten (vgl. Tabelle 6.4). Die thermoelektrischen Untersuchungen der Sb_2Te_3 -Druckschichten zeigen ein optimales Ergebnis (ohne kryogene Präparation) bei einem Lösungsmittelanteil von 22 Gew.%, einer Mahldauer von 60 min sowie einer Sintertemperatur/ -dauer von 465°C und 40 min. Hier erzielten die Sb_2Te_3 -Druckschichten der nicht händischen Prozessierung, die höchsten thermoelektrischen Gütezahlen $zT = 5 \pm 1$ ($\Delta T = 20 \text{K}$ bei Raumtemperatur). Als Ursache dafür sind der niedrige Schichtwiderstand $R_s < 0,1 \Omega$ und die daraus resultierende hohe elektrische Leitfähigkeit im Bereich von $1480 \pm 126 \text{S/cm}$, in Abhängigkeit von der Schichtdicke, zu sehen. Zudem wurden Wärmeleitfähigkeiten unterhalb $0,1 \text{W/mK}$ gemessen und können auf die lokalisierten Streuzentren innerhalb der Schicht zurückgeführt werden (vgl. Abschnitt 6.1.5). Als Streuzentren wurden auf (Sub-)Mikroebene Korngrenzen, Poren und Kristalle (vgl. Abbildungen 6.17, 6.18, 6.26) sowie auf Nanoebene (Mehrfach-)Zwillinge, Einlagerungen und Dislokationen nachgewiesen (vgl. Abbildungen 6.32).

Die Charakterisierung der Sb_2Te_3 -Druckschichten, die über einen kryogenen Präparationsschritt (Mahlprozess) hergestellt wurden, zeigen einen Anstieg der thermoelektrischen Güte zT auf $16,3 \pm 3,2$ schon nach sehr kurzer Mahldauer. Diese sehr hohen Werte sind mit dem starken Rückgang des Schichtwiderstands auf $0,06 \Omega$ (vgl. Abschnitt 6.3.1) und der Wärmeleitfähigkeit auf $0,03 \text{ W/mK}$ zu erklären (vgl. Abschnitt 6.3.3). Die Werte müssen jedoch als vorläufig betrachtet werden, da keine Versuche zur Reproduzierbarkeit durchgeführt werden konnten (vgl. Abschnitt 5.2.2) um diese Werte zu bestätigen.

Im Vergleich zu Literaturwerten von Materialien, die nach anderen Druckverfahren hergestellt wurden,^[235] zeigen die Sb_2Te_3 -Druckschichten aus der hier vorgelegten Arbeit generell deutlich höhere Leistungswerte.

Aus der Charakterisierung der hergestellten Bi_2Te_3 -Druckschichten, mit Schichtdicken zwischen $95 - 170 \mu\text{m}$ (vgl. Abschnitt 6.1.4), geht ebenso wie für die TE-Schichten aus Antimontellurid eine Steigerung der TE-Güte mit Werten bis auf $1,9 \pm 0,4$ (vgl. Abbildung 6.59) hervor. Diese Werte ergeben sich aus Powerfaktoren im Bereich von $3,5 \mu\text{W/cmK}^2$ (vgl. Anhang LXIV) und Wärmeleitfähigkeiten unter $0,1 \text{ W/mK}$ (vgl. Abbildung 6.59). Generell kann ein Leistungsoptimum für die Bi_2Te_3 -Druckschichten bei einem Lösungsmittelanteil von 14 Gew.%, einer Mahldauer von 60 min sowie einer Sintertemperatur/-dauer von 495°C und 80 min erreicht werden. Zudem zeigt die Röntgendiffraktometrie keine Fremdphasenbildung während der Druckschichtenherstellung. Nur für die TAB-Versuchsreihe von Bi_2Te_3 (matrizengepresste Schenkel) wurde die Bildung einer zusätzlichen Fremdphase $\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ nachgewiesen (vgl. Tabelle 6.5).

Durch die Entwicklung und Optimierung eines neuen Konzeptes zur (automatisierbaren) Herstellung von thermoelektrischen Druckschichten zur Abwärmenutzung für Raumtemperaturanwendungen, konnte diese Arbeit einen Beitrag zur Weiterentwicklung der Prozessierung von TE-Materialien, speziell von Chalkogeniden, leisten. Die Arbeiten basieren auf theoretischen und praktischen Betrachtungen bereits bekannter Drucktechniken wie dem Screenprinting.^[226] Sowohl Druckschichten aus Sb_2Te_3 als auch aus Bi_2Te_3 konnten als flexible Materialien hergestellt werden (vgl. Abschnitt 6.2). Hierbei ließen sich Biegungstiefen bis zu 4 mm im Mittelpunkt der Druckschichten bestimmen. Diese Flexibilität ermöglicht die Ausweitung des Anwendungsbereiches der TE-Materialien und kann je nach Anforderungen und Einsatzbereich für konkave oder konvexe Applikationen genutzt werden.

Die erfolgreiche Entwicklung und Optimierung des Druckkonzeptes resultierte in einer abschließenden modellhaften Berechnung eines TE-Unicouple. Hierbei wurden die hergestellten p- und n-Druckschichten in planarer Bauweise (vgl. Abbildung 2.16) kombiniert und es konnte eine Leistungssteigerung berechnet werden (vgl. Abschnitt 6.3.4). Die ermittelte Ausgangsleistung des TE-Unicouples liegt hierbei im Vergleich zu aktuellen Drucktechniken (screen printing,^[226] inkjet printing^[462] und dispenser printing^[232]) höher und erreicht

bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ einen Wert von $7,3 \mu\text{W}$. Für die gleiche Temperaturdifferenz bei einer Kaltseitentemperatur von 25°C , liegt der maximale Umwandlungswirkungsgrad bei 2% und die thermoelektrische Güte $z\bar{T}$ erreicht $2,59$.

Die hier vorgelegten Ergebnisse könnten unter Nutzung von Technologien aus der Keramik- und Polymerverarbeitung zur Umsetzung der theoretischen Berechnungen bei der Herstellung eines planaren TEG-Demonstrator genutzt werden. Aus der guten mechanischen Verarbeitbarkeit der hergestellten Druckschichten, lassen sich zudem weitere Anwendungsszenarien ableiten. So könnte durch automatisierte Prozessierung der TE-Schenkelzuschnitte die TEG-Herstellung auch in vertikaler und Mischbauweise realisiert werden (vgl. Abbildung 7.1). Darüber hinaus bieten die geringen Schichtdicken der hergestellten Druckschichten Vorteile für Anwendungen im Bereich von transversalen^[463] und Origami-Technik-basierten TEG.^[464]

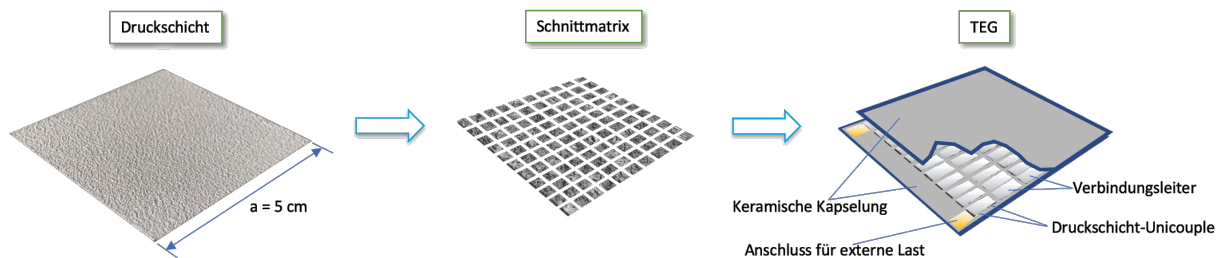


Abbildung 7.1: Schematischer Ablauf zur Druckschichten-TEG-Herstellung durch integrierten automatisierten TE-Schenkelzuschnitt.

Eine weitere Variante der in dieser Arbeit konzipierten Prozessroute durch das Drucken der entwickelten Tinten in konfektionierte Substrate ermöglicht auch eine gezielte Veränderung der TE-Schenkelgeometrie (vgl. Abbildung 7.2). Hier zeigen bereits erste Vorversuche eine gute Prozesszierbarkeit bei guten thermoelektrischen Eigenschaften. Die so erhaltenen Sb_2Te_3 -Druckschichten erreichen in ihrer flachen Rundgeometrie ($r = 2,5 \text{ cm}$ und $d = 695 \mu\text{m}$) ebenso niedrige Schichtwiderstände ($R_s < 0,02 \Omega$) wie die quadratischen Druckschichten auf Basis des *doctor bladings*.

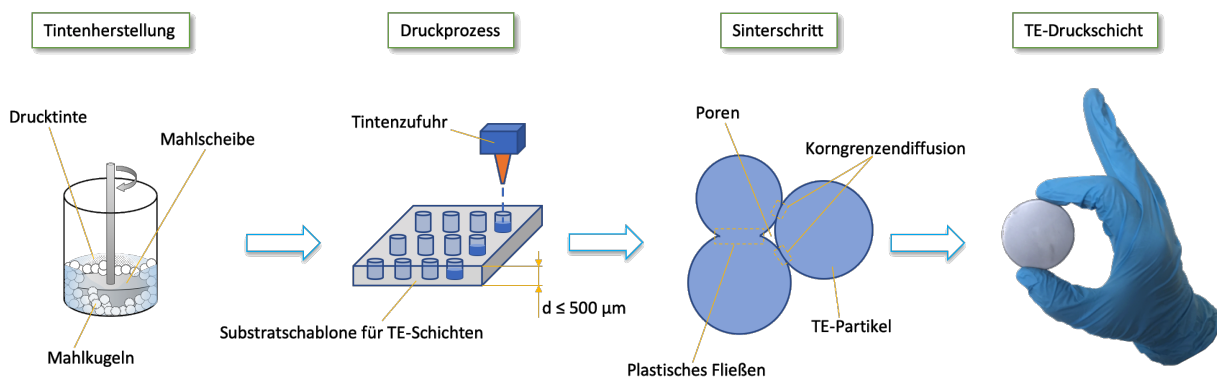


Abbildung 7.2: Schematischer Ablauf für zylindrische TE-Druckschichtenprozessierung und hergestellter Sb_2Te_3 -Druckschicht.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zitationsanalyse des geplanten Forschungsvorhabens.	2
1.2	Schematischer Ablauf der Dissertation.	3
2.1	Seebeck-Effekt in einer Leiterschleife	6
2.2	Peltier-Effekt in einer Leiterschleife	6
2.3	Thomson-Effekt in einer Leiterschleife	7
2.4	Elektronenstrom in einem Leitermaterial	8
2.5	Elektronenbewegung aufgrund unterschiedlicher elektrochemischer Potentiale	9
2.6	Elektronenbewegung aufgrund eines ΔT im n-Typ Halbleiter	10
2.7	Unterschiedliche FD-Verteilungen f_1 und f_2 in einem Halbleiter	11
2.8	Wärmestrom aufgrund eines Elektronenstroms im n-Typ Halbleiter	12
2.9	Erzwungener Temperaturunterschied im n-dotierten 3D-Halbleiter	14
2.10	Fermidifferenz im n-dotierten 3D-Halbleiter	15
2.11	Moden für parabolische Energiebänder	16
2.12	Fermidifferenz für konstante Quasizustände	16
2.13	Bändermodell für verschieden Werkstoffe	17
2.14	Phononenstrom im 3D-Halbleiter	21
2.15	Thermoelektrisches Schenkelpaar mit Transportkoeffizienten	24
2.16	Aufbau verschiedener thermoelektrischer Module als Generatorvariante.	25
2.17	Thermoelektrischer Generator mit fluiddurchströmten Wärmebrücken	27
2.18	Multimission Radioisotope Thermoelectric Generator	27
2.19	Abhängigkeit der Materialgüte zT von der Ladungsträgerkonzentration	29
2.20	Gütezah zT im Verhältnis zur reduzierten Fermi-Energie.	31
2.21	Leistungsfaktor β für unterschiedliche TE-Materialien.	31
2.22	Sb_2Te_3 -Kristallstruktur	32
2.23	Phasendiagramm von Sb_2Te_3	33
2.24	Phasendiagramm von Bi_2Te_3	34
2.25	Materialgüte zT im Technologievergleich	35
2.26	Streumechanismen zur Reduzierung thermischer Leitfähigkeit	37
3.1	Perlmühlenverfahren auf Basis von Prall- und Reibwirkung	41
3.2	Kryogenes Mahlverfahren auf Basis von Prall- und Reibwirkung	42
3.3	Drucktechniken mit Partikelmorphologien- und Powerfaktorenvergleich	43
3.4	Schematische Darstellung der doctor blading Drucktechnik	45

3.5	Tintenherstellung durch Dissolverprozessierung	45
3.6	Prozesse während des Festphasensinterns	47
3.7	Schematischer Aufbau des verwendeten Rohrofens mit Komponenten. . . .	48
3.8	Matrizenpressen getrockneter Tinte	49
4.1	Laserbeugungsschema zur Partikelgrößenmessung	51
4.2	Fraunhofer-Beugung für sphärische Partikel	52
4.3	Schema des Couette-Systems	53
4.4	Messprinzip des Wirbelstromverfahrens.	55
4.5	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.	57
4.6	Schematischer Aufbau eines Transmissionenelektronenmikroskops.	58
4.7	Schematische TEM-Abbildungsmodifikationen	59
4.8	Schematische Darstellung der Elektronenbeugung beim TEM.	60
4.9	Schematische Darstellung der charakteristischen Röntgenstrahlung.	61
4.10	Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen.	62
4.11	Schematischer Aufbau eines θ - θ -Goniometer.	63
4.12	Bragg-Brentano-Geometrie mit qualitativer Phasenanalyse.	64
4.13	Differenzkurven bei der Rietveld-Methode.	65
4.14	Schematische Darstellung de EDX-Verfahrens.	66
4.15	chematischer Ablauf der μ -CT-Messung.	67
4.16	Schematische Darstellung des Messaufbaus der Hot-Disk Methode.	69
4.17	Schematische Darstellung des Messaufbaus der 4-Punkt-Methode.	71
4.18	Seebeck-Koeffizienten-Messapparatur.	73
4.19	Steuerung der Seebeck-Koeffizienten-Messapparatur.	73
4.20	B3B-Messaufbau mit Ansys-Simulation.	75
5.1	Versuchsplanung des Herstellungsprozesses.	77
5.2	Herstellungsrouten für thermoelektrische Druckschichten.	78
5.3	Hergestellte Sb_2Te_3 -Druckschichten.	81
5.4	Gesinterte Sb_2Te_3 -Proben mit DETA-Variante.	81
5.5	Gesinterte freitragende Sb_2Te_3 -Druckschichten unterschiedlicher Mahldauer.	82
5.6	Kryogene Mahlprozessierung zur Herstellung von Druckschichten.	83
5.7	Druckschichten auf Basis von Carubin.	84
5.8	Gesinterte und freitragende Bi_2Te_3 -Druckschicht.	86
5.9	Filmziehrahmen und Führungsschiene zum doctor blading.	87
5.10	Druckschichten der Filmziehhöhenvariation des doctor bladings.	88
5.11	Kornwachstum auf Sb_2Te_3 -Druckschichten.	90
5.12	Matrizenpresswerkzeug abgetrennter Tintenpulver.	92
5.13	Ungesinterte Presslinge aus Sb_2Te_3 -Tintenpulver.	93
5.14	Ungesinterte Presslinge aus Bi_2Te_3 -Tintenpulver.	94
5.15	Gesinterte TE-Schenkel aus Bi_2Te_3 -Tintenpulver.	94

6.1	Fließverhaltenverhalten der Sb_2Te_3 -Drucktinten.	96
6.2	Fließverhaltenverhalten der Bi_2Te_3 -Drucktinten.	96
6.3	Partikelgrößenverteilung der Mahldauervariation der Sb_2Te_3 -Drucktinten.	97
6.4	Partikelmorphologie der kurzer Mahldauern der Sb_2Te_3 -Drucktintenpulver.	97
6.5	Partikelmorphologie der langer Mahldauern der Sb_2Te_3 -Drucktintenpulver.	98
6.6	Partikelgrößenverteilung der Mahldauervariation der Bi_2Te_3 -Drucktinten.	98
6.7	Partikelmorphologie der Mahldauervariation der Sb_2Te_3 -Drucktintenpulver.	99
6.8	Partikelgrößenverteilung der Kryovermahlung der Sb_2Te_3 -Pulver.	99
6.9	Partikelmorphologie der kryovermahlenden Sb_2Te_3 -Pulver.	100
6.10	Rietveld-Analyse des Sb_2Te_3 -Ausgangspulvers.	101
6.11	Röntgenographische Analysen der Sb_2Te_3 -Lösungsmittelmengenvariation.	101
6.12	Röntgenographische Analysen der Sb_2Te_3 -Mahldauervariation.	103
6.13	Röntgenographische Analysen der gepressten Sb_2Te_3 -Schenkel.	104
6.14	Rietveld-Analyse des Bi_2Te_3 -Ausgangspulvers.	106
6.15	Röntgenographische Analysen der gepressten Bi_2Te_3 -Schenkel.	107
6.16	Schichtdicken der Sb_2Te_3 -Druckschichten.	109
6.17	REM-Querschnittaufnahmen der Sb_2Te_3 -Druckschichten.	109
6.18	Geometrische Porosität der Sb_2Te_3 -Druckschichten.	110
6.19	μCT -Porositätsanalysen der Sb_2Te_3 -Druckschichten.	110
6.20	Schichtdicken der Bi_2Te_3 -Druckschichten.	111
6.21	Geometrische Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten.	111
6.22	μCT -Porositätsanalysen der Bi_2Te_3 -Druckschichten.	112
6.23	REM-Querschnittaufnahmen der Bi_2Te_3 -Druckschichten.	112
6.24	Mögliche Streuzentren innerhalb der Sb_2Te_3 -Druckschichten.	113
6.25	Oxidkristalle innerhalb der Sb_2Te_3 -Druckschichten.	114
6.26	EDX-Mapping der Sb_2Te_3 -Schichten mit Lösungsmittelmengenvariation.	114
6.27	Oxidkristallbildung innerhalb der Schichtproben mit 960 min Mahldauer.	115
6.28	EDX-Mapping der Sb_2Te_3 -Druckschichten mit 1920 min Mahldauer.	115
6.29	Kristallbildung innerhalb der Schichtproben mit 1920 min Mahldauer.	116
6.30	Oxidkristallbildung innerhalb der Schichtproben mit 1920 min Mahldauer.	116
6.31	TEM-Aufnahmen in Sb_2Te_3 -Druckschichten.	117
6.32	Nanostrukturen innerhalb der Sb_2Te_3 -Druckschichten.	117
6.33	Kristallwachstum des Sb_2Te_3 -TE-Schenkel mit 1920 min Mahldauer.	118
6.34	EDX-Mapping des Sb_2Te_3 -TE-Schenkel mit 1920 min Mahldauer.	119
6.35	Kristallwachstum des Bi_2Te_3 -TE-Schenkel mit 1920 min Mahldauer.	119
6.36	EDX-Mapping des Bi_2Te_3 -TE-Schenkel mit 1920 min Mahldauer.	120
6.37	B3B-Messung an flexiblen Druckschichten.	121
6.38	Biegungstiefe der Sb_2Te_3 -Druckschichten.	121
6.39	Biegungstiefe der Bi_2Te_3 -Druckschichten.	122
6.40	Elektrische Leitfähigkeit der Sb_2Te_3 -Lösungsmittelversuche.	123
6.41	Elektrische Leitfähigkeit der Sb_2Te_3 -Mahldauerversuche.	124

6.42	Elektrische Leitfähigkeit der kryogenen Versuche mit Sb_2Te_3	125
6.43	Elektrische Leitfähigkeiten der Sb_2Te_3 -Sinterparametervariation.	126
6.44	Elektrische Leitfähigkeiten unterschiedlicher Sb_2Te_3 -Prozessierungen.	126
6.45	Elektrische Leitfähigkeiten unterschiedlicher Bi_2Te_3 -Prozessierungen.	127
6.46	Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Lösungsmittelversuche.	129
6.47	Seebeck-Koeffiziente der Sb_2Te_3 -Mahldauerversuche.	129
6.48	Seebeck-Koeffizienten der kryogenen Versuche mit Sb_2Te_3	130
6.49	Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Sintertemperaturvariation.	131
6.50	Seebeck-Koeffizienten der Sb_2Te_3 -Sinterdauervariation.	132
6.51	Seebeck-Koeffizienten unterschiedlicher Sb_2Te_3 -Prozessierungen.	133
6.52	Seebeck-Koeffizienten unterschiedlicher Bi_2Te_3 -Prozessierungen.	134
6.53	Wärmeleitfähigkeiten und zT der Sb_2Te_3 -Lösungsmittelversuche.	135
6.54	Wärmeleitfähigkeiten und zT der Sb_2Te_3 -Mahldauerversuche.	136
6.55	Wärmeleitfähigkeiten und zT der kryogenen Versuche mit Sb_2Te_3	137
6.56	Wärmeleitfähigkeiten und zT der Sb_2Te_3 -Sintertemperaturvariation.	138
6.57	Wärmeleitfähigkeiten und zT der Sb_2Te_3 -Sinterdauervariation.	139
6.58	Wärmeleitfähigkeiten un zT unterschiedlicher Sb_2Te_3 -Prozessierungen.	139
6.59	Wärmeleitfähigkeiten und zT unterschiedlicher Bi_2Te_3 -Prozessierungen.	141
6.60	Leistungsabgabe eines TE-Unicouples aus Bi_2Te_3 - und Sb_2Te_3 -Schichten.	142
7.1	Schematischer Ablauf zur Druckschichten-TEG-Herstellung.	146
7.2	Schematischer Ablauf für zylindrische TE-Druckschichtenherstellung.	146

Tabellenverzeichnis

2.1	Materialeigenschaften der p-Typ Materialien	33
2.2	Materialeigenschaften der n-Typ Materialien	35
3.1	Randbedingungen für den Zerkleinerungsprozess.	40
5.1	Grundeinstellungen der Sb_2Te_3 -Drucktintenherstellung.	80
5.2	Einfluss der Lösungsmittelmengenvariation (LMV) auf die Sb_2Te_3 -Tinte.	80
5.3	Ausgangssinterbedingungen für die Sb_2Te_3 -Drucktinte.	81
5.4	Einfluss der Mahldauervariation (MDV) auf die Sb_2Te_3 -Drucktinte.	82
5.5	Kryogene Prozessierung(KRYO) zur Sb_2Te_3 -Drucktintenherstellung.	83
5.6	Sb_2Te_3 -Drucktintenherstellung unter Bindemittelzugabe (BM).	84
5.7	Ausgangsparameter für die Bi_2Te_3 -Drucktintenherstellung.	85
5.8	Einfluss der Lösungsmittelmengenvariation (LMV) auf die Bi_2Te_3 -Tinte.	86
5.9	Ausgangsparameter für das Sintern der Bi_2Te_3 -Drucktinte.	86
5.10	Einfluss der Mahldauervariation (MDV) auf die Bi_2Te_3 -Drucktinte.	87
5.11	Applikationshöhenvariation (AHV) der Drucktinten.	88
5.12	Sinterbasiswerte für Sb_2Te_3 in chronologischer Abfolge.	89
5.13	Einfluss der Sintertemperaturvariation (STV) auf die Sb_2Te_3 -Schichten.	89
5.14	Einfluss der Sinterdauervariation (SDV) auf die Sb_2Te_3 -Schichten.	90
5.15	Sinterbasiswerte für Bi_2Te_3 in chronologischer Abfolge.	91
5.16	Einfluss der Sintertemperaturvariation (STV) auf die Bi_2Te_3 -Schichten.	91
5.17	Einfluss der Sinterdauervariation (STV) auf die Sb_2Te_3 -Schichten.	92
5.18	Tabletten (TAB) aus getrennten Sb_2Te_3 -Tintenpulvern.	93
5.19	Tabletten (TAB) aus getrennten Bi_2Te_3 -Tintenpulvern.	94
6.1	Phasenzusammensetzung der Sb_2Te_3 -LMV-Versuchsreihe.	102
6.2	Phasenzusammensetzung der Sb_2Te_3 -MDV-Versuchsreihe.	103
6.3	Phasenzusammensetzung der Sb_2Te_3 -KRYO-Versuchsreihe.	104
6.4	Phasenzusammensetzung der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe.	105
6.5	Phasenzusammensetzung der Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe.	108

Literaturverzeichnis

- 1 EUROPEAN COMMISSION, “A policy framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030,” Jan 2014. 1
- 2 K. Bartholomé, J. D. König, H.-F. Pernau, and B. Balke, “Abwärme als Energiequelle: Thermoelektrische Module,” *Physik in unserer Zeit*, vol. 48, no. 2, pp. 89–95, 2017.
- 3 C. Stiewe, D. Ebling, and E. Müller, “Anwendungspotential thermoelektrischer Generatoren zur Abwärmenutzung in stationären Systemen,” *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft*, 2018. 1
- 4 H. Park, D. Lee, G. Park, S. Park, S. Khan, J. Kim, and W. Kim, “Energy harvesting using thermoelectricity for iot (internet of things) and e-skin sensors,” *Journal of Physics: Energy*, vol. 1, no. 4, p. 042001, 2019. 1
- 5 A. Schönecker, B. Kraaijveld, A. van Til, A. Böttger, P. Brinks, M. Huijben, and M. den Heijer, “Cost efficient manufacturing of silicide thermoelectric materials and modules using rgs technique,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, no. 2, pp. 538–547, 2015. 1
- 6 C. Dames, “Cost optimization of thermoelectric materials for power generation: The case for zt at (almost) any cost,” *Scripta Materialia*, vol. 111, pp. 16–22, 2016. 1
- 7 H. Jouhara, N. Khordehghah, S. Almahmoud, B. Delpech, A. Chauhan, and S. A. Tassou, “Waste heat recovery technologies and applications,” *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 6, pp. 268–289, 2018. 1
- 8 B. Groß and H. Manns, “Stromerzeugungstechnologien zur Abwärmenutzung innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende,” *Technologien für die Energiewende Technologiebericht–Band 2*, p. 515. 1
- 9 R. Freer and A. V. Powell, “Realising the potential of thermoelectric technology: a road-map,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 2, pp. 441–463, 2020. 1, 28, 32, 36, 47, 71
- 10 S. Skipidarov, Skipidarov, and McCabe, *Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts*. Springer, 2019. 1
- 11 C. Li, F. Jiang, C. Liu, P. Liu, and J. Xu, “Present and future thermoelectric materials toward wearable energy harvesting,” *Applied Materials Today*, vol. 15, pp. 543–557, 2019. 1
- 12 L.-D. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, M. Zhou, W.-S. Liu, and J. Liu, “Thermoelectric and mechanical properties of nano-sic-dispersed bi₂te₃ fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 455, no. 1-2, pp. 259–264, 2008. 1, 38, 40, 48
- 13 M. G. Kanatzidis, “Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm?,” *Chemistry of materials*, vol. 22, no. 3, pp. 648–659, 2010. 37, 42

- 14 S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, *et al.*, “Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics,” *Science*, vol. 348, no. 6230, pp. 109–114, 2015. 1, 36, 38, 39, 47
- 15 C. Chen, “Citespace ii: Detecting and visualizing emerging trends and transient patterns in scientific literature,” *Journal of the American Society for information Science and Technology*, vol. 57, no. 3, pp. 359–377, 2006. 1
- 16 G. A. Slack, “New materials and performance limits for thermoelectric cooling,” *CRC handbook of thermoelectrics*, pp. 407–440, 1995. 1, 37
- 17 D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC press, 2018. 1, 28, 30, 32, 34, 73, 128
- 18 G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Nature materials*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, 2008. 1, 29, 128
- 19 H. J. Goldsmid *et al.*, *Introduction to thermoelectricity*, vol. 121. Springer. 1, 7, 24, 28, 32, 34
- 20 R. Franz and G. Wiedemann, “On the thermal conductivity of metals,” *Ann. Physik*, vol. 165, pp. 497–531, 1853. 1, 20
- 21 G. Chester and A. Thellung, “The law of wiedemann and franz,” *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, vol. 77, no. 5, p. 1005, 1961. 1
- 22 C. Kittel, *Elementary statistical physics*. Courier Corporation, 2004. 2
- 23 G. Chen, *Nanoscale energy transport and conversion: a parallel treatment of electrons, molecules, phonons, and photons*. Oxford university press, 2005. 2
- 24 O. Brand, G. K. Fedder, C. Hierold, J. G. Korvink, and O. Tabata, *Thermoelectric energy conversion: basic concepts and device applications*. John Wiley & Sons, 2017. 2, 38
- 25 W. Kim, “Strategies for engineering phonon transport in thermoelectrics,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 40, pp. 10336–10348, 2015. 2, 38
- 26 B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, *et al.*, “High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys,” *Science*, vol. 320, no. 5876, pp. 634–638, 2008. 2, 35, 40
- 27 G. Chen and A. Shakouri, “Heat transfer in nanostructures for solid-state energy conversion,” *J. Heat Transfer*, vol. 124, no. 2, pp. 242–252, 2002. 2
- 28 B. Wölfing, C. Kloc, J. Teubner, and E. Bucher, “High performance thermoelectric thin film with an extremely low thermal conductivity,” *Physical review letters*, vol. 86, no. 19, p. 4350, 2001. 2, 38
- 29 J. Ravichandran, A. K. Yadav, R. Cheaito, P. B. Rossen, A. Soukiassian, S. Suresha, J. C. Duda, B. M. Foley, C.-H. Lee, Y. Zhu, *et al.*, “Crossover from incoherent to coherent phonon scattering in epitaxial oxide superlattices,” *Nature materials*, vol. 13, no. 2, pp. 168–172, 2014. 2, 38
- 30 A. Levander, T. Tong, K. Yu, J. Suh, D. Fu, R. Zhang, H. Lu, W. Schaff, O. Dubon, W. Walukiewicz, *et al.*, “Effects of point defects on thermal and thermoelectric properties of inn,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 1, p. 012108, 2011. 2, 38, 40

- 31 Q. Qiu, Y. Liu, K. Xia, T. Fang, J. Yu, X. Zhao, and T. Zhu, "Grain boundary scattering of charge transport in n-type (hf, zr) cosb half-heusler thermoelectric materials," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, no. 11, p. 1803447, 2019. 2, 37, 38, 40
- 32 M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. 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. 2
- 33 Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren, "Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks," *Nano Letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2580–2584, 2008. 2, 40
- 34 A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires," *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 163–167, 2008. 2, 39
- 35 T. Harman, P. Taylor, M. Walsh, and B. LaForge, "Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices," *science*, vol. 297, no. 5590, pp. 2229–2232, 2002. 2
- 36 J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, and Q. Wang, "Thermoelectric properties of p-type (bi₂te₃) x (sb₂te₃) 1- x crystals prepared via zone melting," *Journal of crystal growth*, vol. 277, no. 1-4, pp. 258–263, 2005. 2, 35
- 37 S. Jo, S. H. Park, H. W. Ban, D. H. Gu, B.-S. Kim, J. H. Son, H.-K. Hong, Z. Lee, H.-S. Han, W. Jo, *et al.*, "Simultaneous improvement in electrical and thermal properties of interface-engineered bisbte nanostructured thermoelectric materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 689, pp. 899–907, 2016. 39
- 38 J. S. Son, M. K. Choi, M.-K. Han, K. Park, J.-Y. Kim, S. J. Lim, M. Oh, Y. Kuk, C. Park, S.-J. Kim, *et al.*, "n-type nanostructured thermoelectric materials prepared from chemically synthesized ultrathin bi₂te₃ nanoplates," *Nano letters*, vol. 12, no. 2, pp. 640–647, 2012.
- 39 J. Li, Q. Tan, J.-F. Li, D.-W. Liu, F. Li, Z.-Y. Li, M. Zou, and K. Wang, "Bisbte-based nanocomposites with high zt: the effect of sic nanodispersion on thermoelectric properties," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 35, pp. 4317–4323, 2013. 2, 39
- 40 S. J. Kim, H. Choi, Y. Kim, J. H. We, J. S. Shin, H. E. Lee, M.-W. Oh, K. J. Lee, and B. J. Cho, "Post ionized defect engineering of the screen-printed bi₂te_{2.7}se_{0.3} thick film for high performance flexible thermoelectric generator," *Nano Energy*, vol. 31, pp. 258–263, 2017. 3, 43
- 41 K. Wu, Y. Yan, J. Zhang, Y. Mao, H. Xie, J. Yang, Q. Zhang, C. Uher, and X. Tang, "Preparation of n-type bi₂te₃ thermoelectric materials by non-contact dispenser printing combined with selective laser melting," *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 11, no. 6, p. 1700067, 2017. 3, 51
- 42 M. Gao, L. Li, and Y. Song, "Inkjet printing wearable electronic devices," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 12, pp. 2971–2993, 2017. 3, 43
- 43 F. K. Shaikh and S. Zeadally, "Energy harvesting in wireless sensor networks: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 1041–1054, 2016. 3
- 44 Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, and P. S. Casey, "Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 6, pp. 820–841, 2012. 3

- 45 E. J. Bae, Y. H. Kang, K.-S. Jang, and S. Y. Cho, “Enhancement of thermoelectric properties of pedot: Pss and tellurium-pedot: Pss hybrid composites by simple chemical treatment,” *Scientific reports*, vol. 6, p. 18805, 2016. 3
- 46 H. Lee, *Thermoelectrics: Design and Materials*. John Wiley Sons, Ltd, 2016. 5, 6, 7, 25, 27, 30, 31, 141
- 47 P. Wellmann, *Materialien der Elektronik und Energietechnik*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017. 6, 26
- 48 H. R. Nettleton, “On the measurement of the thomson effect in wires,” *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 29, no. 1, p. 59, 1916. 7
- 49 Y. Amagai and H. Fujiki, “Measurement of the thomson heat distribution in a thin-wire metal,” in *29th Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM 2014)*, pp. 52–53, IEEE, 2014. 7
- 50 W. Thomson, “I. account of researches in thermo-electricity,” *Proceedings of the Royal Society of London*, no. 7, pp. 49–58, 1856. 8
- 51 K. Behnia, *Fundamentals of thermoelectricity*. OUP Oxford, 2015. 8
- 52 L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes. i.,” *Physical review*, vol. 37, no. 4, p. 405, 1931. 8
- 53 S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997. 8, 17
- 54 G. Mahan and J. Sofo, “The best thermoelectric,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 93, no. 15, pp. 7436–7439, 1996. 8, 14
- 55 R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine*, 1960. 9
- 56 G. Czycholl, “Gitterschwingungen (phononen),” in *Theoretische Festkörperphysik Band 1*, pp. 41–100, Springer, 2016. 10
- 57 P. Atkins and J. d. Paula, “Physical chemistry,” 2018. 10
- 58 C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. De Gruyter, 2002. 10
- 59 K. Bressler, *Elektrotechnik und Elektronik für Maschinenbauer*. Springer-Verlag, 2018. 12
- 60 L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor,” *Physical review B*, vol. 47, no. 24, p. 16631, 1993. 13, 37
- 61 C. T. White and T. N. Todorov, “Carbon nanotubes as long ballistic conductors,” *Nature*, vol. 393, no. 6682, pp. 240–242, 1998. 13
- 62 A. Inoue, “The concept of a superconductor of man-made 1d superlattice,” 13
- 63 G.-m. Zhao, “Carbon nanotubes: Ballistic transport or room-temperature superconductivity?,” *arXiv preprint cond-mat/0208201*, 2002. 13
- 64 G.-m. Zhao, “Is room temperature superconductivity in carbon nanotubes too wonderful to believe?,” *arXiv preprint cond-mat/0307770*, 2003. 13

- 65 A. Jeffery, R. E. Elmquist, J. Q. Shields, L. H. Lee, M. E. Cage, S. H. Shields, and R. F. Dziuba, "Determination of the von klitzing constant and the fine-structure constant through a comparison of the quantized hall resistance and the ohm derived from the nist calculable capacitor," *Metrologia*, vol. 35, no. 2, p. 83, 1998. 13
- 66 Y. Kruglyak, "Landauer-datta-lundstrom generalized transport model for nanoelectronics," *Journal of Nanoscience*, vol. 2014, 2014. 14, 22, 23, 37
- 67 K. Guilloy, N. Pauc, A. Gassenq, Y.-M. Niquet, J.-M. Escalante, I. Duchemin, S. Tardif, G. Osvaldo Dias, D. Rouchon, J. Widiez, *et al.*, "Germanium under high tensile stress: nonlinear dependence of direct band gap vs strain," *ACS photonics*, vol. 3, no. 10, pp. 1907–1911, 2016. 17
- 68 R. Kories and H. Schmidt-Walter, *Taschenbuch der Elektrotechnik : Grundlagen und Elektronik* -. Europa Lehrmittel : H. Deutsch, 2013. 17
- 69 H. B. Callen, "The application of onsager's reciprocal relations to thermoelectric, thermomagnetic, and galvanomagnetic effects," *Physical Review*, vol. 73, no. 11, p. 1349, 1948. 20
- 70 P. Jacquod, R. S. Whitney, J. Meair, and M. Büttiker, "Onsager relations in coupled electric, thermoelectric, and spin transport: The tenfold way," *Physical Review B*, vol. 86, no. 15, p. 155118, 2012. 20
- 71 H. B. A. Sommerfeld, "Elektronentheorie der Metalle," *Handbuch der Physik*, vol. 24, no. 2, pp. 333–622, 1933. 20
- 72 G. Mahan and M. Bartkowiak, "Wiedemann–franz law at boundaries," *Applied physics letters*, vol. 74, no. 7, pp. 953–954, 1999. 20
- 73 G. Adam and O. Hittmair, "Das debye-modell," in *Wärmethorie*, pp. 284–288, Springer, 1978. 21
- 74 U. Krey and A. Owen, *Basic theoretical physics*. Springer, 2007. 22
- 75 K. Schwab, E. Henriksen, J. Worlock, and M. L. Roukes, "Measurement of the quantum of thermal conductance," *Nature*, vol. 404, no. 6781, pp. 974–977, 2000. 22
- 76 S. Patidar, "Applications of thermoelectric energy: A review," *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, vol. 6, no. 5, pp. 1992–1996, 2018. 23
- 77 T. Hammel, R. Bennett, W. Otting, and S. Fanale, "Multi-mission radioisotope thermoelectric generator (mmrtg) and performance prediction model," in *7th International Energy Conversion Engineering Conference*, p. 4576, 2009. 23
- 78 M. Karri, E. Thacher, and B. Helenbrook, "Exhaust energy conversion by thermoelectric generator: Two case studies," *Energy Conversion and Management*, vol. 52, no. 3, pp. 1596–1611, 2011. 23
- 79 J. Henderson, "Analysis of a heat exchanger-thermoelectric generator system," tech. rep., Solar Energy Research Inst., Golden, CO (USA), 1979. 23
- 80 D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Raton, Fla. [u.a.]: CRC/Taylor Francis, 2006. 23

- 81 D. Champier, “Thermoelectric generators: A review of applications,” *Energy Conversion and Management*, vol. 140, pp. 167–181, 2017. 23
- 82 D. Kraemer, B. Poudel, H.-P. Feng, J. C. Caylor, B. Yu, X. Yan, Y. Ma, X. Wang, D. Wang, A. Muto, *et al.*, “High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration,” *Nature materials*, vol. 10, no. 7, pp. 532–538, 2011. 23
- 83 D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press, 2018. 24, 29
- 84 D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC, 1995. 24, 33, 35
- 85 G. Nolas, J. Sharp, and H. Goldsmid, “Thermoelectrics, 2001.”
- 86 H. S. Lee, *Thermal design: heat sinks, thermoelectrics, heat pipes, compact heat exchangers, and solar cells*. John Wiley & Sons, 2010. 24, 30
- 87 N. Jaziri, A. Boughamoura, J. Müller, B. Mezghani, F. Tounsi, and M. Ismail, “A comprehensive review of thermoelectric generators: Technologies and common applications,” *Energy Reports*, 2019. 25, 43
- 88 F. Yildiz and K. L. Coogler, “Low power energy harvesting with a thermoelectric generator through an air conditioning condenser,” *Journal of Engineering Technology; Washington*, vol. 34, no. 1, pp. 8–16, 2017. 25
- 89 B. Lorenzi and G. Chen, “Theoretical efficiency of hybrid solar thermoelectric-photovoltaic generators,” *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 2, p. 024501, 2018. 25
- 90 R. Y. Nuwayhid, A. Shihadeh, and N. Ghaddar, “Development and testing of a domestic woodstove thermoelectric generator with natural convection cooling,” *Energy conversion and management*, vol. 46, no. 9-10, pp. 1631–1643, 2005. 26
- 91 W. He, G. Zhang, X. Zhang, J. Ji, G. Li, and X. Zhao, “Recent development and application of thermoelectric generator and cooler,” *Applied Energy*, vol. 143, pp. 1–25, 2015. 26
- 92 X. Niu, J. Yu, and S. Wang, “Experimental study on low-temperature waste heat thermoelectric generator,” *Journal of Power Sources*, vol. 188, no. 2, pp. 621–626, 2009. 26
- 93 M. Olsen, E. Warren, P. Parilla, E. Toberer, C. Kennedy, G. Snyder, S. Firdosy, B. Nesmith, A. Zakutayev, A. Goodrich, *et al.*, “A high-temperature, high-efficiency solar thermoelectric generator prototype,” *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1460–1469, 2014. 26
- 94 K. Karthick, G. C. Joy, S. Suresh, and R. Dhanuskodi, “Impact of thermal interface materials for thermoelectric generator systems,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, no. 10, pp. 5763–5772, 2018. 26
- 95 S. LeBlanc, “Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 1, pp. 26–35, 2014. 26, 43
- 96 G. S. Wiant, M. S. Ward, I. Stark, J. R. Teeter, G. D. Ahsehn, R. J. Hofmeister, and M. J. Hauck, “Wearable thermoelectric generator assembly and method of manufacturing same,” Nov. 6 2014. US Patent App. 14/267,802. 27
- 97 A. Heghmanns, R. Schimke, M. Beitelschmidt, and K. Geradts, “Thermoelectric generator systems for waste heat usage in die-sel electric vehicles,” 27

- 98 M. Boonyasri, J. Jamradloedluk, C. Lertsatitthanakorn, A. Therdyothin, and S. Soponronarit, "Increasing the efficiency of a thermoelectric generator using an evaporative cooling system," *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, no. 5, pp. 3043–3048, 2017. 27
- 99 L. Jones, V. Moreno, and R. Zimmerman, "The fl multi-mission radioisotope thermoelectric generator (mmrtg): A power subsystem enabler for the mars science laboratory (msl) mission," 2013. 27
- 100 E. Lakdawalla, *The design and engineering of Curiosity: how the Mars Rover performs its job*. Springer, 2018. 27, 28
- 101 D. Woerner, "The mars science laboratory's mmrtg: a missions perspective," 2012. 27
- 102 R. L. Cataldo and G. L. Bennett, "Us space radioisotope power systems and applications: past, present and future," *Radioisotopes-Applications in Physical Sciences*, 2011. 27
- 103 S. M. Kauzlarich, A. Powell, R. Freer, D. Paul, A. Cuenat, G. Min, R. Stobart, K. Simpson, A. Naylor, and L. Peter, *Thermoelectric Materials and Devices*. Royal Society of Chemistry, 2016. 28
- 104 S. Hébert, D. Berthebaud, R. Daou, Y. Bréard, D. Pelloquin, E. Guilmeau, F. Gascoin, O. Lebedev, and A. Maignan, "Searching for new thermoelectric materials: some examples among oxides, sulfides and selenides," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, no. 1, p. 013001, 2015. 28
- 105 H. Kleinke, "New bulk materials for thermoelectric power generation: clathrates and complex antimonides," *Chemistry of materials*, vol. 22, no. 3, pp. 604–611, 2010. 28
- 106 M. Rull-Bravo, A. Moure, J. Fernandez, and M. Martín-González, "Skutterudites as thermoelectric materials: revisited," *Rsc Advances*, vol. 5, no. 52, pp. 41653–41667, 2015. 28
- 107 J.-W. G. Bos and R. A. Downie, "Half-Heusler thermoelectrics: a complex class of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 43, p. 433201, 2014. 28
- 108 A. Nozariasbmarz, A. Agarwal, Z. A. Coutant, M. J. Hall, J. Liu, R. Liu, A. Malhotra, P. Norouzzadeh, M. C. Oeztuerk, V. P. Ramesh, *et al.*, "Thermoelectric silicides: a review," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 5S1, p. 05DA04, 2017. 28
- 109 J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, "New and old concepts in thermoelectric materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 46, pp. 8616–8639, 2009. 28
- 110 G. Mahan, "Figure of merit for thermoelectrics," *Journal of Applied Physics*, vol. 65, no. 4, pp. 1578–1583, 1989. 28
- 111 F. Ioffe, "Semiconductor thermoelements and thermoelectric refrigeration," *Infosearch, London*, p. 39, 1957. 28
- 112 T. C. Harman, "Special techniques for measurement of thermoelectric properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 9, pp. 1373–1374, 1958. 29
- 113 C. Bhandari and D. Rowe, "Theoretical analysis of the thermoelectric figure of merit," *Energy Conversion and Management*, vol. 20, no. 2, pp. 113–118, 1980. 29
- 114 R. Simon, "Maximum figure of merit of thermoelectric materials," *Advanced Energy Conversion*, vol. 1, pp. 81–92, 1961. 29

- 115 Y. Pei, A. F. May, and G. J. Snyder, "Self-tuning the carrier concentration of pbte/ag₂te composites with excess ag for high thermoelectric performance," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 291–296, 2011. 29
- 116 S. A. Yamini, T. Ikeda, A. Lalonde, Y. Pei, S. X. Dou, and G. J. Snyder, "Rational design of p-type thermoelectric pbte: temperature dependent sodium solubility," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 31, pp. 8725–8730, 2013. 29
- 117 R. Chasmar and R. Stratton, "The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators," *International journal of electronics*, vol. 7, no. 1, pp. 52–72, 1959. 29, 30
- 118 T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, H. B. Lyon, and G. D. Mahan, "Thermoelectric materials—new directions and approaches, symposium held in san francisco, california, usa on march 31-april 3 1997," tech. rep., MATERIALS RESEARCH SOCIETY PITTSBURGH PA, 1997. 29
- 119 Y. Pei, H. Wang, and G. J. Snyder, "Band engineering of thermoelectric materials," *Advanced materials*, vol. 24, no. 46, pp. 6125–6135, 2012. 30
- 120 Y. Pei, A. D. LaLonde, H. Wang, and G. J. Snyder, "Low effective mass leading to high thermoelectric performance," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 7, pp. 7963–7969, 2012. 31
- 121 I. T. Witting, T. C. Chasapis, F. Ricci, M. Peters, N. A. Heinz, G. Hautier, and G. J. Snyder, "The thermoelectric properties of bismuth telluride," *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 6, p. 1800904, 2019. 31, 33, 34
- 122 C. Gayner and K. K. Kar, "Recent advances in thermoelectric materials," *Progress in Materials Science*, vol. 83, pp. 330–382, 2016. 31
- 123 G. Ahluwalia, "Applications of chalcogenides: S, se, and te," in *2018-Sustainable Industrial Processing Summit*, vol. 6, pp. 297–304, Flogen Star Outreach, 2018. 32
- 124 Y. Xiao and L.-D. Zhao, "Charge and phonon transport in pbte-based thermoelectric materials," *npj Quantum Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 1–12, 2018. 32
- 125 P. Ren, Y. Liu, J. He, T. Lv, J. Gao, and G. Xu, "Recent advances in inorganic material thermoelectrics," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 5, no. 10, pp. 2380–2398, 2018. 32
- 126 B. Y. Yavorsky, N. F. Hinsche, I. Mertig, and P. Zahn, "Electronic structure and transport anisotropy of bi₂te₃ and sb₂te₃," *Physical Review B*, vol. 84, no. 16, 2011. 32
- 127 M. Vergniory, L. Elcoro, C. Felser, N. Regnault, B. A. Bernevig, and Z. Wang, "A complete catalogue of high-quality topological materials," *Nature*, vol. 566, no. 7745, pp. 480–485, 2019. 32
- 128 B. Bradlyn, L. Elcoro, J. Cano, M. Vergniory, Z. Wang, C. Felser, M. Aroyo, and B. A. Bernevig, "Topological quantum chemistry," *Nature*, vol. 547, no. 7663, pp. 298–305, 2017.
- 129 I. Levin, "Nist inorganic crystal structure database (icsd)," 2018. 32
- 130 R. Sehr and L. Testardi, "The optical properties of p-type bi₂te₃ sb₂te₃ alloys between 2–15 microns," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 23, no. 9, pp. 1219–1224, 1962. 32

- 131 J. Goodenough, A. Hamnett, G. Huber, F. Hullinger, M. Leiß, S. Ramasesha, and H. Werheit, *Physics of non-tetrahedrally bonded binary compounds III/Physik Der Nicht-Tetraedrisch Gebundenen Binären Verbindungen III*. Springer Science & Business Media, 1984. 32
- 132 G. Leimkühler, *Elektrochemische Herstellung und strukturelle Untersuchung von Sb₂Te₃ und Sb_xTe_y*. PhD thesis, Hannover: Universität, 2003. 32, 34
- 133 H. Langhammer, M. Stordeur, H. Sobotta, and V. Riede, “Ir transmission investigations of sb 2 te 3 single crystals,” *Physica Status Solidi. B, Basic Research*, vol. 123, no. 1, pp. K47–K51, 1984. 33
- 134 H. Scherrer, S.; Scherrer, *Thermoelectrics Handbook*, ch. Thermoelectric Properties of BismuthAntimony Telluride Solid Solutions. CRC Press, 2005. 33
- 135 K. Persson, “Materials data on sb₂te₃ (sg:166) by materials project,” 2 2015. An optional note. 33
- 136 F. Cardarelli, *Materials Handbook*. London: Springer-Verlag, 2008. 33, 35
- 137 G. Saunders, C. Miziumski, G. Cooper, and A. Lawson, “The seebeck coefficients of antimony and arsenic single crystals,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 26, no. 8, pp. 1299–1303, 1965. 33
- 138 D. Schulze, *Sintervorgänge: Grundlagen*. Wiley Online Library, 1994. 34
- 139 F. Rieger, K. Kaiser, G. Bendt, V. Roddatis, P. Thiessen, S. Schulz, and C. Jooss, “Low intrinsic c-axis thermal conductivity in pvd grown epitaxial sb₂te₃ films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, no. 17, p. 175108, 2018. 34
- 140 M. Rimoldi, R. Cecchini, C. Wiemer, A. Lamperti, E. Longo, L. Nasi, L. Lazzarini, R. Mantovan, and M. Longo, “Epitaxial and large area sb 2 te 3 thin films on silicon by mocvd,” *RSC Advances*, vol. 10, no. 34, pp. 19936–19942, 2020. 34
- 141 C. Moon, S. Shin, D. Kim, and T.-S. Kim, “Microstructure and thermoelectric properties of p-type bi₂te₃–sb₂te₃ alloys produced by rapid solidification and spark plasma sintering,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, pp. S504–S507, 2010. 34
- 142 X. Yan, W. Zheng, F. Liu, S. Yang, and Z. Wang, “Thickness effects for thermoelectric property of antimony telluride nanoplatelets via solvothermal method,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 2016. 34
- 143 S. Nakajima, “The crystal structure of bi₂te₃- xsex,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, no. 3, pp. 479–485, 1963. 34
- 144 J. Drabble and C. Goodman, “Chemical bonding in bismuth telluride,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 5, no. 1-2, pp. 142–144, 1958. 34
- 145 M. Thuler, R. Benbow, and Z. Hurych, “Synchrotron-radiation photoemission study of the v–vi layered compounds bi₂te₃, bi₂se₃, sb₂ te₃ and sb₂te₂se,” *Chemical Physics*, vol. 71, no. 2, pp. 265–270, 1982. 34
- 146 “Bi₂te₃ crystal structure: Datasheet from “pauling file multinaries edition – 2012” in springermaterials.” Copyright 2016 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. 34

- 147 I. Austin and A. Sheard, "Some optical properties of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 alloys," *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTRONICS*, vol. 3, no. 2, pp. 236–237, 1957. 34
- 148 J. Black, E. Conwell, L. Seigle, and C. Spencer, "Electrical and optical properties of some m_2v - bn_3vi - b semiconductors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 2, no. 3, pp. 240–251, 1957. 34
- 149 H. Köhler, "Non-parabolicity of the highest valence band of Bi_2Te_3 from Shubnikov-de Haas effect," *physica status solidi (b)*, vol. 74, no. 2, pp. 591–600, 1976. 34
- 150 K. Persson, "Materials data on Bi_2Te_3 (sg:166) by materials project," 2 2016. An optional note. 34
- 151 H. Goldsmid and R. Douglas, "The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration," *British Journal of Applied Physics*, vol. 5, no. 11, p. 386, 1954. 35
- 152 V. Kulbachinskii, V. Kytin, A. Kudryashov, and P. Tarasov, "Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and Bi_2Se_3 single crystals with magnetic impurities," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 193, pp. 47–52, 2012. 35
- 153 M. Saleemi, M. S. Toprak, S. Li, M. Johnsson, and M. Muhammed, "Fabrication and spark plasma sintering of nanostructured bismuth telluride (Bi_2Te_3).," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1449, pp. 115–118, American Institute of Physics, 2012. 35
- 154 F. Xiao, B. Yoo, K. H. Lee, and N. V. Myung, "Synthesis of Bi_2Te_3 nanotubes by galvanic displacement," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 33, pp. 10068–10069, 2007. 35
- 155 D. A. Atwood, *The rare earth elements: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2013. 35
- 156 U. G. Survey, "Mineral commodity summaries," *US Geological Survey*, vol. 198, p. 2011, 2019. 35
- 157 Z. Soleimani, S. Zoras, B. Ceranic, S. Shahzad, and Y. Cui, "A review on recent developments of thermoelectric materials for room-temperature applications," *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 37, p. 100604, 2020. 35
- 158 J. P. Heremans, B. Wiendlocha, and A. M. Chamoire, "Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 2, pp. 5510–5530, 2012. 36
- 159 A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, and G. J. Snyder, "Lead telluride alloy thermoelectrics," *Materials today*, vol. 14, no. 11, pp. 526–532, 2011. 36
- 160 T. Bernges, J. Peilstocker, M. Dutta, S. Ohno, S. P. Culver, K. Biswas, and W. G. Zeier, "Local structure and influence of Sb substitution on the structure–transport properties in AgBiSe_2 ," *Inorganic chemistry*, vol. 58, no. 14, pp. 9236–9245, 2019. 36
- 161 B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, "Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites," *Nano letters*, vol. 12, no. 4, pp. 2077–2082, 2012. 36
- 162 B. Liu, J. Hu, J. Zhou, and R. Yang, "Thermoelectric transport in nanocomposites," *Materials*, vol. 10, no. 4, p. 418, 2017. 36

- 163 D. Narducci, E. Selezneva, G. Cerofolini, S. Frabboni, and G. Ottaviani, "Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 193, pp. 19–25, 2012. 36
- 164 P.-a. Zong, R. Hanus, M. Dylla, Y. Tang, J. Liao, Q. Zhang, G. J. Snyder, and L. Chen, "Skutterudite with graphene-modified grain-boundary complexion enhances zt enabling high-efficiency thermoelectric device," *Energy & Environmental Science*, vol. 10, no. 1, pp. 183–191, 2017. 36
- 165 R. Kim, S. Datta, and M. S. Lundstrom, "Influence of dimensionality on thermoelectric device performance," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 3, p. 034506, 2009. 37
- 166 L. Daniels, S. Savvin, M. Pitcher, M. Dyer, J. Claridge, S. Ling, B. Slater, F. Cora, J. Alaria, and M. Rosseinsky, "Phonon-glass electron-crystal behaviour by a site disorder in n-type thermoelectric oxides," *Energy & Environmental Science*, vol. 10, no. 9, pp. 1917–1922, 2017. 37
- 167 H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, and G. J. Snyder, "Copper ion liquid-like thermoelectrics," *Nature materials*, vol. 11, no. 5, pp. 422–425, 2012. 37
- 168 K. S. Weldert, W. G. Zeier, T. W. Day, M. Panthofer, G. J. Snyder, and W. Tremel, "Thermoelectric transport in Cu₇P₆ with high copper ionic mobility," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 34, pp. 12035–12040, 2014. 37
- 169 J. Peilstöcker, *Synthese und Strukturierung von Chalkogenid-basierten Thermoelektrika: Synthesis and chemical structuring of chalcogenide based thermoelectrics*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2020. 37
- 170 M.-K. Han, J. Hwang, and S.-J. Kim, "Improved thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ alloy deriving from two-phased heterostructure by the reduction of CuI with Sn," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 2, pp. 1282–1291, 2019. 37
- 171 D. Voneshen, K. Refson, E. Borissenko, M. Krisch, A. Bosak, A. Piovano, E. Cemal, M. Enderle, M. Gutmann, M. Hoesch, *et al.*, "Suppression of thermal conductivity by rattling modes in thermoelectric sodium cobaltate," *Nature materials*, vol. 12, no. 11, pp. 1028–1032, 2013. 37
- 172 K. T. Kim, T. S. Min, S.-D. Kim, E.-A. Choi, D. W. Kim, and S.-Y. Choi, "Strain-mediated point defects in thermoelectric p-type bismuth telluride polycrystalline," *Nano Energy*, vol. 55, pp. 486–493, 2019. 37
- 173 H. Mun, K. H. Lee, S. J. Yoo, H.-S. Kim, J. Jeong, S. H. Oh, G. J. Snyder, Y. H. Lee, Y.-M. Kim, and S. W. Kim, "Highly fluidic liquid at homointerface generates grain-boundary dislocation arrays for high-performance bulk thermoelectrics," *Acta Materialia*, vol. 159, pp. 266–275, 2018. 37
- 174 J. Guo, Y.-X. Zhang, Z.-Y. Wang, F. Zheng, Z.-H. Ge, J. Fu, and J. Feng, "High thermoelectric properties realized in earth-abundant Bi₂Se₃ bulk via carrier modulation and multi-nano-precipitates synergy," *Nano Energy*, vol. 78, p. 105227, 2020. 37
- 175 Y. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. Liu, S.-K. Mo, X.-L. Qi, H. Zhang, D. Lu, X. Dai, Z. Fang, *et al.*, "Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃," *science*, vol. 325, no. 5937, pp. 178–181, 2009. 37

- 176 J. Wang, J.-B. Li, H.-Y. Yu, J. Li, H. Yang, X. Yaer, X.-H. Wang, and H.-M. Liu, "Enhanced thermoelectric performance in n-type srtio₃/sige composite," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 2, pp. 2687–2694, 2019. 39
- 177 R. Chen, J. Lee, W. Lee, and D. Li, "Thermoelectrics of nanowires," *Chemical reviews*, vol. 119, no. 15, pp. 9260–9302, 2019. 39
- 178 X. Chen, Z. Zhou, Y.-H. Lin, and C. Nan, "Thermoelectric thin films: Promising strategies and related mechanism on boosting energy conversion performance," *Journal of Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 494–512, 2020. 39
- 179 B. Sothmann, R. Sánchez, and A. N. Jordan, "Thermoelectric energy harvesting with quantum dots," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 3, p. 032001, 2014. 39
- 180 A. Kallel, G. Roux, and C. Martin, "Thermoelectric and mechanical properties of a hot pressed nanostructured n-type si₈₀ge₂₀ alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 564, pp. 65–70, 2013. 39
- 181 S. Ortega, M. Ibáñez, Y. Liu, Y. Zhang, M. V. Kovalenko, D. Cadavid, and A. Cabot, "Bottom-up engineering of thermoelectric nanomaterials and devices from solution-processed nanoparticle building blocks," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 12, pp. 3510–3528, 2017. 39
- 182 W. Liu, Q. Jie, H. S. Kim, and Z. Ren, "Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: From materials to devices," *Acta Materialia*, vol. 87, pp. 357–376, 2015. 39
- 183 W. Liu, H. S. Kim, Q. Jie, and Z. Ren, "Importance of high power factor in thermoelectric materials for power generation application: A perspective," *Scripta Materialia*, vol. 111, pp. 3–9, 2016. 39, 40
- 184 K. A. Morgan, T. Tang, I. Zeimpekis, A. Ravagli, C. Craig, J. Yao, Z. Feng, D. Yarmolich, C. Barker, H. Assender, *et al.*, "High-throughput physical vapour deposition flexible thermoelectric generators," *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019. 39
- 185 L. Tzounis, M. Liebscher, R. Fuge, A. Leonhardt, and V. Mechtcherine, "P-and n-type thermoelectric cement composites with cvd grown p-and n-doped carbon nanotubes: Demonstration of a structural thermoelectric generator," *Energy and Buildings*, vol. 191, pp. 151–163, 2019. 39
- 186 L. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B*, vol. 47, no. 19, p. 12727, 1993. 39
- 187 J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D. T. Morelli, "When thermoelectrics reached the nanoscale," *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 7, pp. 471–473, 2013. 39
- 188 I. D. Noyan, G. Gadea, M. Salleras, M. Pacios, C. Calaza, A. Stranz, M. Dolcet, A. Morata, A. Tarancon, and L. Fonseca, "Sige nanowire arrays based thermoelectric microgenerator," *Nano Energy*, vol. 57, pp. 492–499, 2019. 39
- 189 A. Ali, J. Jacob, A. Ashfaq, M. Tamseel, K. Mahmood, N. Amin, S. Hussain, W. Ahmad, U. Rehman, S. Ikram, *et al.*, "Modulation of structural, optical and thermoelectric properties of sol-gel grown czts thin films by controlling the concentration of zinc," *Ceramics International*, vol. 45, no. 10, pp. 12820–12824, 2019. 39

- 190 M. Bittner, L. Helmich, F. Nietschke, B. Geppert, O. Oeckler, and A. Feldhoff, "Porous $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with enhanced thermoelectric properties derived from sol-gel synthesis," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 13, pp. 3909–3915, 2017. 39
- 191 W.-D. Liu, X.-L. Shi, Z.-J. Lin, Q. Sun, G. Han, Z.-G. Chen, and J. Zou, "Morphology and texture engineering enhancing thermoelectric performance of solvothermal synthesized ultralarge SnS microcrystal," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 2192–2199, 2020. 39
- 192 X. Zhao, X. Ji, Y. Zhang, T. Zhu, J. Tu, and X. Zhang, "Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 6, p. 062111, 2005. 39
- 193 R. Tangirala, J. L. Baker, A. P. Alivisatos, and D. J. Milliron, "Modular inorganic nanocomposites by conversion of nanocrystal superlattices," *Angewandte Chemie*, vol. 122, no. 16, pp. 2940–2944, 2010. 39
- 194 A. Patyk, "Thermoelectrics: impacts on the environment and sustainability," *Journal of electronic materials*, vol. 39, no. 9, pp. 2023–2028, 2010. 39, 40
- 195 T. Frömel, C. Gremmel, I. K. Dimzon, H. Weil, T. P. Knepper, and P. de Voogt, "Investigations on the presence and behavior of precursors to perfluoroalkyl substances in the environment as a preparation of regulatory measures," *TEXTE*, no. 08/2016, 2016. 39
- 196 S. Mu, H. Huang, A. Ishii, Y. Hong, A. Santomauro, Z. Zhao, M. Zou, F. Peng, K. S. Brinkman, H. Xiao, *et al.*, "Rapid laser reactive sintering for sustainable and clean preparation of protonic ceramics," *ACS omega*, vol. 5, no. 20, pp. 11637–11642, 2020. 40
- 197 K. Haas, D. Heubach, R. Waldschmidt, and S. N. Hummel, "Innovationspotenziale für hessische Unternehmen durch Nanotechnologien in Produktionsprozessen," *Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung, Wiesbaden*, 2007. 40
- 198 A. Pokhrel, Z. P. Degregorio, J. M. Higgins, S. N. Girard, and S. Jin, "Vapor phase conversion synthesis of higher manganese silicide ($\text{mnsi}_1.75$) nanowire arrays for thermoelectric applications," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 4, pp. 632–638, 2013. 40
- 199 J. P. Carmo, L. M. Goncalves, and J. H. Correia, "Thermoelectric microconverter for energy harvesting systems," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 57, no. 3, pp. 861–867, 2009. 40
- 200 G. G. Yadav, J. A. Susoreny, G. Zhang, H. Yang, and Y. Wu, "Nanostructure-based thermoelectric conversion: an insight into the feasibility and sustainability for large-scale deployment," *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, pp. 3555–3562, 2011. 40
- 201 M. Takashiri, S. Tanaka, M. Takiishi, M. Kihara, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, "Preparation and characterization of $\text{Bi}_0.4\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ nanoparticles and their thin films," *Journal of alloys and compounds*, vol. 462, no. 1-2, pp. 351–355, 2008. 40
- 202 K. Koumoto and T. Mori, *Thermoelectric nanomaterials*. Springer, 2015. 40
- 203 M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, and U. Onken, *Technische chemie*. John Wiley & Sons, 2013. 40, 41, 42, 143
- 204 A. Goldschmidt and H. Streitberger, *BASF-Handbuch Lackiertechnik*. Hannover: Vincentz Network, 2014. 40, 45, 46, 51, 55, 79, 84

- 205 C. Suryanarayana and N. Al-Aqeeli, “Mechanically alloyed nanocomposites,” *Progress in Materials Science*, vol. 58, no. 4, pp. 383–502, 2013. 41
- 206 M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1*. Springer-Verlag, 2008. 41
- 207 K. Schwister and V. Leven, *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Ein Lehr-und Übungsbuch (mit umfangreichem Zusatzmaterial)*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2020. 41, 42
- 208 M. Güvendiren, E. Baybörü, and T. Öztürk, “Effects of additives on mechanical milling and hydrogenation of magnesium powders,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 29, no. 5, pp. 491–496, 2004. 41
- 209 R. Weng, J. Jiang, J. Qu, X. Li, Q. Zhang, and X. Liu, “Effect of grinding aids and process parameters on dry fine grinding of polytetrafluoroethylene,” *Powder Technology*, vol. 386, pp. 1–8, 2021. 41
- 210 A. Rabiezadeh, A. Ataie, and A. Hadian, “Sintering of al₂o₃-tib₂ nano-composite derived from milling assisted sol-gel method,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 33, pp. 58–64, 2012. 41
- 211 S. Kiesskalt and B. Dahlhoff, “Praktische Bedeutung zweier zerkleinerungsphysikalischer Effekte,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 37, no. 3, pp. 277–283, 1965. 41
- 212 T. Niwa, Y. Nakanishi, and K. Danjo, “One-step preparation of pharmaceutical nanocrystals using ultra cryo-milling technique in liquid nitrogen,” *European journal of pharmaceutical sciences*, vol. 41, no. 1, pp. 78–85, 2010. 41
- 213 P. Fauchais, G. Montavon, R. Lima, and B. Marple, “Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 9, p. 093001, 2011. 41
- 214 A.-I. V. Ku, *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*. Springer-Verlag, 2014. 41, 42
- 215 K. Kohlgrüber, *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2016. 42
- 216 “Übersicht über mechanische verfahren,” 42
- 217 A. Westwood, N. Macmillan, and R. Kalyoncu, “Environment-sensitive hardness and machinability of al₂o₃,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 56, no. 5, pp. 258–262, 1973. 42
- 218 H. Mamur, M. Bhuiyan, F. Korkmaz, and M. Nil, “A review on bismuth telluride (bi₂te₃) nanostructure for thermoelectric applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 4159–4169, 2018. 42
- 219 S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. Harris, G. Hyett, W. Jones, *et al.*, “Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 1, pp. 413–447, 2012. 42
- 220 A. Stolle, T. Szuppa, S. E. Leonhardt, and B. Ondruschka, “Ball milling in organic synthesis: solutions and challenges,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 5, pp. 2317–2329, 2011. 42

- 221 F. Fischer and F. Emmerling, "Synthesen in der Kugelmühle," *Nachrichten aus der Chemie*, vol. 64, no. 5, pp. 509–513, 2016. 42
- 222 M. Jebaraj, P. Kumar, and R. Anburaj, "Effect of In₂ and co₂ coolants in milling of 55nirmov7 steel," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 53, pp. 318–327, 2020. 42
- 223 A. K. Singh, A. Kumar, V. Sharma, and P. Kala, "Sustainable techniques in grinding: State of the art review," *Journal of Cleaner Production*, p. 121876, 2020. 42
- 224 S. Y. Hong, "Lubrication mechanisms of In₂ in ecological cryogenic machining," *Machining science and technology*, vol. 10, no. 1, pp. 133–155, 2006. 42
- 225 J. Karbaum, M. Zwick, A. Müller, and K. Scheidt, "Entwicklung und Anwendung keramischer ZrO₂/WC-Verbundwerkstoff-Mahlkugeln," *Keramische Zeitschrift*, vol. 69, no. 5, pp. 112–114, 2017. 43
- 226 S. J. Kim, J. H. We, and B. J. Cho, "A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 6, pp. 1959–1965, 2014. 43, 44, 142, 145
- 227 J. H. We, S. J. Kim, and B. J. Cho, "Hybrid composite of screen-printed inorganic thermoelectric film and organic conducting polymer for flexible thermoelectric power generator," *Energy*, vol. 73, pp. 506–512, 2014.
- 228 T. Varghese, C. Hollar, J. Richardson, N. Kempf, C. Han, P. Gamarachchi, D. Estrada, R. J. Mehta, and Y. Zhang, "High-performance and flexible thermoelectric films by screen printing solution-processed nanoplate crystals," *Scientific reports*, vol. 6, p. 33135, 2016.
- 229 C. Navone, M. Soulier, M. Plissonnier, and A. Seiler, "Development of (bi, sb)₂(te, se)₃-based thermoelectric modules by a screen-printing process," *Journal of electronic materials*, vol. 39, no. 9, pp. 1755–1759, 2010. 43
- 230 B. Chen, M. Kruse, B. Xu, R. Tutika, W. Zheng, M. D. Bartlett, Y. Wu, and J. C. Claussen, "Flexible thermoelectric generators with inkjet-printed bismuth telluride nanowires and liquid metal contacts," *Nanoscale*, vol. 11, no. 12, pp. 5222–5230, 2019. 43, 44
- 231 S. Shin, R. Kumar, J. W. Roh, D.-S. Ko, H.-S. Kim, S. I. Kim, L. Yin, S. M. Schlossberg, S. Cui, J.-M. You, *et al.*, "High-performance screen-printed thermoelectric films on fabrics," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, 2017. 43, 44
- 232 A. Chen, D. Madan, P. Wright, and J. Evans, "Dispenser-printed planar thick-film thermoelectric energy generators," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 21, no. 10, p. 104006, 2011. 43, 44, 142, 145
- 233 S. Pollack, C. Venkatesh, M. Neff, A. V. Healy, G. Hu, E. A. Fuenmayor, J. G. Lyons, I. Major, and D. M. Devine, "Polymer-based additive manufacturing: Historical developments, process types and material considerations," in *Polymer-Based Additive Manufacturing*, pp. 1–22, Springer, 2019. 43, 44
- 234 M. He, Y. Zhao, B. Wang, Q. Xi, J. Zhou, and Z. Liang, "3d printing fabrication of amorphous thermoelectric materials with ultralow thermal conductivity," *Small*, vol. 11, no. 44, pp. 5889–5894, 2015. 43, 44
- 235 M. Orrill and S. LeBlanc, "Printed thermoelectric materials and devices: Fabrication techniques, advantages, and challenges," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 3, 2017. 43, 44, 51, 145

- 236 J. D. Koenig, “Next step in manufacturing,” *Nature Energy*, vol. 3, no. 4, pp. 259–260, 2018. 43
- 237 J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert, and D. Lupo, “Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink,” *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 452–459, 2014. 43
- 238 Z. Lu, M. Layani, X. Zhao, L. P. Tan, T. Sun, S. Fan, Q. Yan, S. Magdassi, and H. H. Hng, “Fabrication of flexible thermoelectric thin film devices by inkjet printing,” *Small*, vol. 10, no. 17, pp. 3551–3554, 2014. 44
- 239 Z. Cao, J. Shi, R. Torah, M. Tudor, and S. Beeby, “All dispenser printed flexible 3d structured thermoelectric generators,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 660, p. 012096, IOP Publishing, 2015. 44
- 240 A. Chen, D. Madan, M. Koplow, P. K. Wright, and J. W. Evans, “Dispenser printed thermoelectric energy generators,” *Technical Digest Power-MEMS 2009*, pp. 277–280, 2009.
- 241 M. Vaezi, H. Seitz, and S. Yang, “A review on 3d micro-additive manufacturing technologies,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 67, no. 5-8, pp. 1721–1754, 2013. 44
- 242 K. V. Wong and A. Hernandez, “A review of additive manufacturing,” *International scholarly research notices*, vol. 2012, 2012. 44
- 243 R. R. Sondergaard, M. Hösel, N. Espinosa, M. Jorgensen, and F. C. Krebs, “Practical evaluation of organic polymer thermoelectrics by large-area r2r processing on flexible substrates,” *Energy Science & Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 81–88, 2013. 44
- 244 C. Künzel, K. Dammler, U. Betke, J. Urbaschok, and F. Scheffler, “High-performance doctor bladed thermoelectric microlayers,” *Materials & Design*, vol. 196, p. 109087, 2020. 44, 143
- 245 D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, and J. Zhang, *Printed organic and molecular electronics*. Springer Science & Business Media, 2013. 44
- 246 M. A. Aegerter and M. Mennig, *Sol-gel technologies for glass producers and users*. Springer Science & Business Media, 2013. 44
- 247 P. Maisch, “Process development for inkjet printing of organic photovoltaics,” 2019. 44
- 248 V. D. Goodship, B. Middleton, and R. Cherrington, *Design and manufacture of plastic components for multifunctionality: structural composites, injection molding, and 3D printing*. William Andrew, 2015. 45
- 249 L. F. Francis, *Materials processing: a unified approach to processing of metals, ceramics and polymers*. Academic Press, 2015. 45
- 250 S. Abbott, “Wet web coatings on transparent plastic foils,” in *Proc. of the 4th International Conference on Coating on Glass (4th ICCG), Braunschweig/Germany, CP Klages, HJ Gläser, MA Aegerter (eds.)*, vol. 395, 2002. 45
- 251 R. Runk, R. RB, and A. MJ, “A precision tape casting machine for fabricating thin ceramic tapes,” 1975. 45
- 252 K. Suganuma, *Introduction to printed electronics*, vol. 74. Springer Science & Business Media, 2014. 45, 95

- 253 K. Urban, G. Wagner, D. Schaffner, and J. Ulrich, "Dispergierscheiben, die bessere Alternative zum Hochdruck beim Emulgieren?," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 78, no. 8, pp. 1069–1077, 2006. 45
- 254 F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, 2009. 46
- 255 E. Cantatore, "Applications of organic and printed electronics," *A Technology-Enabled Revolution. New York: Springer Science+ Business Media*, p. 180, 2013. 46
- 256 S. Di Risio and N. Yan, "Piezoelectric ink-jet printing of horseradish peroxidase: effect of ink viscosity modifiers on activity," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, no. 18-19, pp. 1934–1940, 2007. 46
- 257 H. Salmang and H. Scholze, *Keramik. 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2007. 46, 47, 49, 50
- 258 J. E. Geguzin, "Physik des Sinterns," 1973. 46
- 259 M. Rühle, *Sintering - New Developments. (Materials Science Monographs, Vol. 4)*. Wiley Online Library, 1979.
- 260 D. L. Johnson, "Fundamentals of the sintering of ceramics," in *Processing of Crystalline Ceramics*, pp. 137–149, Springer, 1978. 46
- 261 J. Burke, "Role of grain boundaries in sintering.," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 40, no. 3, pp. 80–85, 1957. 46
- 262 R. L. Coble, "Sintering crystalline solids. i. intermediate and final state diffusion models," *Journal of applied physics*, vol. 32, no. 5, pp. 787–792, 1961.
- 263 H. E. Exner, "Grundlagen von Sintervorgängen," 1978. 46
- 264 E. Atkins, *Physikalische Chemie*. Wiley, 2002. 46
- 265 F. Klocke, *Fertigungsverfahren 5: Gießen, Pulvermetallurgie, Additive Manufacturing*. Springer-Verlag, 2015. 47, 49
- 266 E. Kirkendall, "Rates of diffusion of copper and zinc in alpha brass," *Trans. AIME*, vol. 133, pp. 186–203, 1939. 47
- 267 M. Shaughnessy, N. Bartelt, J. Zimmerman, and J. Sugar, "Energetics and diffusion of gold in bismuth telluride-based thermoelectric compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 6, p. 063705, 2014. 47
- 268 W. Liu, H. Wang, L. Wang, X. Wang, G. Joshi, G. Chen, and Z. Ren, "Understanding of the contact of nanostructured thermoelectric n-type bi 2 te 2.7 se 0.3 legs for power generation applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 42, pp. 13093–13100, 2013. 47
- 269 E. Westkämper and H.-J. Warnecke, "Besonderheiten der Keramikbearbeitung," in *Einführung in die Fertigungstechnik*, pp. 229–237, Springer, 2010. 47
- 270 R. Kieffer and W. Hotop, "Das Sintern," in *Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe*, pp. 92–139, Springer, 1948. 47
- 271 M. Merkel and K.-H. Thomas, *Taschenbuch der Werkstoffe*. Fachbuchverlag Leipzig, 2000. 47

- 272 R. de Oro Calderon, C. Gierl-Mayer, and H. Danninger, "Fundamentals of sintering: Liquid phase sintering," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2021. 47
- 273 C. Baudín, "Reaction sintering," in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* (M. Pomeroy, ed.), pp. 278–285, Oxford: Elsevier, 2021. 47
- 274 E. O. Olakanmi, R. Cochrane, and K. Dalgarno, "A review on selective laser sintering/melting (sls/slm) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties," *Progress in Materials Science*, vol. 74, pp. 401–477, 2015. 47
- 275 Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.-W. Nan, and Z. Shen, "Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and improvement of its thermoelectric properties by spark plasma sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 5, pp. 1337–1340, 2005. 47
- 276 C. S. Birkel, J. E. Douglas, B. R. Lettiere, G. Seward, N. Verma, Y. Zhang, T. M. Pollock, R. Seshadri, and G. D. Stucky, "Improving the thermoelectric properties of half-Heusler $\text{TiNi}_{1+x}\text{Sn}$ through inclusion of a second full-Heusler phase: microwave preparation and spark plasma sintering of $\text{TiNi}_{1+x}\text{Sn}$," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 18, pp. 6990–6997, 2013. 47, 73
- 277 G.-H. Dong, Y.-J. Zhu, and L.-D. Chen, "Microwave-assisted rapid synthesis of Sb_2Te_3 nanosheets and thermoelectric properties of bulk samples prepared by spark plasma sintering," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 10, pp. 1976–1981, 2010. 48
- 278 X. Fan, J. Yang, R. Chen, H. Yun, W. Zhu, S. Bao, and X. Duan, "Characterization and thermoelectric properties of p-type 25% Bi_2Te_3 –75% Sb_2Te_3 prepared via mechanical alloying and plasma activated sintering," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 4, p. 740, 2006. 48
- 279 L. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, H. Zhang, and W. Liu, "Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi_2Te_3 prepared by spark plasma sintering," *Solid State Sciences*, vol. 10, no. 5, pp. 651–658, 2008. 48
- 280 W. Schatt, B. Kieback, and K. Wieters, *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 48
- 281 J. A. Harker, "On a new type of electric furnace, with a redetermination of the melting-point of platinum," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 76, no. 509, pp. 235–250, 1905. 48
- 282 J. Harker, "Demonstration of a solid electrolyte tube furnace," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 2, no. May, pp. 32–33, 1906. 48
- 283 H. J. Wagner, R. O. Loutfy, and C.-K. Hsiao, "Purification and characterization of phthalocyanines," *Journal of materials science*, vol. 17, no. 10, pp. 2781–2791, 1982. 48
- 284 J. Gartland, "A high temperature electric tube furnace," *Transactions of the Electrochemical Society*, vol. 88, no. 1, p. 121, 1945. 48
- 285 S. Zellagui, C. Schönnenbeck, N. Zouaoui-Mahzoul, G. Leyssens, O. Authier, E. Thunin, L. Porcheron, and J.-F. Brillhac, "Pyrolysis of coal and woody biomass under N_2 and CO_2 atmospheres using a drop tube furnace-experimental study and kinetic modeling," *Fuel Processing Technology*, vol. 148, pp. 99–109, 2016. 48

- 286 J. Gumaste, R. Galgali, and B. Mohanty, “Resistor heating elements,” in *Proceedings of the Seminar on Experimental Approaches in Pyrometallurgical Research.*, p. 246, Allied Publishers, 2000. 48
- 287 C. Kramer, *Praxishandbuch Thermoprozess-Technik: Grundlagen-Verfahren/hrsq. von Carl Kramer und Alfred Mühlbauer*, vol. 1. Vulkan-Verlag GmbH, 2002. 48
- 288 S. A. Muhamed, *Assessing Temperature Differences on a Sample Heated in a Tube Furnace Under Vacuum*. PhD thesis, Clemson University, 2018. 48
- 289 S. Seo, Y. Jeong, M.-W. Oh, and B. Yoo, “Effect of hydrogen annealing of ball-milled Bi_2Te_3 powders on thermoelectric properties,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 706, pp. 576–583, 2017. 49
- 290 M. Mikami and K. Ozaki, “Thermoelectric properties of nitrogen-doped TiO_2 -x compounds,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 379, p. 012006, IOP Publishing, 2012. 49
- 291 J. Han, Q. Sun, and Y. Song, “Enhanced thermoelectric properties of La and Dy co-doped, Sr-deficient SrTiO_3 ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 705, pp. 22–27, 2017. 49
- 292 T.-S. Kim and B.-S. Chun, “Microstructure and thermoelectric properties of n-and p-type Bi_2Te_3 alloys by rapid solidification processes,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 437, no. 1-2, pp. 225–230, 2007. 49
- 293 H. C. M. Hennecke, *HÜTTE - Das Ingenieurwissen 34. Auflage*. Springer Vieweg, 2012. 49
- 294 J. Navratil, Z. Starý, and T. Plechacek, “Thermoelectric properties of p-type antimony bismuth telluride alloys prepared by cold pressing,” *Materials research bulletin*, vol. 31, no. 12, pp. 1559–1566, 1996. 49, 50
- 295 H. F. Fischmeister and E. Arzt, “Densification of powders by particle deformation,” *Powder Metallurgy*, vol. 26, no. 2, pp. 82–88, 1983. 50
- 296 A. Helle, K. E. Easterling, and M. Ashby, “Hot-isostatic pressing diagrams: new developments,” *Acta Metallurgica*, vol. 33, no. 12, pp. 2163–2174, 1985. 50
- 297 R. Oberacker, Y. Agniel, and F. Thümmler, “Bedeutung der Einzelgranulateigenschaften beim Verpressen von aufbaugranulierten Feinpulvern,” *Fortschritte bei der Formgebung in Pulvermetallurgie und Keramik (Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Bd. 7)*, Kollaska H. ed. Hagner Sympos, 1991. 50
- 298 J. Gao, L. Miao, C. Liu, X. Wang, Y. Peng, X. Wei, J. Zhou, Y. Chen, R. Hashimoto, T. Asaka, *et al.*, “A novel glass-fiber-aided cold-press method for fabrication of n-type Ag_2Te nanowires thermoelectric film on flexible copy-paper substrate,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 47, pp. 24740–24748, 2017. 50
- 299 C. M. Maguire, M. Rösslein, P. Wick, and A. Prina-Mello, “Characterisation of particles in solution—a perspective on light scattering and comparative technologies,” *Science and technology of advanced materials*, vol. 19, no. 1, pp. 732–745, 2018. 51
- 300 R. Xu, *Particle characterization: light scattering methods*, vol. 13. Springer Science & Business Media, 2001. 51, 52, 53
- 301 E. Ebert, *Optische Messtechnik zur Charakterisierung maritimer Kavitationskeime*. PhD thesis, Universität Rostock. Fakultät für Informatik und Elektrotechnik, 2017. 51

- 302 S.-A. Ha, “A study on the reproducibility of particle size analysis using laser diffraction,” *Environmental Engineering Research*, vol. 8, no. 4, pp. 212–221, 2003. 52
- 303 G. Mie, “Contribution to the optics of turbid media specifically colloidal metal particles.,” *Ann. Phys.(Leipzig)*, vol. 25, p. 377, 1908. 52
- 304 N. Riefler and T. Wriedt, “Intercomparison of inversion algorithms for particle-sizing using mie scattering,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 25, no. 3, pp. 216–230, 2008. 52
- 305 J. A. Lock and G. Gouesbet, “Generalized lorenz–mie theory and applications,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, no. 11, pp. 800–807, 2009. 52
- 306 Sympatec, “Partikelgrößenanalyse mit Laserbeugung,” 2021. 52
- 307 G. B. de Boer, C. de Weerd, D. Thoenes, and H. W. Goossens, “Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus mie scattering,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 4, no. 1-4, pp. 14–19, 1987. 52
- 308 D. Lebrun, S. Belaid, C. Ozkul, K. F. Ren, and G. Grehan, “Enhancement of wire diameter measurements: comparison between fraunhofer diffraction and lorenz-mie theory,” *Optical Engineering*, vol. 35, no. 4, pp. 946–950, 1996. 53
- 309 H. Schubert, *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*. John Wiley & Sons, 2012. 53, 54
- 310 M. Kumpugdee-Vollrath and J.-P. Krause, *Easy Coating*. Springer, 2011. 53
- 311 P. A. Tipler and G. Mosca, *Physik: für Studierende der Naturwissenschaften und Technik*. Springer-Verlag, 2019. 53
- 312 T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*. Vincentz Network, 2016. 53, 54
- 313 J. Rychlewski, “On hooke’s law,” *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, vol. 48, no. 3, pp. 303–314, 1984. 53
- 314 Q. Zhong and C. R. Daubert, “Food rheology,” in *Handbook of farm, dairy and food machinery engineering*, pp. 403–426, Elsevier, 2013. 53
- 315 M. C. Wendl, “General solution for the couette flow profile,” *Physical Review E*, vol. 60, no. 5, p. 6192, 1999. 53
- 316 H. Giesekus, *Phänomenologische rheologie: eine Einführung*. Springer-Verlag, 2011. 53
- 317 W. Kulicke, *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*. Basel: Hüthig und Wepf Verlag, 1986. 54
- 318 T. Schröder, *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2020. 54
- 319 D. I. F. M. Herrmann, “Das Konzept des effektiven Indenters für die Ermittlung des Elastizitätsmoduls und der Fließgrenze dünner Schichten,” 2010. 54
- 320 A. S. Yoshimura and R. K. Prud’homme, “Response of an elastic bingham fluid to oscillatory shear,” *Rheologica acta*, vol. 26, no. 5, pp. 428–436, 1987. 54
- 321 S. Mukhopadhyay, “Casson fluid flow and heat transfer over a nonlinearly stretching surface,” *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 7, p. 074701, 2013. 54

- 322 H. S. Tang and D. M. Kalyon, "Estimation of the parameters of herschel-bulkley fluid under wall slip using a combination of capillary and squeeze flow viscometers," *Rheologica acta*, vol. 43, no. 1, pp. 80–88, 2004. 54
- 323 H. S. Tang and D. M. Kalyon, "Estimation of the parameters of herschel-bulkley fluid under wall slip using a combination of capillary and squeeze flow viscometers," *Rheologica Acta*, vol. 43, no. 1, pp. 80–88, 2004. 54
- 324 V. Kelessidis, R. Maglione, C. Tsamantaki, and Y. Aspirtakis, "Optimal determination of rheological parameters for herschel–bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 53, no. 3-4, pp. 203–224, 2006. 54
- 325 I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp, "The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 22, p. 223201, 2015. 55, 71, 72
- 326 D. Zhao, X. Qian, X. Gu, S. A. Jajja, and R. Yang, "Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials," *Journal of Electronic Packaging*, vol. 138, no. 4, p. 040802, 2016. 55, 68
- 327 *Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Schichtdicke (ISO 2808:2019); Deutsche Fassung EN ISO 2808:2019*. No. DIN EN ISO 2808:2019-12, 12 2019. 55, 74
- 328 L. Tushinsky, I. Kovensky, A. Plokhov, V. Sindeyev, and P. Reshedko, *Coated metal: structure and properties of metal-coating compositions*. Springer Science & Business Media, 2013. 55
- 329 N. Bowler and N. Bowler, *Eddy-current nondestructive evaluation*. Springer, 2019. 55
- 330 D. Ensminger and L. J. Bond, *Ultrasonics: fundamentals, technologies, and applications*. CRC press, 2011. 55
- 331 B. Beckhoff, B. Kanngießler, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff, *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer Science & Business Media, 2007. 55
- 332 K. Gupta, *Micro and precision manufacturing*. Springer, 2017. 55
- 333 D. O. Thompson and D. E. Chimenti, "Review of progress in quantitative nondestructive evaluation," 2012. 55
- 334 F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, and T. Wenz, *Moderne Beschichtungsverfahren*. John Wiley & Sons, 2006. 55
- 335 *Nichtleitende Überzüge auf nichtmagnetischen metallischen Grundwerkstoffen - Messen der Schichtdicke - Wirbelstromverfahren (ISO 2360:2017); Deutsche Fassung EN ISO 2360:2017*. No. DIN EN ISO 2360:2017-12, 12 2017. 55
- 336 K. Danzer, *Analytical chemistry: theoretical and metrological fundamentals*. Springer Science & Business Media, 2007. 56
- 337 K. Christmann, *Introduction to surface physical chemistry*, vol. 1. Springer Science & Business Media, 2013. 56
- 338 G. W. Ehrenstein, *Mikroskopie: Lichtmikroskopie, Polarisation, Rasterkraftmikroskopie, Flureszenzmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2020. 56

- 339 R. Bieringer, "Study of electron penetration in solids using cathodoluminescent thin films," *Physical Review*, vol. 142, no. 2, p. 550, 1966. 56
- 340 M. von Ardenne, "Das Rasterelektronenmikroskop Theoretische Grundlagen," *Z. Phys.*, vol. 109, pp. 553–572, 1938. 56
- 341 J. Ackermann, "Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA (VP) und ULTRA," *Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen*, 2004. 56
- 342 B. Ilschner and R. F. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 56
- 343 S. L. Flegler, J. W. Heckman, and K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen-Methoden-Anwendungen*. Spektrum, Akad. Verlag, 1995. 56
- 344 D. Stokes, *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. John Wiley & Sons, 2008. 56
- 345 B. Johansen, "A high performance wehnelt grid for transmission electron microscopes," *Micron (1969)*, vol. 4, no. 1, pp. 121–135, 1972. 56
- 346 J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017. 57, 65, 66
- 347 B. Inkson, "Scanning electron microscopy (sem) and transmission electron microscopy (tem) for materials characterization," in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, pp. 17–43, Elsevier, 2016. 57, 58, 59, 60, 65, 66
- 348 H. Rein, "Rasterelektronenmikroskop," *DAZ*, vol. 36, pp. 50–60, 2010. 57
- 349 L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, vol. 36. Springer, 2013. 57, 58, 59
- 350 C. B. Carter and D. B. Williams, *Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry*. Springer, 2016. 57, 59, 60
- 351 S. J. Pennycook and P. D. Nellist, *Scanning transmission electron microscopy: imaging and analysis*. Springer Science & Business Media, 2011. 57, 59
- 352 R. Erni, *Aberration-corrected imaging in transmission electron microscopy: An introduction*. World Scientific Publishing Company, 2015. 58
- 353 R. Brydson, *Aberration-corrected analytical transmission electron microscopy*, vol. 3. John Wiley & Sons, 2011. 58, 59
- 354 J. C. Spence, *High-resolution electron microscopy*. OUP Oxford, 2013. 59
- 355 P. Buseck, J. Cowley, and L. Eyring, *High-resolution transmission electron microscopy: and associated techniques*. Oxford University Press, 1989. 59
- 356 H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti, *Fundamentals of crystallography*, vol. 7. Oxford university press, USA, 2002. 59
- 357 B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media, 2012. 59

- 358 J. Jo, Y. Tchoe, G.-C. Yi, and M. Kim, “Real-time characterization using in situ reed transmission mode and tem for investigation of the growth behaviour of nanomaterials,” *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2018. 60
- 359 J. M. Holm Kirmse and C. T. Koch, “Electron diffraction for analysing crystal orientation of thin films,” 2017. 60
- 360 W. C. Röntgen, *Über eine neue Art von Strahlen*. BoD–Books on Demand, 2020. 61
- 361 W. Friedrich, P. Knipping, and M. Laue, “Interferenzercheinungen bei Röntgenstrahlen,” *Annalen der Physik*, vol. 346, no. 10, pp. 971–988, 1913. 61
- 362 L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, and G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, vol. 3. Springer, 2019. 61, 62, 63, 64, 65
- 363 J. Epp, “X-ray diffraction (xrd) techniques for materials characterization,” in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, pp. 81–124, Elsevier, 2016. 61, 62, 63
- 364 L. H. Schwartz and J. B. Cohen, *Diffraction from materials*. Springer Science & Business Media, 2013. 61
- 365 E. Prince and A. J. C. Wilson, *International tables for crystallography*, vol. 100. Kluwer., 2004. 61
- 366 W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The reflection of x-rays by crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913. 62
- 367 P. Scherrer, “Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, pp. 387–409, Springer, 1912. 62
- 368 P. Ewald, “Zum Reflexionsgesetz der Röntgenstrahlen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 2, no. 4, pp. 332–342, 1920. 62
- 369 *Zerstörungsfreie Prüfung - Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien - Teil 1: Allgemeine Grundlagen; Deutsche Fassung EN 13925-1:2003*. No. DIN EN 13925-1:2003-07, 07 2003. 63
- 370 H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. 1974. 63
- 371 W. Massa, “Röntgenbeugung,” in *Kristallstrukturbestimmung*, pp. 13–28, Springer, 2015. 63
- 372 R. Young, *The rietveld method*, vol. 5. 1993. 64
- 373 H. M. Rietveld, “The rietveld method: a retrospection,” 2010. 64
- 374 H. Rietveld, “Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement,” *Acta Crystallographica*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967. 64
- 375 G. Pawley, “Unit-cell refinement from powder diffraction scans,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 14, no. 6, pp. 357–361, 1981. 64
- 376 H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *Journal of applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969. 64

- 377 G. Will, *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer Science & Business Media, 2006. 64
- 378 R. Allmann and A. Kern, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, vol. 29. Springer-Verlag, 2013. 65
- 379 A. A. Coelho, “Topas-academic,” *Coelho Software, Brisbane, Australia*, 2007. 65
- 380 D. Bell and A. Garratt-Reed, *Energy dispersive X-ray analysis in the electron microscope*, vol. 49. Garland Science, 2003. 65, 66
- 381 J. C. Russ, *Fundamentals of energy dispersive X-ray analysis: Butterworths monographs in materials*. Butterworth-Heinemann, 2013. 65, 66
- 382 R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer Science & Business Media, 2011. 66
- 383 M. Mulisch and U. Welsch, *Romeis Mikroskopische Technik*. Berlin: Springer Spektrum, 2015. 66
- 384 K. Orhan, *Micro-computed Tomography (micro-CT) in Medicine and Engineering*. Springer, 2020. 66
- 385 E. L. Ritman, “Current status of developments and applications of micro-ct,” *Annual review of biomedical engineering*, vol. 13, pp. 531–552, 2011. 66, 67
- 386 S. Dover, A. Elliott, and A. Kernaghan, “Three-dimensional reconstruction from images of tilted specimens: the paramyosin filament,” *Journal of microscopy*, vol. 122, no. 1, pp. 23–33, 1981. 67
- 387 J. C. Elliott and S. Dover, “X-ray microtomography,” *Journal of microscopy*, vol. 126, no. 2, pp. 211–213, 1982. 67
- 388 J. S. Fernandes, C. R. Appoloni, and C. P. Fernandes, “Accuracy evaluation of an x-ray microtomography system,” *Micron*, vol. 85, pp. 34–38, 2016. 67
- 389 K. Schladitz, “Quantitative micro-ct,” *Journal of microscopy*, vol. 243, no. 2, pp. 111–117, 2011. 67
- 390 S. Carmignato, W. Dewulf, and R. Leach, *Industrial X-ray computed tomography*. Springer, 2018. 67
- 391 T. M. Buzug, *Einführung in die Computertomographie: mathematisch-physikalische Grundlagen der Bildrekonstruktion*. Springer-Verlag, 2011. 67
- 392 D. J. Ngan-Tillard and D. J. Huisman, “Micro-ct scanning,” *Archaeological soil and sediment micromorphology*, pp. 441–449, 2017. 67
- 393 O. B. F. Sieker, “Computed tomography for analysis of rubber components,” *KGK*, vol. 05, 2009. 67
- 394 J. D. O’Sullivan, J. Behnsen, T. Starborg, A. S. MacDonald, A. T. Phythian-Adams, K. J. Else, S. M. Cruickshank, and P. J. Withers, “X-ray micro-computed tomography (μ ct): an emerging opportunity in parasite imaging,” *Parasitology*, vol. 145, no. 7, pp. 848–854, 2018. 67
- 395 M. Kachelrieß, “Micro-ct,” *Molecular Imaging I*, pp. 23–52, 2008. 67

- 396 J. Song, Q. H. Liu, G. A. Johnson, and C. T. Badea, "Sparseness prior based iterative image reconstruction for retrospectively gated cardiac micro-ct," *Medical physics*, vol. 34, no. 11, pp. 4476–4483, 2007. 67
- 397 U. Betke, S. Dalicho, S. Rannabauer, A. Lieb, F. Scheffler, and M. Scheffler, "Impact of slurry composition on properties of cellular alumina: A computed tomographic study," *Advanced Engineering Materials*, vol. 19, no. 10, p. 1700138, 2017. 68
- 398 I. Nandhakumar, N. M. White, and S. Beeby, eds., *Thermoelectric Materials and Devices*. Energy and Environment Series, The Royal Society of Chemistry, 2017. 68
- 399 R. Speyer, *Thermal analysis of materials*. CRC press, 1993. 68
- 400 N. Mathis, "Transient thermal conductivity measurements: comparison of destructive and nondestructive techniques," *High Temperatures High Pressures(UK)*, vol. 32, no. 3, pp. 321–327, 2000. 68
- 401 A. Donaldson and R. Taylor, "Thermal diffusivity measurement by a radial heat flow method," *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 10, pp. 4584–4589, 1975. 68
- 402 F. P. Schlosser, *A guarded hot plate method for measuring the thermal conductivity of metals and non-metals*. PhD thesis, Monterey, California: US Naval Postgraduate School, 1958. 68
- 403 H. Wang and M. Sen, "Analysis of the 3-omega method for thermal conductivity measurement," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, no. 7-8, pp. 2102–2109, 2009. 68
- 404 Y. K. Koh, S. L. Singer, W. Kim, J. M. Zide, H. Lu, D. G. Cahill, A. Majumdar, and A. C. Gossard, "Comparison of the 3 ω method and time-domain thermoreflectance for measurements of the cross-plane thermal conductivity of epitaxial semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 5, p. 054303, 2009. 68
- 405 M. Ruoho, K. Valset, T. Finstad, and I. Tittonen, "Measurement of thin film thermal conductivity using the laser flash method," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 19, p. 195706, 2015. 68
- 406 M. Gustavsson, E. Karawacki, and S. E. Gustafsson, "Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors," *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, no. 12, pp. 3856–3859, 1994. 68, 70
- 407 Y. He, "Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 2. characterization of thermal greases," *Thermochimica acta*, vol. 436, no. 1-2, pp. 130–134, 2005. 68
- 408 H. Nagai, F. Rossignol, Y. Nakata, T. Tsurue, M. Suzuki, and T. Okutani, "Thermal conductivity measurement of liquid materials by a hot-disk method in short-duration microgravity environments," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 276, no. 1-2, pp. 117–123, 2000. 68
- 409 R. S. Prasher and J. C. Matayabas, "Thermal contact resistance of cured gel polymeric thermal interface material," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 27, no. 4, pp. 702–709, 2004. 68
- 410 K. Bala, P. R. Pradhan, N. Saxena, and M. Saksena, "Effective thermal conductivity of copper powders," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 22, no. 8, p. 1068, 1989. 68

- 411 Y. He, “Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. theoretical considerations,” *Thermochimica acta*, vol. 436, no. 1-2, pp. 122–129, 2005. 68, 69, 70
- 412 S. Gustafsson, “A device for measuring thermal properties of a sample of a substance. 1989,” *Google Patents*. 68
- 413 “Plastics — determination of thermal conductivity and thermal diffusivity — part 2: Transient plane heat source (hot disc) method; iso 22007-2:2015,” 08 2015. 68
- 414 S. E. Gustafsson, “Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials,” *Review of scientific instruments*, vol. 62, no. 3, pp. 797–804, 1991. 68, 69
- 415 J. Sauerhering, “Wärme- und Impulstransport in Schlicker-Reaktions-gesinterten Metallschäumen,” 2012. 69, 70
- 416 B. Mihiretie, D. Cederkrantz, A. Rosén, H. Otterberg, M. Sundin, S. Gustafsson, and M. Karlsteen, “Finite element modeling of the hot disc method,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 115, pp. 216–223, 2017. 69
- 417 S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J. Couderc, J. Baudour, E. Snoeck, and A. Rousset, “Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (ntc) thermistors,” *Solid State Ionics*, vol. 109, no. 3-4, pp. 229–237, 1998. 69
- 418 Q. Zheng, S. Kaur, C. Dames, and R. S. Prasher, “Analysis and improvement of the hot disk transient plane source method for low thermal conductivity materials,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 151, p. 119331, 2020. 70
- 419 M. Ahadi, M. Andisheh-Tadbir, M. Tam, and M. Bahrami, “An improved transient plane source method for measuring thermal conductivity of thin films: Deconvoluting thermal contact resistance,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 96, pp. 371–380, 2016. 70
- 420 R. Bracewell, “Heaviside’s unit step function,” *The Fourier Transform and Its Applications*, pp. 61–65, 2000. 70
- 421 S. E. Gustafsson, E. Karawacki, and M. A. Chohan, “Thermal transport studies of electrically conducting materials using the transient hot-strip technique,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 19, no. 5, p. 727, 1986. 70
- 422 Á. Lakatos, I. Csáky, and F. Kalmár, “Thermal conductivity measurements with different methods: a procedure for the estimation of the retardation time,” *Materials and Structures*, vol. 48, no. 5, pp. 1343–1353, 2015. 70
- 423 D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2015. 71
- 424 J. Hoffmann and F. L. im Carl-Hanser-Verlag, *Taschenbuch der Messtechnik*, vol. 65. 1998. 71
- 425 H. Topsoe, “Geometric factors in four point resistivity measurement,” *Bulletin*, vol. 472, no. 13, p. 63, 1968. 71
- 426 Ossila, “Sheet Resistance: A Guide to Theory,” 2021. 71

- 427 F. Smits, "Measurement of sheet resistivities with the four-point probe," *Bell System Technical Journal*, vol. 37, no. 3, pp. 711–718, 1958. 71, 72
- 428 R. A. Serway and J. W. Jewett, *Principles of physics*, vol. 1. Saunders College Pub. Fort Worth, TX, 1998. 72
- 429 S. M. Sze, Y. Li, and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 2021. 72
- 430 R. M. Miranda, J. P. Gandra, P. Vilaca, L. Quintino, and T. G. Santos, *Surface modification by solid state processing*. Woodhead Publishing, 2013. 72
- 431 T. Mühl, *Elektrische Messtechnik : Grundlagen, Messverfahren, Anwendungen*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017. 72
- 432 TIBKAT, "Highly efficient manufacturing of thermoelectric generators *HighTEG*: Öffentliche Projektdarstellung; Laufzeit: 01.04.2010-30.09.2014," 2014. 72, 144
- 433 C. Yeroglu and N. Tan, "Note on fractional-order proportional–integral–differential controller design," *IET control theory & applications*, vol. 5, no. 17, pp. 1978–1989, 2011. 74
- 434 H. Fessler and D. Fricker, "A theoretical analysis of the ring-on-ring loading disk test," *Journal of the American ceramic society*, vol. 67, no. 9, pp. 582–588, 1984. 74
- 435 M. Matthewson and J. Field, "An improved strength-measurement technique for brittle materials," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 13, no. 3, p. 355, 1980. 74
- 436 A. Kirstein and R. Woolley, "Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports," *J. Res. Natl. Bur. Stand. C*, vol. 71, no. 1, pp. 1–10, 1967. 74
- 437 D. Godfrey, "Fabrication, formulation, mechanical properties, and oxidation of sintered Si_3N_4 ceramics using disc specimens," *Materials science and technology*, vol. 1, no. 7, pp. 510–515, 1985. 74
- 438 D. Godfrey and S. John, "Disc flexure tests for the evaluation of ceramic strength," *Ceramic materials and components for engines*, pp. 657–665, 1986. 74
- 439 W. Byrne and R. Morrell, "Results of the UK interlaboratory strength test exercise," 2000. 74
- 440 A. Börger, P. Supancic, and R. Danzer, "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 9-10, pp. 1425–1436, 2002. 74, 75, 76
- 441 S. Rasche, S. Strobl, M. Kuna, R. Bermejo, and T. Lube, "Determination of strength and fracture toughness of small ceramic discs using the small punch test and the ball-on-three-balls test," *Procedia materials science*, vol. 3, pp. 961–966, 2014. 74
- 442 I. für Struktur-und Funktionskeramik Montanuniversität Leoben, "Ball on 3 Balls- Test (web-App)," 2020. 74
- 443 H. Zielke, M. Abendroth, and M. Kuna, "Determining fracture mechanical properties for brittle materials using the ball on three balls test combined with numerical simulations," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 86, pp. 19–24, 2016. 74
- 444 S. Strobl, S. Rasche, C. Krautgasser, E. Sharova, and T. Lube, "Fracture toughness testing of small ceramic discs and plates," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 6, pp. 1637–1642, 2014. 74

- 445 T. W. GmbH, “Kunststoffkugeln: die leichte Alternative zur Metallkugel. Produkteigenschaften Nylon / PA6.6,” 2021. 75
- 446 S. D. Poisson, *Recherches sur la probabilité des jugements en matière criminelle et en matière civile*. Bachelier, 1837. 75
- 447 J. Dankert and H. Dankert, *Technische Mechanik: Statik, Festigkeitslehre, Kinematik/Kinetik*. Springer-Verlag, 2009. 75
- 448 H. Koc, A. M. Mamedov, and E. Ozbay, “Structural, elastic, and electronic properties of topological insulators: Sb 2 te 3 and bi 2 te 3,” in *2013 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM)*, pp. 41–44, IEEE, 2013. 75
- 449 A. Börger, P. Supancic, and R. Danzer, “The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part ii: analysis of possible errors in the strength determination,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 10-11, pp. 2917–2928, 2004. 75, 76
- 450 L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, C. Wikström, and S. Wold, “Design of experiments,” *Principles and Applications, Learn ways AB, Stockholm*, 2000. 78
- 451 V. Nollau, *Statistische Analysen: mathematische Methoden der Planung und Auswertung von Versuchen*, vol. 37. Springer-Verlag, 2013. 78
- 452 N. G. Tsierkezos and I. E. Molinou, “Thermodynamic properties of water+ ethylene glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 k,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 43, no. 6, pp. 989–993, 1998. 79
- 453 L. Zhang, Y. Harima, and I. Imae, “Highly improved thermoelectric performances of pedot: Pss/swcnt composites by solvent treatment,” *Organic Electronics*, vol. 51, pp. 304–307, 2017. 79
- 454 *Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle); Begriffe, Formelzeichen; DIN 1310:1984-02*. No. DIN 1310:1984-02, 02 1984. 80
- 455 R. Ebermann and I. Elmadfa, *Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung*. Springer-Verlag, 2008. 84
- 456 H. Kittel, *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*. Colomb, 1971. 84
- 457 T. Runčevski, “Rietveld refinement practical powder diffraction pattern analysis using topas. by robert e. dinnebier, andreas leineweber and john so evans. de gruyter, 2019. pp. 331. price (paperback) eur 69.95, usd 80.99, gbp 63.50. isbn 978-3-11-045621-9, e-isbn (pdf) 978-3-11-046138-1,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 52, no. 5, 2019. 100
- 458 P. S. Whitfield, I. J. Davidson, L. D. Mitchell, S. A. Wilson, and S. J. Mills, “Problem solving with the topas macro language: corrections and constraints in simulated annealing and rietveld refinement,” in *Materials Science Forum*, vol. 651, pp. 11–25, Trans Tech Publ, 2010. 106
- 459 K. Knödel, H. Krummel, and G. Lange, *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten: Band 3: Geophysik*. Springer, 1997. 109
- 460 J. Qiu, Y. Yan, T. Luo, K. Tang, L. Yao, J. Zhang, M. Zhang, X. Su, G. Tan, H. Xie, et al., “3d printing of highly textured bulk thermoelectric materials: mechanically robust bisbte alloys with superior performance,” *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 10, pp. 3106–3117, 2019. 127, 133, 134, 140

- 461 J. Shi, H. Chen, S. Jia, and W. Wang, “3d printing fabrication of porous bismuth antimony telluride and study of the thermoelectric properties,” *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 37, pp. 370–375, 2019. 127, 133, 134, 140
- 462 O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, “Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene),” *Nature materials*, vol. 10, no. 6, pp. 429–433, 2011. 142, 145
- 463 C. Dreßler, “Herstellung, Simulation und Charakterisierung thermoelektrischer Generatoren auf Basis anisotroper Oxidmaterialien,” 2017. 146
- 464 A. G. Rösch, A. Gall, S. Aslan, M. Hecht, L. Franke, M. M. Mallick, L. Penth, D. Bahro, D. Friderich, and U. Lemmer, “Fully printed origami thermoelectric generators for energy-harvesting,” *npj Flexible Electronics*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, 2021. 146
- 465 J. Taylor, *Fehleranalyse: eine Einführung in die Untersuchung von Unsicherheiten in physikalischen Messungen*. John Wiley & Sons Australia, Limited, 1988. LX

Anhang

Übersicht der verwendeten Chemikalien, Geräte und Programme	XLVI
Rietveld-Analysen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen	XLVII
Rietveld-Analysen der Bi_2Te_3 -Versuchsreihen	LI
Ergebnisse der EDX-Messungen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen	LV
Ergebnisse der B3B-Messungen	LIX
Messfehlerbetrachtung der thermoelektrischen Gütezahlbestimmung	LX
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -Druckschichten	LXIII
Thermoelektrische Transportgrößen der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen	LXIX
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen	LXXIV
Datenverwaltung und -weitergabe der angefertigten Messungen	LXXVII

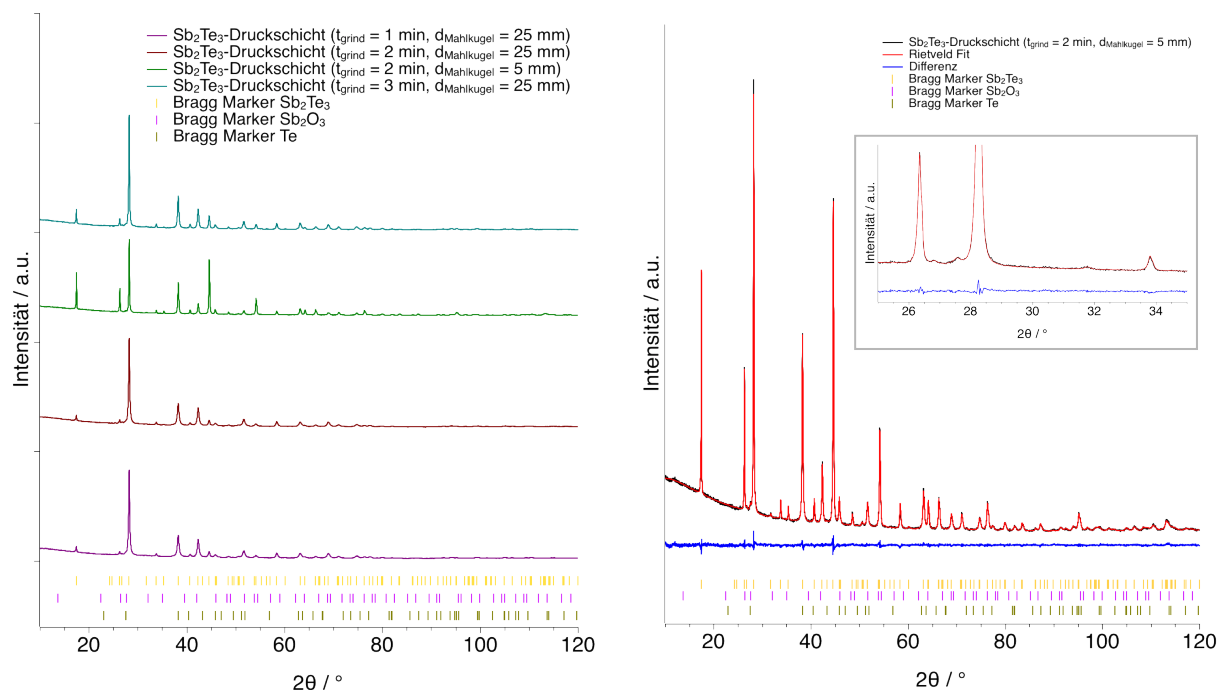
Übersicht der verwendeten Chemikalien, Geräte und Programme

Verwendete Chemikalien, Geräte und Programme in dieser Arbeit.

Chemikalien	Hersteller/ Lieferant
Antimontellurid (Sb_2Te_3)	Alfa Aesar, Kandel, DEU
Bismuttellurid (Bi_2Te_3)	LEAP Chem, Hangzhou, CHN
Diethylentriamin ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$)	Alfa Aesar, Kandel, DEU
Ethylenglykol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)	Alfa Aesar, Kandel, DEU
Geräte	Hersteller/ Lieferant
Filmziehrahmen	BYK Additives + Instruments, Wesel, DEU
Hot Disk TPS 2500 S	HotDisk AB, Göteborg, Schweden
Labordissolver DISPERMAT LC30	VMA-GETZMANN GmbH, Reichshof, DEU
Partikelgrößenmessgerät Mastersizer2000	Malvern Panalytical GmbH, Kassel, DEU
Prüfmaschine TIRATEST 28100	TIRA GmbH, Schalkau, DEU
Prüfmaschine TIRATEST 282	TIRA GmbH, Schalkau, DEU
Pumpe LABOPORT N 810.3 FT.18	KNF DAC GmbH, Hamburg, DEU
REM Scios 2 DualBeam	FEI/Philips, Hillsboro, USA
REM XL30 ESEM-FEG	FEI/Philips, Hillsboro, USA
Rohrofen CTF 12/65	Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen, DEU
Rotationsrheometer Physica MCR 301	Anton Paar GmbH, Ostfildern-Scharnhausen, DEU
Schichtdickenmessgerät TG 1250-0.1 FN	KERN & SOHN GmbH, Balingen-Frommern, DEU
Schichtwiderstandsmessgerät D-600	NAGY Messsysteme GmbH, Gäufelden, DEU
Schwingmühle MM 400	RETSCH, Haan, DEU
STEM Tecnai F20 FEG	FEI/Philips, Hillsboro, USA
TEM CM200	FEI/Philips, Hillsboro, USA
XRD D8 Discover	Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, DEU
XRD PANalytical Empyrean	Malvern Panalytical GmbH, Kassel, DEU
μ -CT Nanotom s	GE/ Phoenix Sensing and Inspection, Wunstdorf, DEU
Programme	Hersteller/ Lieferant
Crystal Maker 10.7	CrystalMaker Software Limited, Oxfordshire, UK
CTAnalyser 1.17	Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, DEU
DASYLab V12	measX GmbH & Co. KG, Mönchengladbach, DEU
DIFFRAC.EVA V6	Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, DEU
HighScore Plus V3	Malvern Panalytical GmbH, Kassel, DEU
Microsoft Excel V16	Microsoft, Berlin, DEU
Overleaf	Overleaf c/o Digital Science, London, UK
Phoenix Datas X 2.0	GE/Phoenix Sensing and Inspection, Wunstdorf, DEU
SciDavis 1.26	Sourceforge, Kalifornien, USA
Topas Academic V6	Coelho Software, Brisbane, AUS

Rietveld-Analysen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse der XRD-Messung der KRYO-Versuchsreihe dargestellt.



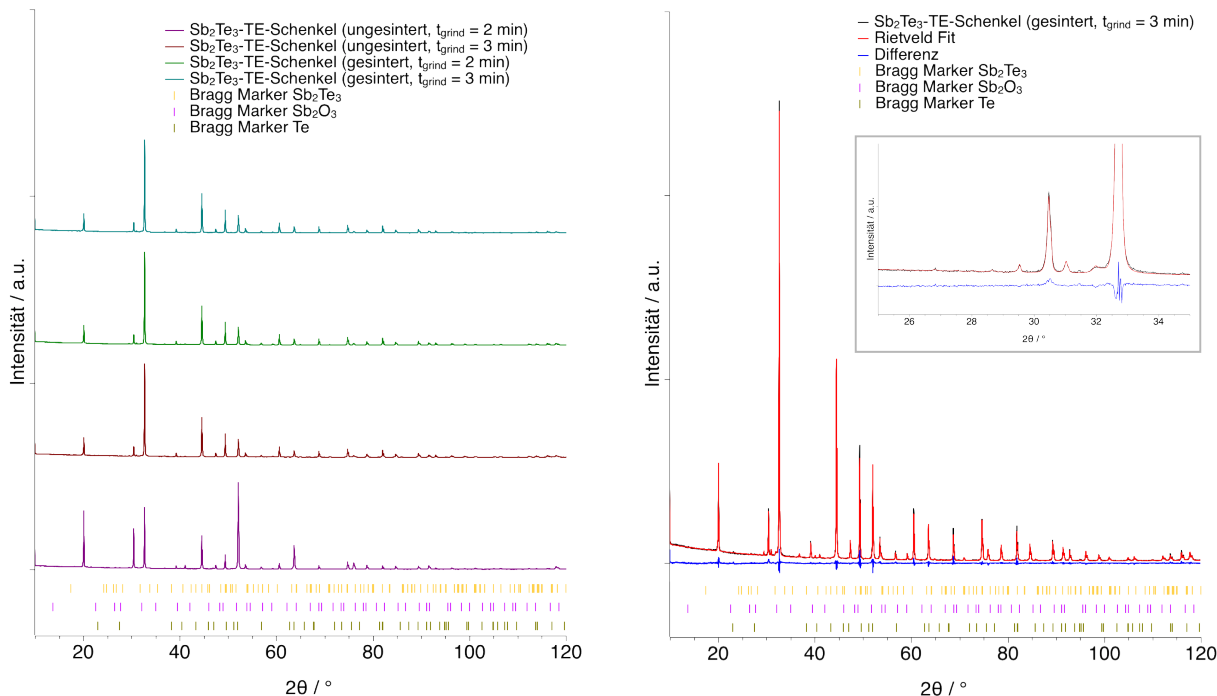
Links: Röntgendiffraktogramme der kryogen prozessierten Sb_2Te_3 -Druckschichten in Abhängigkeit von der Mahldauer (t_{grind}). **Rechts:** Rietveld-Verfeinerung der kryogen prozessierten Sb_2Te_3 -Druckschicht mit $t_{\text{grind}} = 2 \text{ min}$ und $d_{\text{Mahlkugel}} = 5 \text{ mm}$. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe zur kryogenen Prozessierung (KRYO) bei konstanter Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 465 \text{ }^\circ\text{C}$ / 40 min).

Versuch	Sb_2Te_3 in Gew.%	Sb_2O_3 in Gew.%	Te in Gew.%
KRYO-SB2TE3-1	99,5	-	0,5
KRYO-SB2TE3-2	99,2	-	0,8
KRYO-SB2TE3-3	98,3	-	1,7
KRYO-SB2TE3-4	98,7	-	1,3

Rietveld-Analysen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse der XRD-Messung der kryogen prozessierten TE-Schenkel aus der TAB-Versuchsreihe dargestellt.



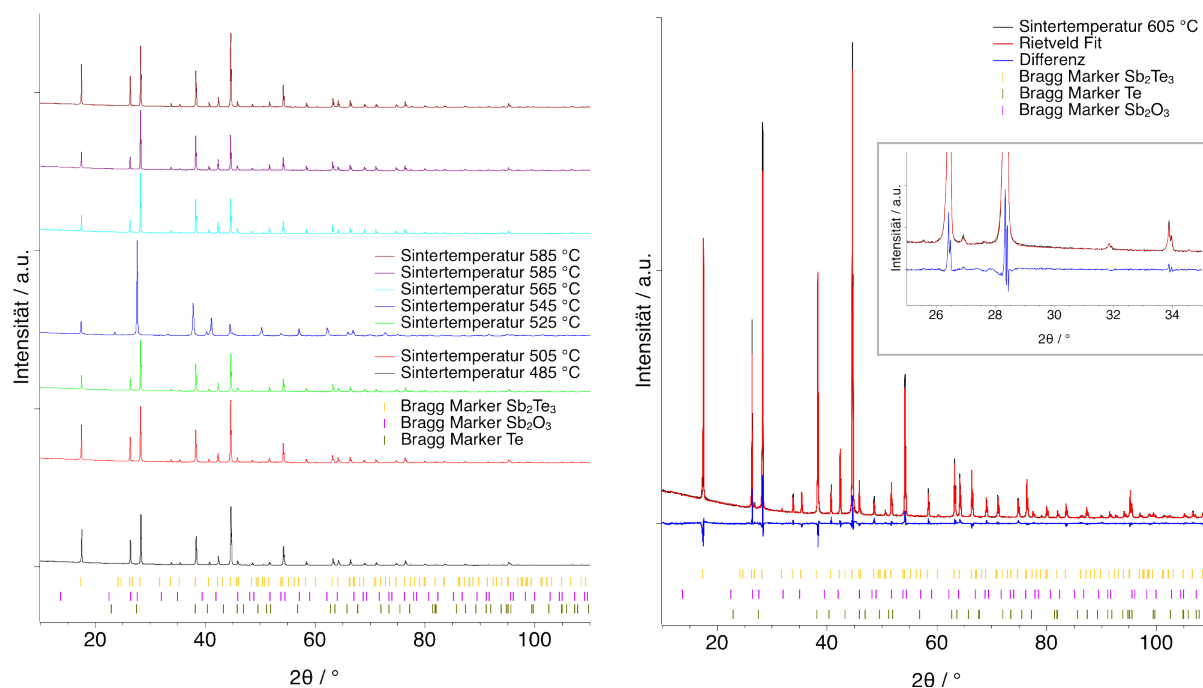
Links: Röntgendiffraktogramme der (un)gesinterten TE-Schenkel aus kryogen prozessierten Sb_2Te_3 -Pulver in Abhängigkeit von der Mahldauer (t_{grind}). **Rechts:** Rietveld-Verfeinerung des gesinterten TE-Schenkels aus kryogen prozessierten Sb_2Te_3 -Pulver mit $t_{\text{grind}} = 3$ min. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe zum Matrizenpressen (TAB) bei konstanter Sintertemperatur/ -dauer ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C} / 160$ min)

Versuch	Sb_2Te_3 in Gew.%		Sb_2O_3 in Gew.%		Te in Gew.%	
	ungesintert	gesintert	ungesintert	gesintert	ungesintert	gesintert
TAB-SB2TE3-KRYO2	100	99,2	-	0,3	-	0,5
TAB-SB2TE3-KRYO3	100	99,2	-	0,3	-	0,6
TAB-SB2TE3-EDUKT	100	99,8	-	-	-	0,2

Rietveld-Analysen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse der XRD-Messung der STV-Versuchsreihe dargestellt.



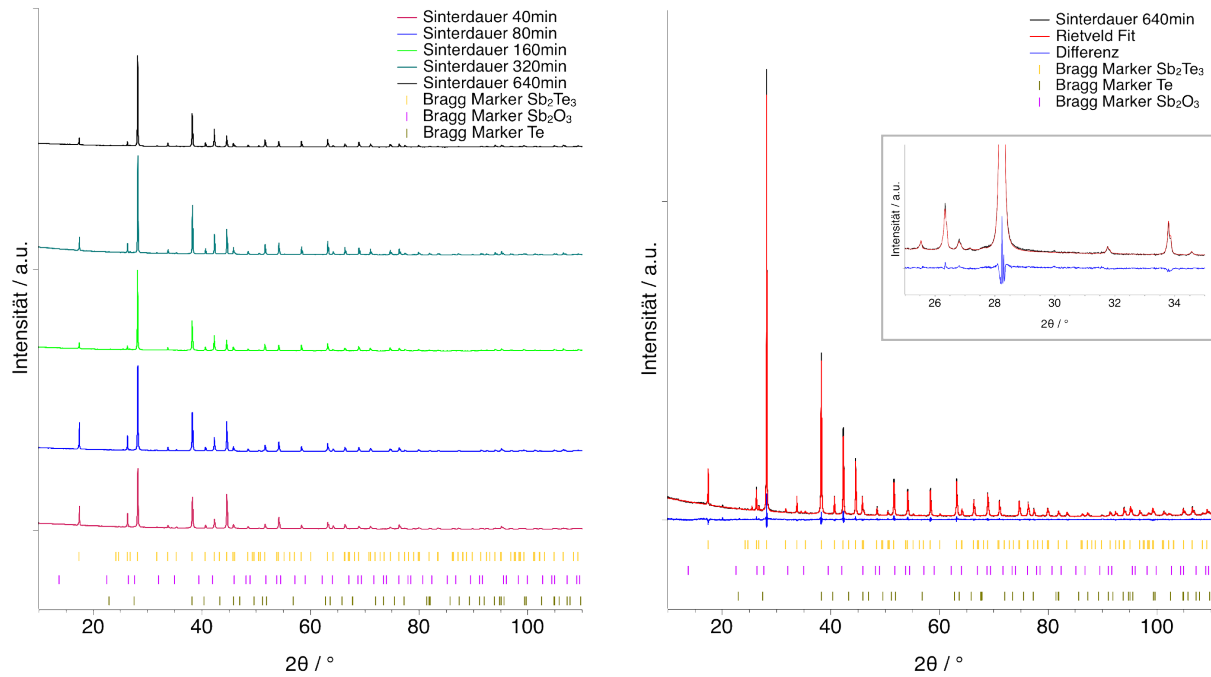
Links: Röntgenpulverdiffraktogramme der Sb_2Te_3 -Druckschichten in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Sintertemperatur. **Rechts:** Rietveld-Analyse der Sb_2Te_3 -Druckschicht mit $T_s = 605^\circ\text{C}$. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe zur Sintertemperaturvariation (STV) bei konstanter Sinterdauer ($t_{\text{sint}} = 40 \text{ min}$).

Versuch	Sb_2Te_3 in wt.%	Sb_2O_3 in wt.%	Te in wt.%
STV-SB2TE3-485	99,49	0,20	0,31
STV-SB2TE3-505	99,59	0,04	0,37
STV-SB2TE3-525	99,78	0,02	0,20
STV-SB2TE3-545	98,26	0,04	1,70
STV-SB2TE3-565	99,95	0,04	0,01
STV-SB2TE3-585	99,81	0,12	0,07
STV-SB2TE3-605	99,41	0,31	0,28

Rietveld-Analysen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse der XRD-Messung der SDV-Versuchsreihe dargestellt.



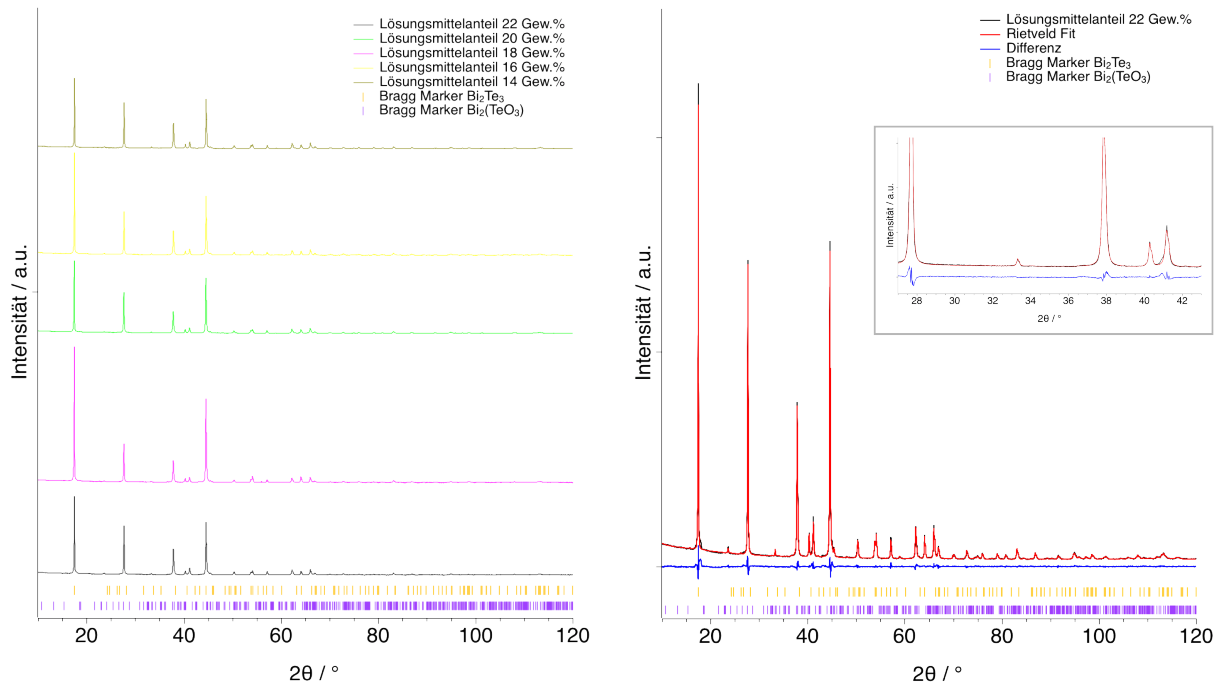
Links: Röntgenpulverdiffraktogramme der Sb_2Te_3 -Druckschichten in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Sinterdauer. **Rechts:** Rietveld-Analyse der Sb_2Te_3 -Druckschicht mit $t_s = 640$ min. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Sb_2Te_3 -Versuchsreihe zur Sinterdauervariation (SDV) bei konstanter Sintertemperatur ($T_{\text{sint}} = 465^\circ\text{C}$).

Versuch	Sb_2Te_3 in wt.%	Sb_2O_3 in wt.%	Te in wt.%
SDV-SB2TE3-40	99,49	0,17	0,33
SDV-SB2TE3-80	99,59	0,20	0,21
SDV-SB2TE3-160	99,5	0,20	0,30
SDV-SB2TE3-320	98,73	-	1,27
SDV-SB2TE3-640	99,40	0,30	0,30

Rietveld-Analysen der Bi_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse der XRD-Messung der LMV-Versuchsreihe dargestellt.



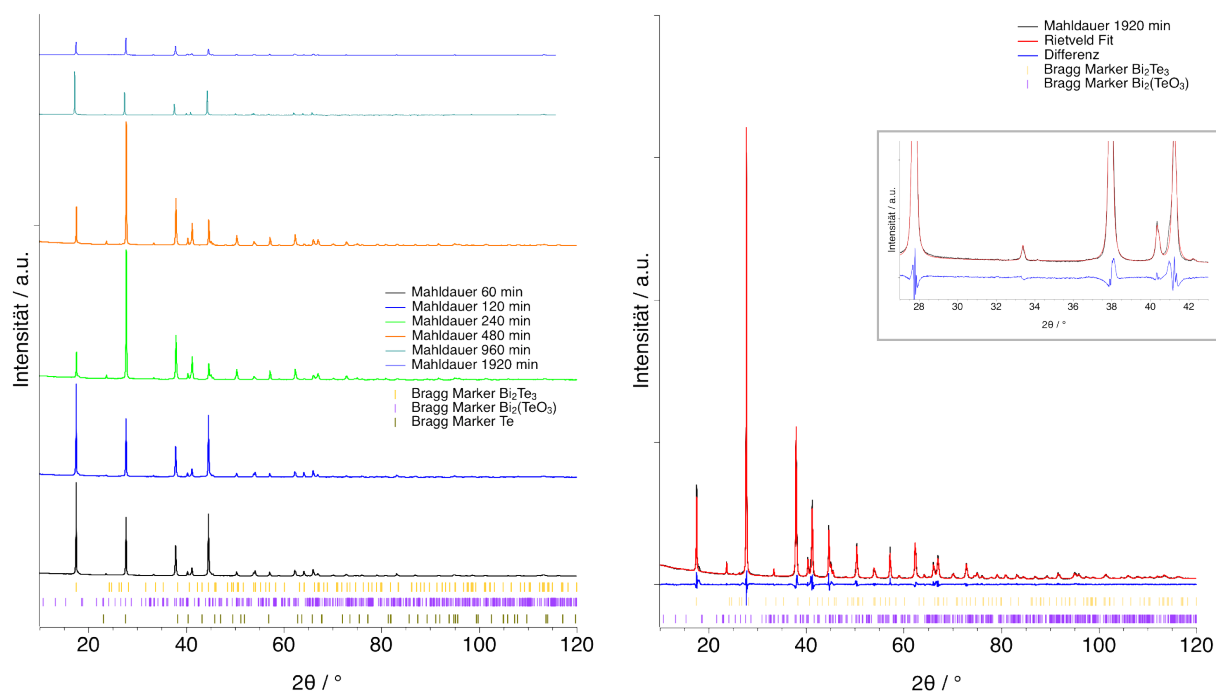
Links: Röntgenpulverdiffraktogramme der Bi_2Te_3 -Druckschichten in Abhängigkeit vom unterschiedlichen Lösungsmittelgehalt. **Rechts:** Rietveld-Analyse der Bi_2Te_3 -Druckschicht mit einem Lösungsmittelgehalt von 22 Gew.%. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Bi_2Te_3 -Versuchsreihe zur Lösungsmittelvariation (LMV) bei konstanten Sinterparametern ($T_{\text{sint}} = 435^\circ\text{C}$, $t_{\text{sint}} = 40 \text{ min}$).

Versuch	Bi_2Te_3 in wt.%	$\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ in wt.%
LMV-BI2TE3-14	100	-
LMV-BI2TE3-16	100	-
LMV-BI2TE3-18	100	-
LMV-BI2TE3-22	100	-

Rietveld-Analysen der Bi_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse der XRD-Messung der MDV-Versuchsreihe dargestellt.



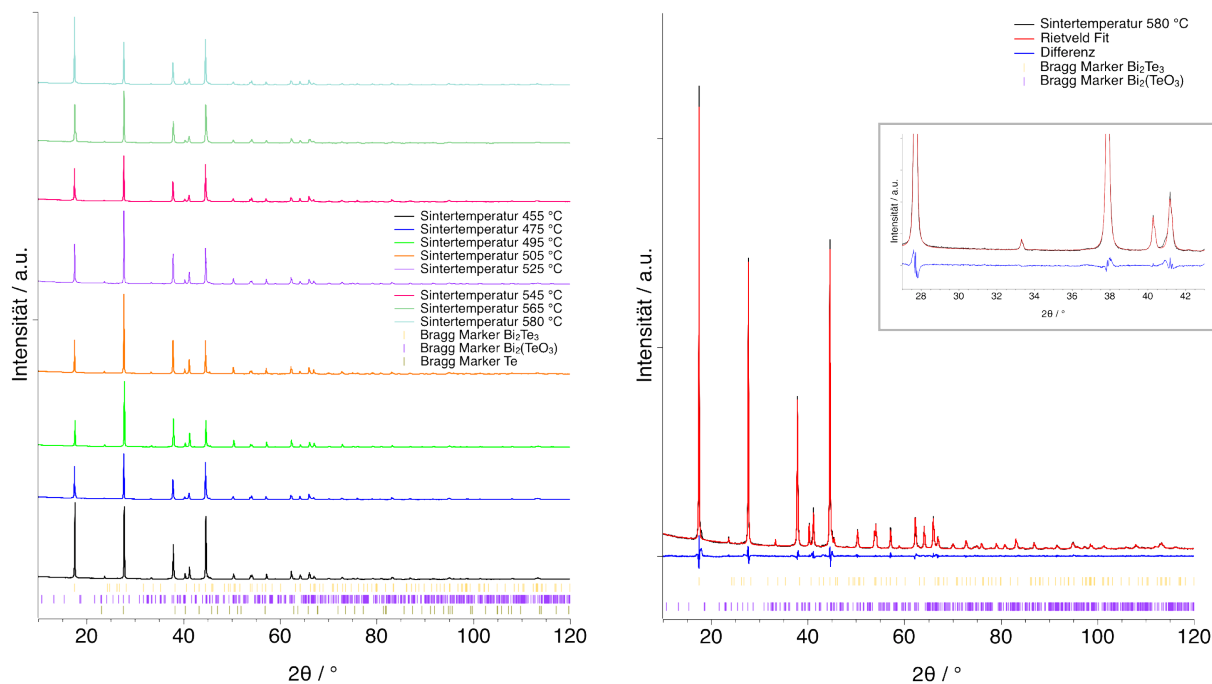
Links: Röntgendiffraktogramme der Bi_2Te_3 -Druckschichten mit unterschiedlichen Mahldauerintervallen. **Rechts:** Rietveld-Analyse der Bi_2Te_3 -Probe mit 1920 min Mahldauer. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Bi_2Te_3 -Versuchsreihe zur Mahldauervariation (MDV) bei konstanten Sinterparametern ($T_{\text{sint}} = 435^\circ\text{C}$, $t_{\text{sint}} = 40 \text{ min}$).

Versuch	Bi_2Te_3 in wt.%	$\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ in wt.%
MDV-BI2TE3-60	100	-
MDV-BI2TE3-120	100	-
MDV-BI2TE3-240	100	-
MDV-BI2TE3-480	100	-
MDV-BI2TE3-960	100	-
MDV-BI2TE3-1920	100	-

Rietveld-Analysen der Bi_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse der XRD-Messung der STV-Versuchsreihe dargestellt.



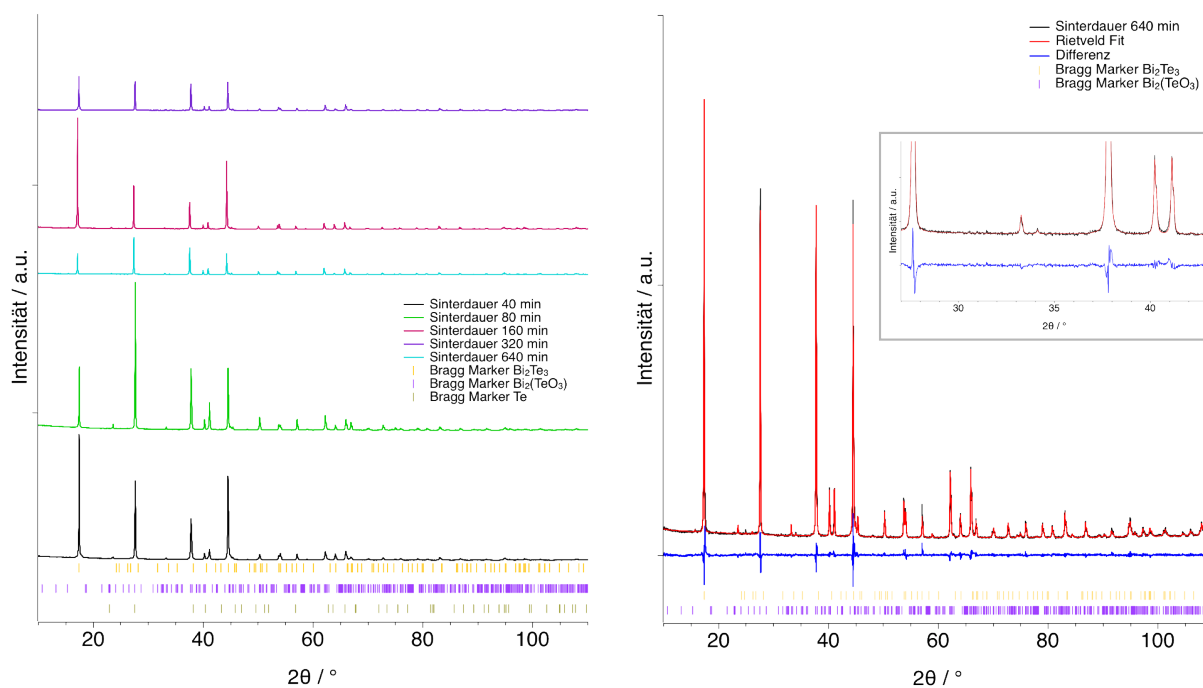
Links: Röntgendiffraktogramme der Bi_2Te_3 -Druckschichten mit unterschiedlichen Sintertemperaturen. **Rechts:** Rietveld-Analyse der Bi_2Te_3 -Probe mit $T_{\text{sint}} = 580^\circ\text{C}$. **Inlet:** Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Bi_2Te_3 -Versuchsreihe zur Sintertemperaturvariation (STV) bei konstanter Sinterdauer ($t_{\text{sint}} = 40 \text{ min}$).

Versuch	Bi_2Te_3 in wt.%	$\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ in wt.%
STV-BI2TE3-455	100	-
STV-BI2TE3-475	100	-
STV-BI2TE3-495	100	-
STV-BI2TE3-505	100	-
STV-BI2TE3-525	100	-
STV-BI2TE3-545	100	-
STV-BI2TE3-565	100	-
STV-BI2TE3-580	100	-

Rietveld-Analysen der Bi_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse der XRD-Messung der SDV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Röntgendiffraktogramme der Bi_2Te_3 -Druckschichten mit unterschiedlichen Sinterdauern. **Rechts:** Rietveld-Analyse der Bi_2Te_3 -Probe mit $t_{\text{sint}} = 640$ min.

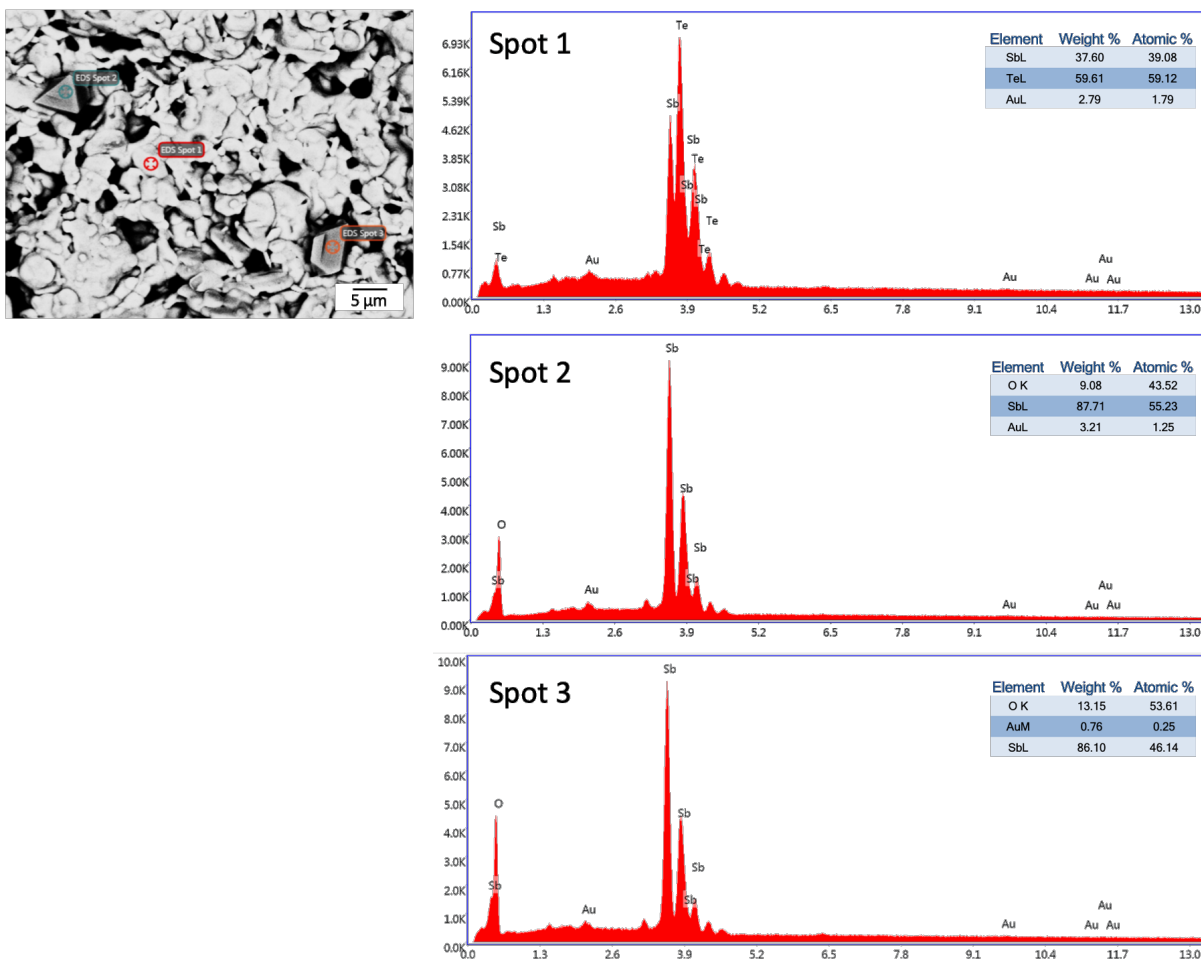
Inlet: Bereichsvergrößerung der Hauptreflexlagen der Fremdphasen.

Phasenzusammensetzung (in Gew.%) für die Bi_2Te_3 -Versuchsreihe zur Sinterdauernvariation (SDV) bei konstanter Sintertemperatur ($T_{\text{sint}} = 435^\circ\text{C}$).

Versuch	Bi_2Te_3 in wt.%	$\text{Bi}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ in wt.%
SDV-BI2TE3-40	100	-
SDV-BI2TE3-80	100	-
SDV-BI2TE3-160	100	-
SDV-BI2TE3-320	100	-
SDV-BI2TE3-640	100	-

Ergebnisse der EDX-Messungen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen

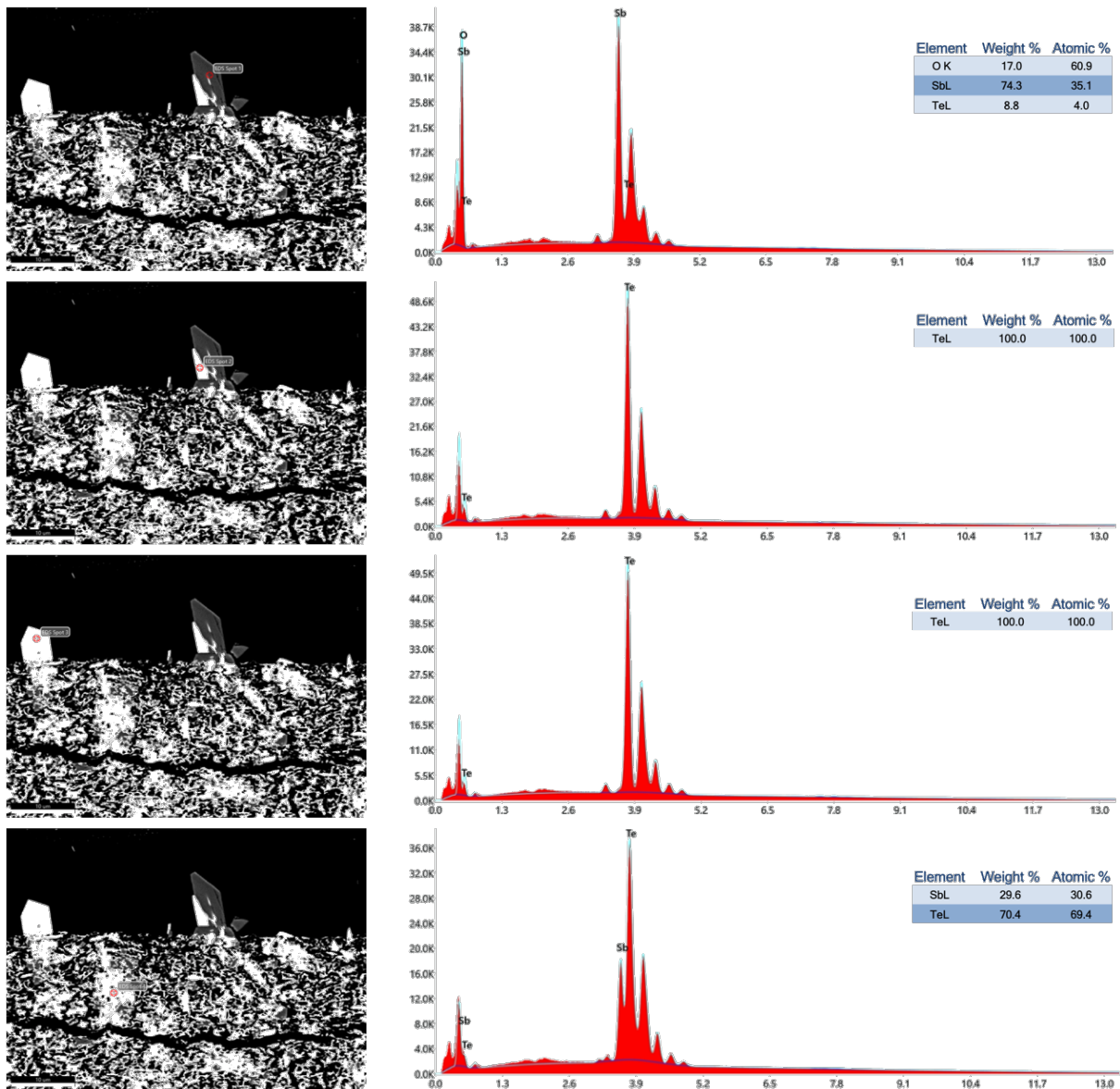
Folgend werden die Ergebnisse der EDX-Messung für die MDV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: REM-Übersichtsaufnahme mit Oxidkristallen auf der Sb_2Te_3 -Druckschicht mit einer Mahldauer von 960 min. **Rechts:** EDX-Spektren der einzelnen Messpunkte.

Ergebnisse der EDX-Messungen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen

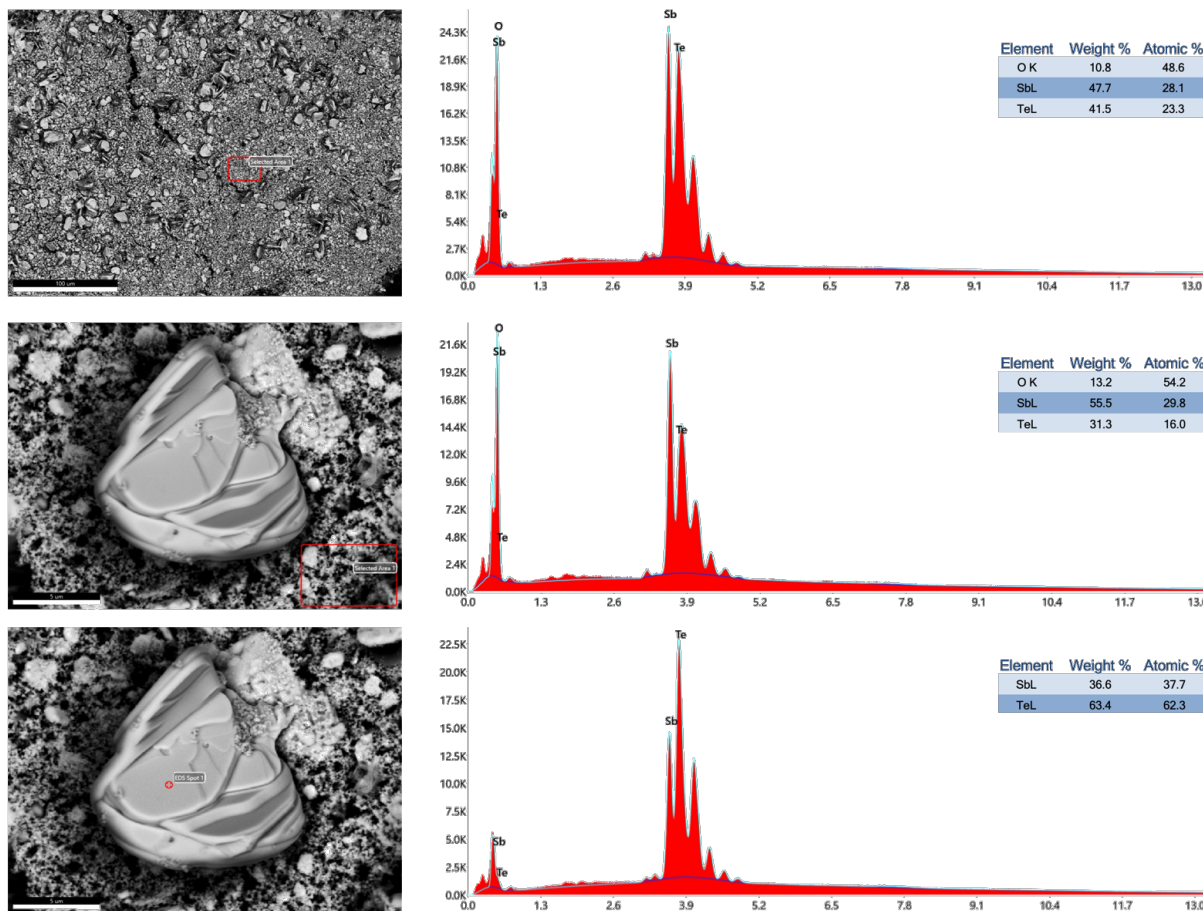
Folgend werden die Ergebnisse der EDX-Messung für die MDV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: REM-Übersichtsaufnahmen mit Fremdphasenkristallen auf der Sb_2Te_3 -Druckschicht mit einer Mahldauer von 1920 min. **Rechts:** EDX-Spektren der einzelnen Messpunkte.

Ergebnisse der EDX-Messungen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen

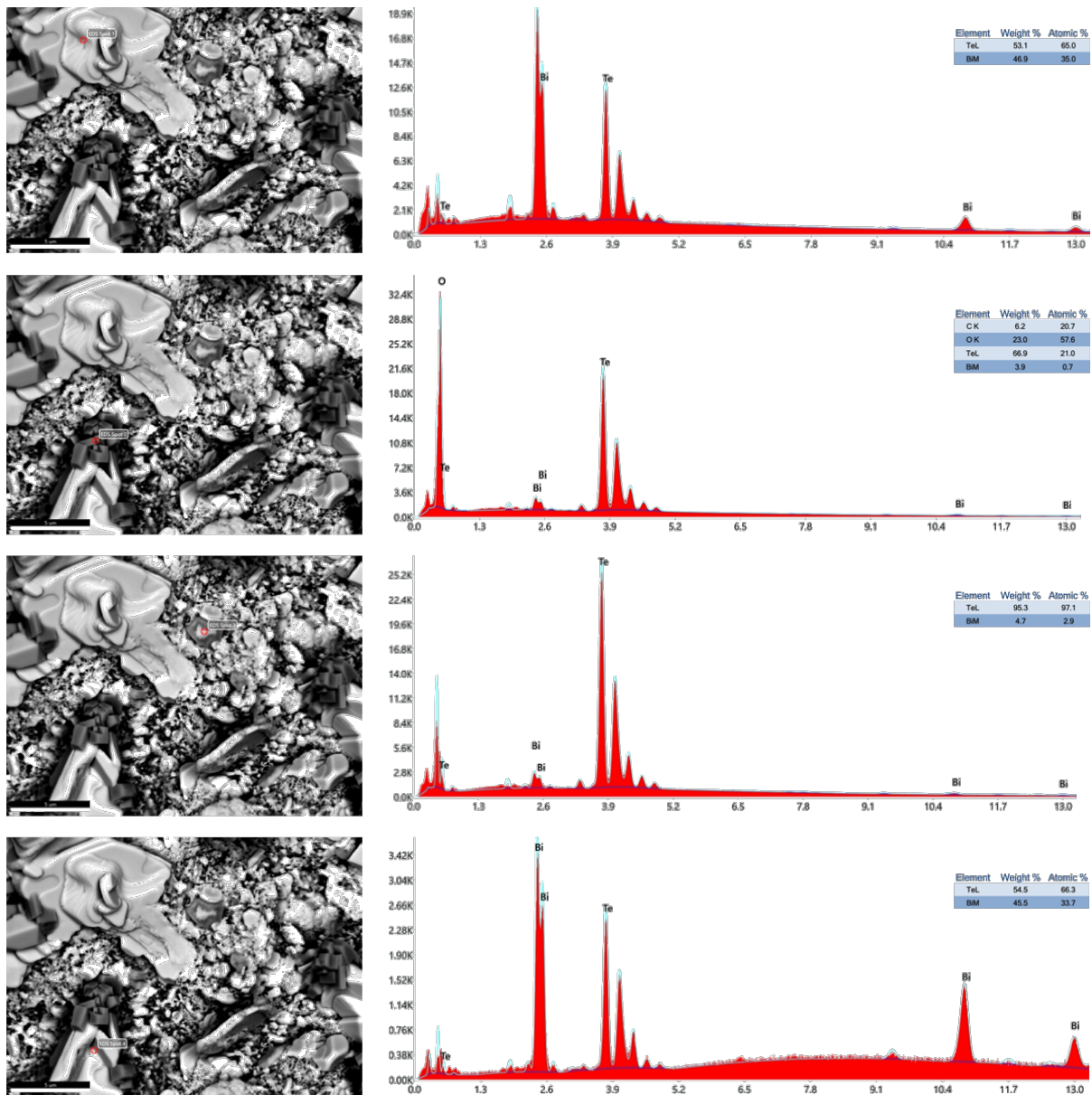
Folgend werden die Ergebnisse der EDX-Messung für die TAB-Versuchsreihe dargestellt.



Links: REM-Übersichtsaufnahmen mit Kristallwachstum auf und in den Sb_2Te_3 -TE-Schenkeln mit einer Mahldauer von 1920 min. **Rechts:** EDX-Spektren der einzelnen Messpunkte.

Ergebnisse der EDX-Messungen der Sb_2Te_3 -Versuchsreihen

Folgend werden die Ergebnisse der EDX-Messung für die TAB-Versuchsreihe dargestellt.



Links: REM-Übersichtsaufnahmen mit Kristallwachstum auf und in den Bi_2Te_3 -TE-Schenkeln mit einer Mahldauer von 1920 min. **Rechts:** EDX-Spektren der einzelnen Messpunkte.

Ergebnisse der B3B-Messungen

Folgend werden Übersichtsaufnahmen zum Bruchverhalten der Druckschichten dieser Arbeit für die B3B-Versuche dargestellt.



Bruchverhalten der Druckschichten aus verschiedenen Perspektiven.

Messfehlerbetrachtung zur Ermittlung der thermoelektrischen Gütezahl

Folgend wird die detaillierte Ermittlung der thermoelektrischen Güte zT unter Normalbedingungen (vgl. Gleichung 2.61) inkl. Messfehlerbetrachtung beispielhaft an der Probe LMV-SB2TE3-EG-22 dargestellt. Die angewendete Fehlerstatistik^[465] basiert auf der Gauss'schen Normalverteilung w in Abhängigkeit vom Messwert x (siehe folgende Gleichung).

$$w(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

Hierbei entsprechen μ dem Erwartungswert (auch Zentralwert genannt) und σ der Standardabweichung (siehe folgende Gleichung).

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

In dieser Arbeit wird für die Gauss-Verteilung das Intervall von $\mu - 2\sigma$ bis $\mu + 2\sigma$ festgelegt und bedeutet, dass ca. 95 % aller Messwerte sich darin befinden. Hinzu kommt die Verwendung des Konfidenzintervalls (siehe folgende Gleichung).

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}$$

Dabei handelt es sich um eine statistische Größe, die in enger Verbindung mit der empirischen Standardabweichung steht und ein Intervall angibt, dass ober-/ unterhalb des Mittelwertes \bar{x} abgetragen wird. Hinzu kommt der Korrekturfaktor t der für eine endliche Anzahl von Messungen genutzt wird. Zusammen mit dem Konfidenzintervall \bar{s} werden die Messwerte dieser Arbeit mit Messfehler ($t \cdot \bar{s}$) bestimmt (siehe folgende Gleichung).

$$x = \bar{x} \pm t \cdot \bar{s}$$

Somit wurde als erstes die Schichtdicke d der Probe (vgl. Abschnitt 4.3) bestimmt.

Schichtdickenbestimmung mit Messfehlerbetrachtung.		
	Einheit	Wert
Größtfehler Hersteller	%	3
Größtfehler	μm	4,4
Konfidenzintervall	μm	1,83
Irrtumswahrscheinlichkeit (Sicherheit 95 %)	%	5
empirische Standardabweichung	μm	4,4
Umfang der Stichprobe	-	25
Δd - Schichtdicke	μm	6,27
Schichtdicke d	μm	148 ± 6

Wie in der voran dargestellten Tabelle, wurde an 25 Messpunkten, über die gesamte Probenfläche verteilt, mit einem Gerätegrößtfehler von 3 % die Schichtdicke gemessen.

Anschließend wurde der Widerstand der Probe bestimmt (vgl. Gleichung 4.20). Hierfür wurde der Schichtwiderstand mit der Vier-Punkt-Messung (vgl. Abschnitt 4.7) an 20 Punkten über die gesamte Probenfläche gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle gezeigt.

Widerstandsbestimmung mit Messfehlerbetrachtung.		
	Einheit	Wert
Größtfehler Hersteller	%	1,5
Größtfehler	Ω	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Konfidenzintervall	Ω	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Irrtumswahrscheinlichkeit (Sicherheit 95 %)	%	5
empirische Standardabweichung	Ω	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Umfang der Stichprobe	-	20
ΔR - Schicht	Ω	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Widerstand R	Ω	$73,8 \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$

Folgend wurde der Seebeck-Koeffizient gemessen (vgl. Abschnitt 4.8). Hierzu wurden 250 aufgenommene Messwerte aus der Messsoftware DASyLab für $\Delta K = 20$ K verwendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Seebeck-Koeffizientenbestimmung mit Messfehlerbetrachtung.		
	Einheit	Wert
Größtfehler Hersteller	%	3
Größtfehler	$\mu\text{V}/\text{K}$	2,89
Konfidenzintervall	$\mu\text{V}/\text{K}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Irrtumswahrscheinlichkeit (Sicherheit 95 %)	%	5
empirische Standardabweichung	$\mu\text{V}/\text{K}$	0,04
Umfang der Stichprobe	-	250
ΔS - Seebeck-Koeffizient	$\mu\text{V}/\text{K}$	2,90
Seebeck-Koeffizient S	$\mu\text{V}/\text{K}$	$96,6 \pm 2,9$

Abschließend wurde mit der Hot-Disk-Messung die Wärmeleitfähigkeit der Schicht aus einer Messreihe von 40 Messungen bestimmt (vgl. Abschnitt 4.6). Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit Messfehlerbetrachtung.		
	Einheit	Wert
Größtfehler Hersteller	%	5
Größtfehler	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Konfidenzintervall	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
Irrtumswahrscheinlichkeit (Sicherheit 95 %)	%	5
empirische Standardabweichung	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Umfang der Stichprobe	-	40
$\Delta\kappa$ - Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Wärmeleitfähigkeit κ	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$80 \pm 4 \cdot 10^{-3}$

Mit den bestimmten thermoelektrischen Transportkoeffizienten der Druckschicht LMV-SB2TE3-EG-22 konnte nun die dimensionslose Gütezahl zT über die sog. Leistungskennzahl $z = S^2/(\rho \cdot \kappa)$ bestimmt werden (vgl. Abschnitt 2.1.3). Der absolute Messfehler der Leistungskennzahl ergibt sich hierbei über die partielle Ableitung der Fehlerfortpflanzung folgendermaßen.

$$\Delta z = \left| \frac{2 \cdot S}{\kappa \cdot d \cdot R} \right| \Delta S + \left| -\frac{S^2}{\kappa \cdot R \cdot d^2} \right| \Delta d + \left| -\frac{S^2}{\kappa \cdot d \cdot R^2} \right| \Delta R + \left| -\frac{S^2}{d \cdot R \cdot \kappa^2} \right| \Delta \kappa$$

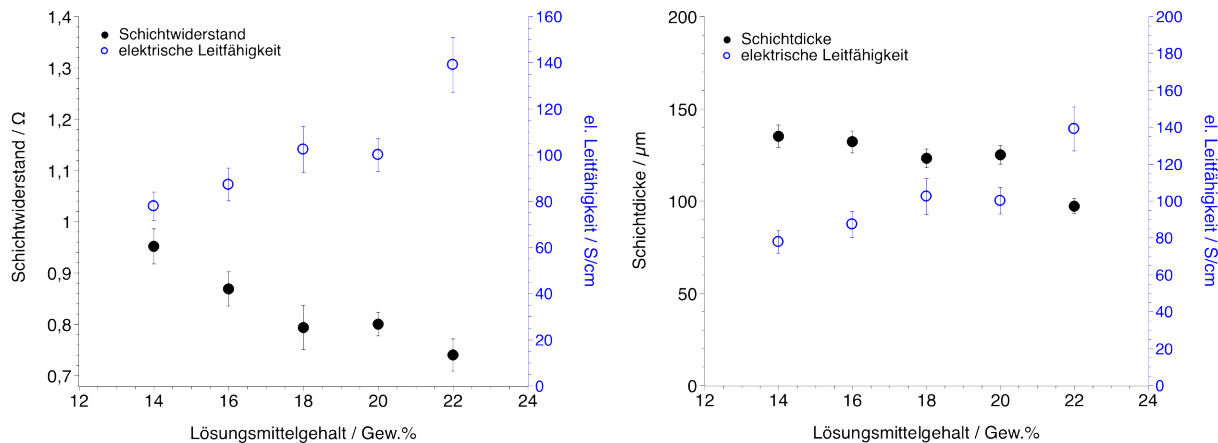
Da die absolute Temperatur $T = 293,15 \text{ K}$ bei der Berechnung der thermoelektrischen Gütezahl als Konstante eingeht, ist der relative Messfehler der Leistungskennzahl z mit dem von zT gleich. Das Ergebnis für zT setzt sich demnach wie in der folgenden Tabelle gezeigt zusammen.

Thermoelektrische Güte der Druckschicht LMV-SB2TE3-EG-22
mit Messfehlerbetrachtung.

	Einheit	Wert
Leistungskennzahl z	K^{-1}	$1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$
Relativer Fehler Δz	%	19,5
Thermoelektrische Gütezahl zT	-	$3,3 \pm 0,6$
Anteil von S am Δz	%	47
Anteil von d am Δz	%	7
Anteil von R am Δz	%	24
Anteil von κ am Δz	%	22

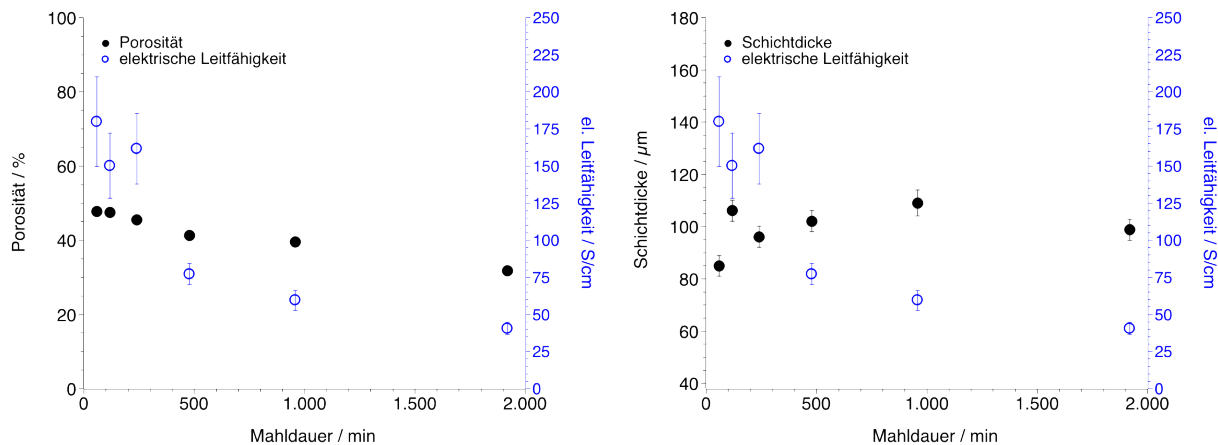
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -Druckschichten

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Bi_2Te_3 -LMV-Versuchsreihe dargestellt.



Elektrische Leitfähigkeit und Schichtwiderstände der Bi_2Te_3 -Druckschichten der LMV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von dem Lösungsmittelgehalt (links) und der Schichtdicke (rechts).

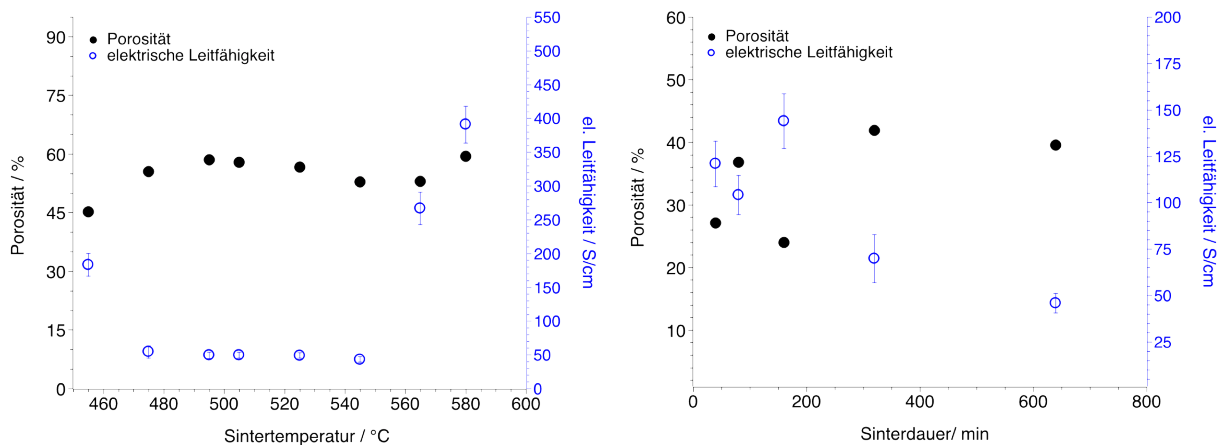
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Bi_2Te_3 -MDV-Versuchsreihe dargestellt.



Elektrische Leitfähigkeit der Bi_2Te_3 -Druckschichten der MDV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer, der Porosität und der Schichtdicke.

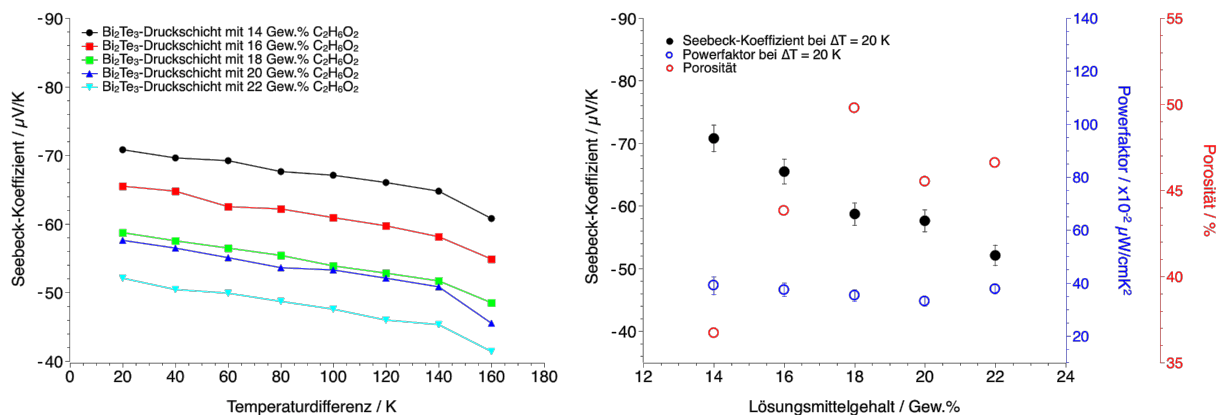
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -Druckschichten

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Bi_2Te_3 -STV und SDV-Versuchsreihe dargestellt.



Elektrische Leitfähigkeit und Schichtwiderstände der Bi_2Te_3 -Druckschichten der **links:** STV- und **rechts:** SDV-Versuchsreihe.

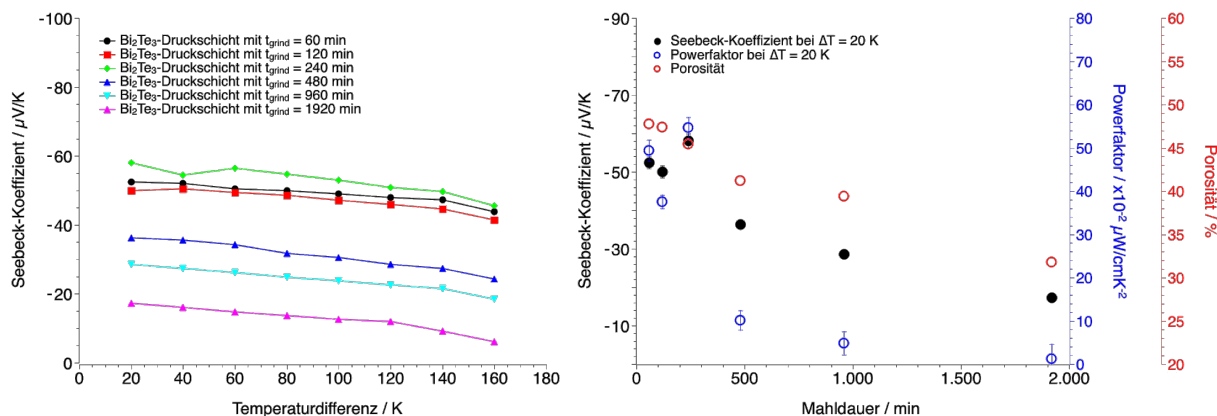
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und des Powerfaktors der Bi_2Te_3 -LMV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Seebeck-Koeffizienten der Bi_2Te_3 -Druckschichten der LMV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgehalt.

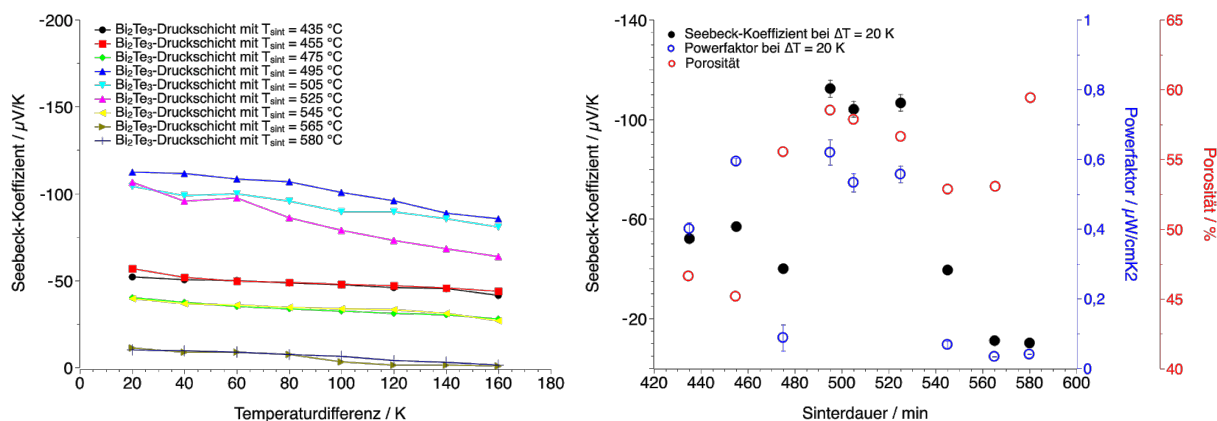
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -Druckschichten

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und des Powerfaktors der Bi_2Te_3 -MDV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Seebeck-Koeffizienten der Bi_2Te_3 -Druckschichten der MDV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20\text{ K}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer.

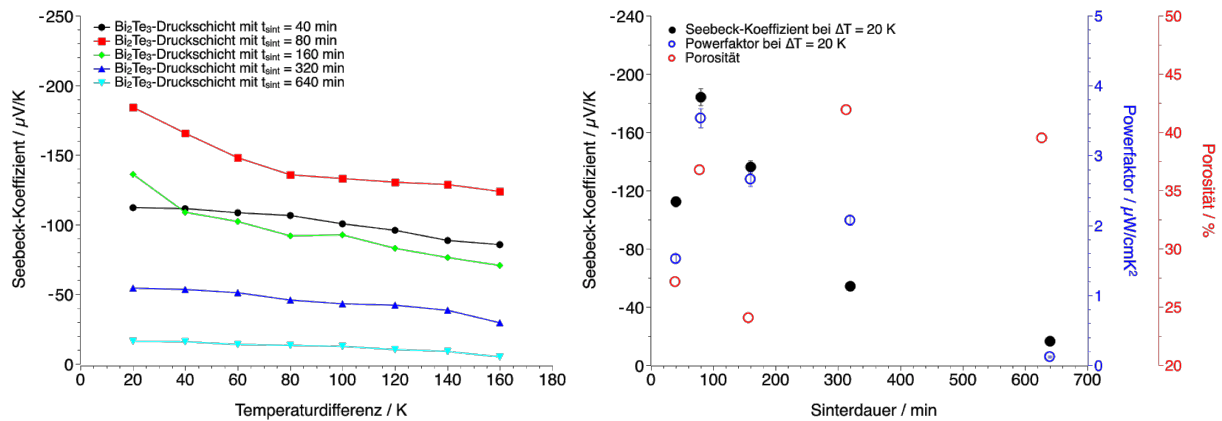
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und des Powerfaktors der Bi_2Te_3 -STV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Seebeck-Koeffizienten der Bi_2Te_3 -Druckschichten der STV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20\text{ K}$ in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

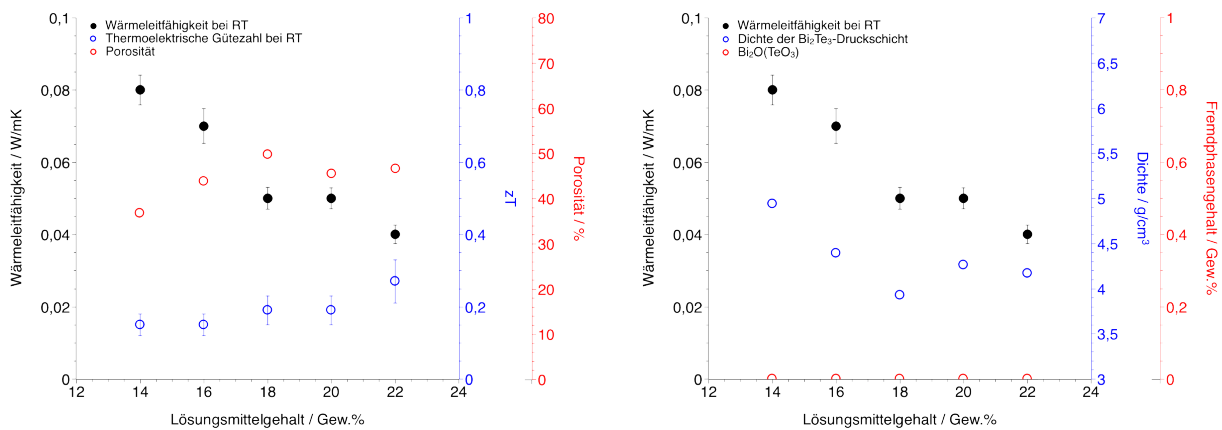
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -Druckschichten

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und des Powerfaktors der Bi_2Te_3 -SDV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Seebeck-Koeffizienten der Bi_2Te_3 -Druckschichten der SDV-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten bei $\Delta T = 20\text{ K}$ in Abhängigkeit von der Sinterdauer.

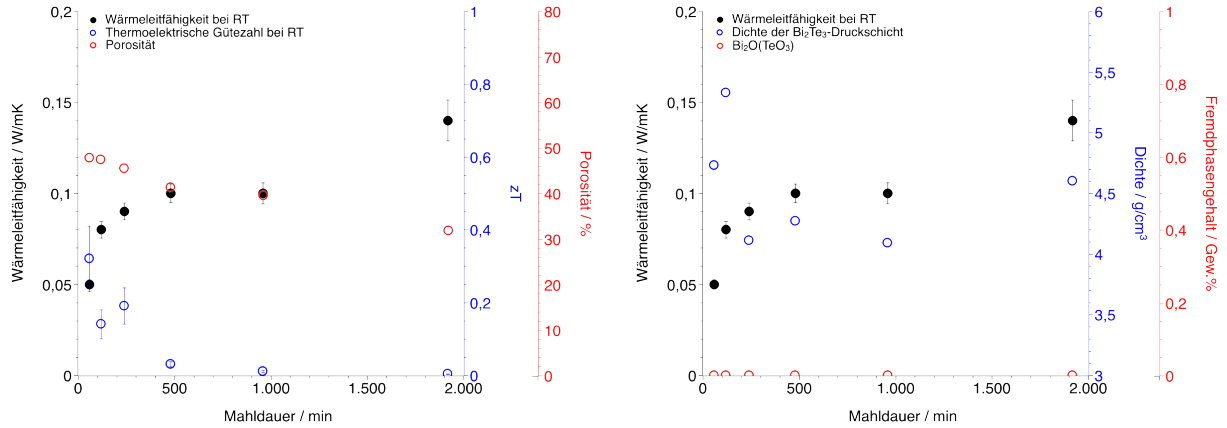
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der thermoelektrischen Güte der Bi_2Te_3 -LMV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten der LMV-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Fremdphasengehalt der Bi_2Te_3 -Druckschichten bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

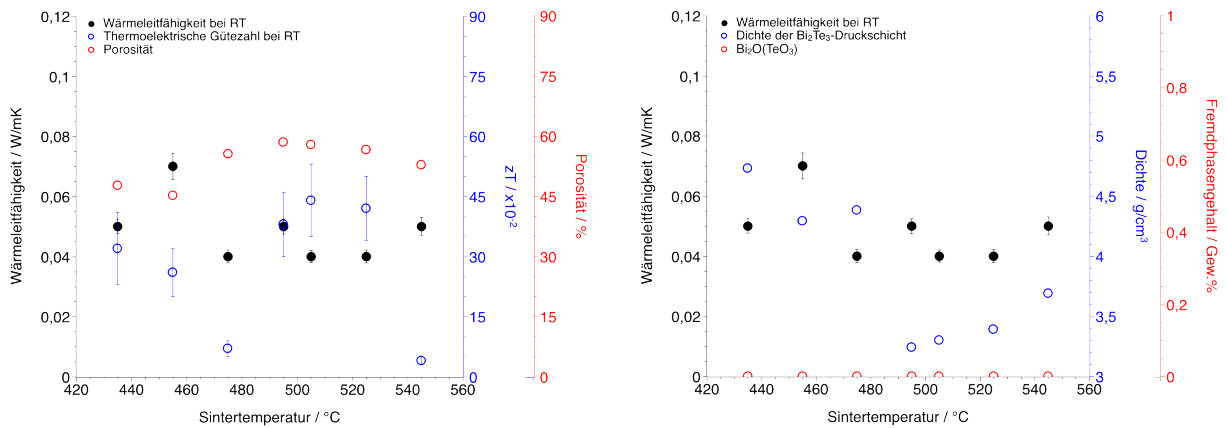
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -Druckschichten

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der thermoelektrischen Güte der Bi_2Te_3 -MDV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten der MDV-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Fremdphasengehalt der Bi_2Te_3 -Druckschichten bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

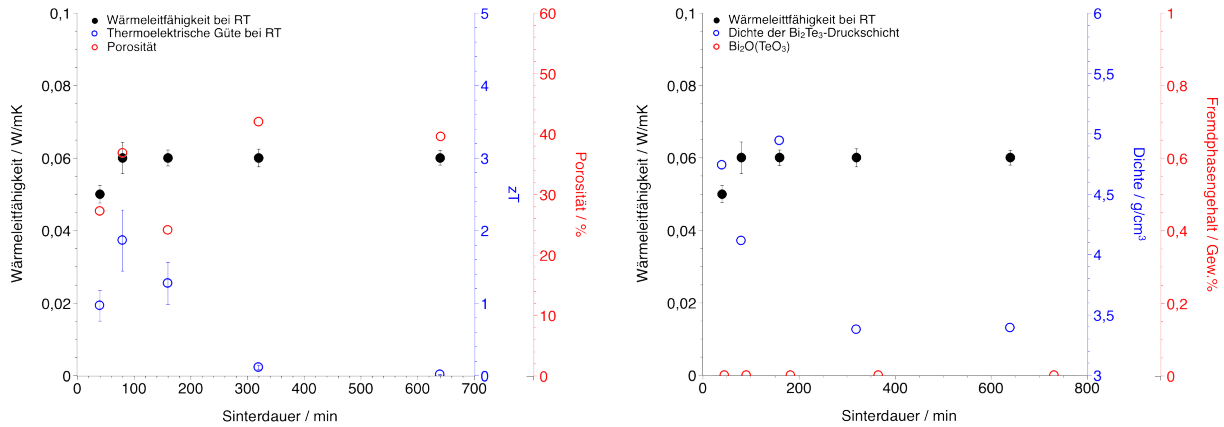
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der thermoelektrischen Güte der Bi_2Te_3 -STV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten der STV-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Fremdphasengehalt der Bi_2Te_3 -Druckschichten bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -Druckschichten

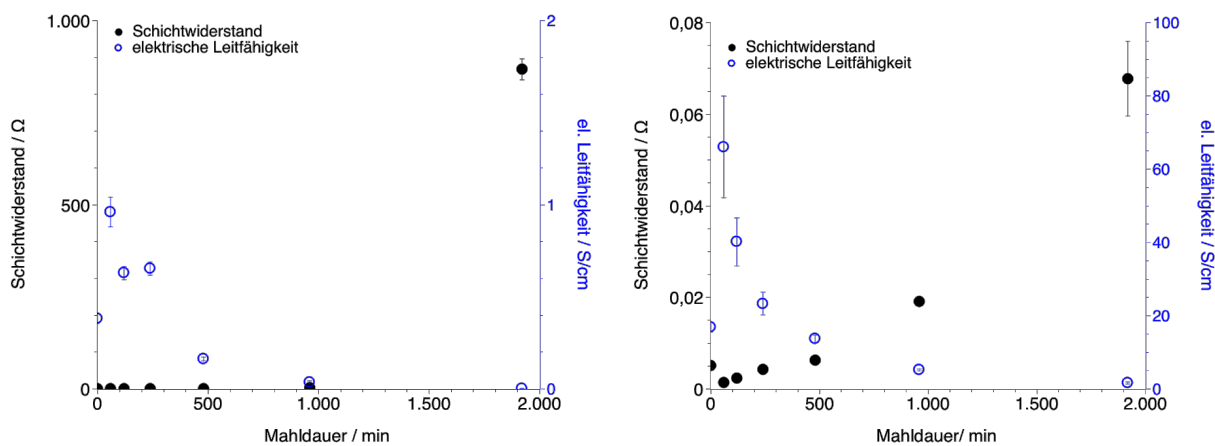
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der thermoelektrischen Güte der Bi_2Te_3 -SDV-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der Bi_2Te_3 -Druckschichten der SDV-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Fremdphasengehalt der Bi_2Te_3 -Druckschichten bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

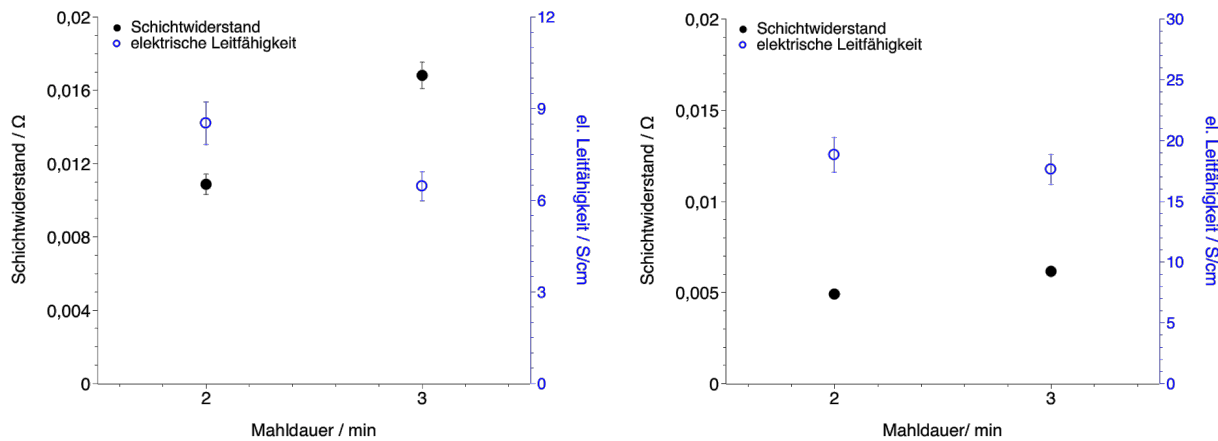
Thermoelektrische Transportgrößen der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe ohne kryogenen Prozessschritt dargestellt.



Elektrische Leitfähigkeit und Schichtwiderstände der Sb_2Te_3 -Schenkel der TAB-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer (links: ungesintert und rechts: gesintert).

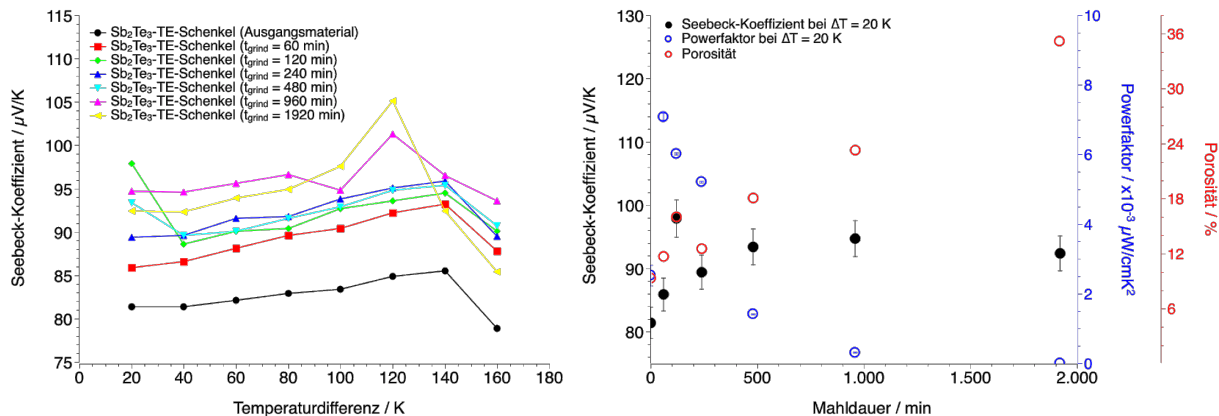
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe mit kryogenem Prozessschritt dargestellt.



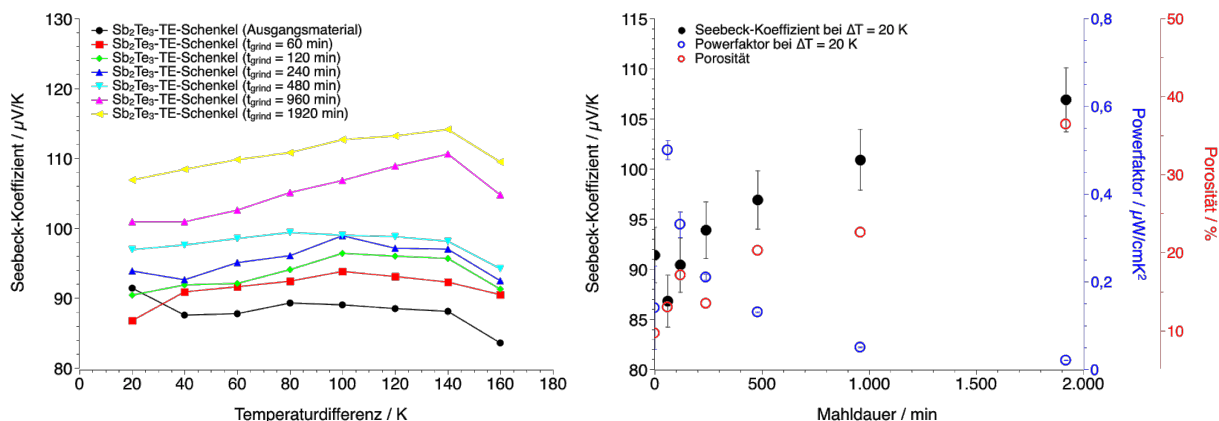
Elektrische Leitfähigkeit und Schichtwiderstände der kryogen prozessierten Sb_2Te_3 -Schenkel der TAB-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer (links: ungesintert und rechts: gesintert).

Thermoelektrische Transportgrößen der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und Powerfaktors der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe ohne kryogenen Prozessschritt dargestellt.

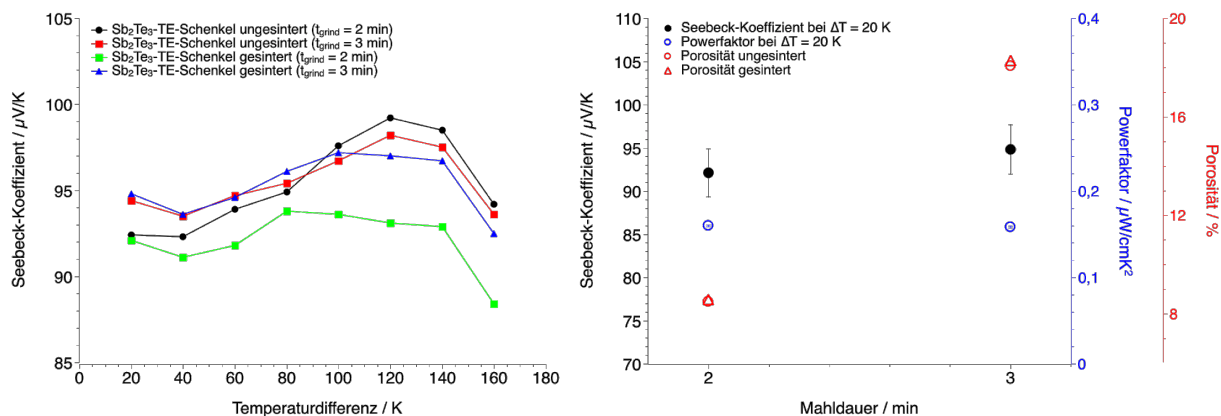


Links: Seebeck-Koeffizienten der ungesinterten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der ungesinterten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel bei $\Delta T = 20\text{ K}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer.



Links: Seebeck-Koeffizienten der gesinterten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der gesinterten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel bei $\Delta T = 20\text{ K}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer.

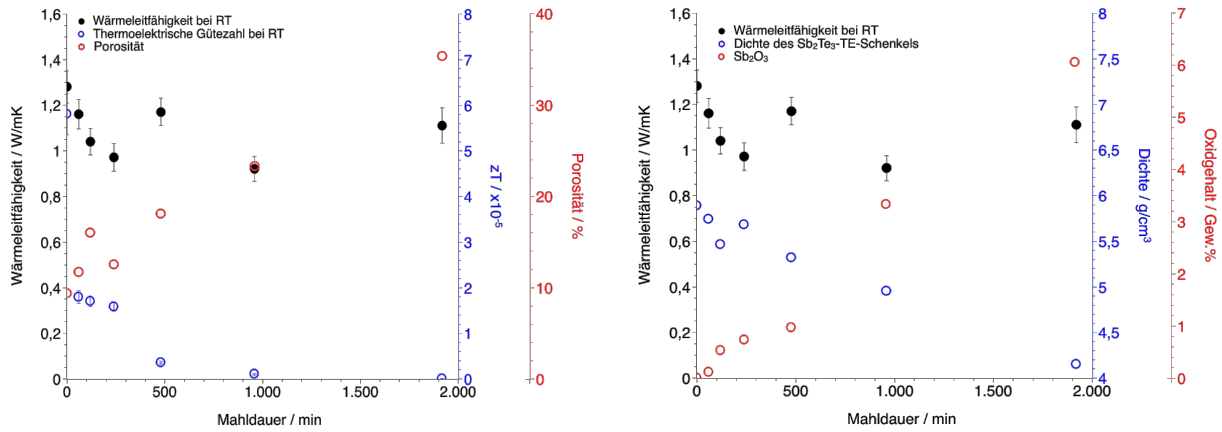
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und Powerfaktors der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe mit kryogenem Prozessschritt dargestellt.



Links: Seebeck-Koeffizienten der kryogen prozessierten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der kryogen prozessierten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel bei $\Delta T = 20 \text{ K}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer.

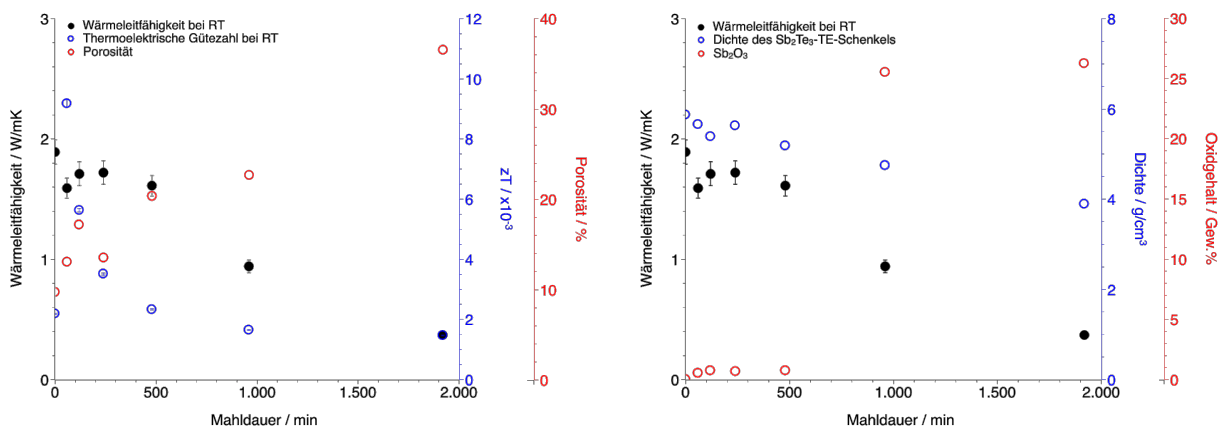
Thermoelektrische Transportgrößen der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrischen Güte der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe ohne kryogenen Prozessschritt dargestellt.



Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der ungesinterten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

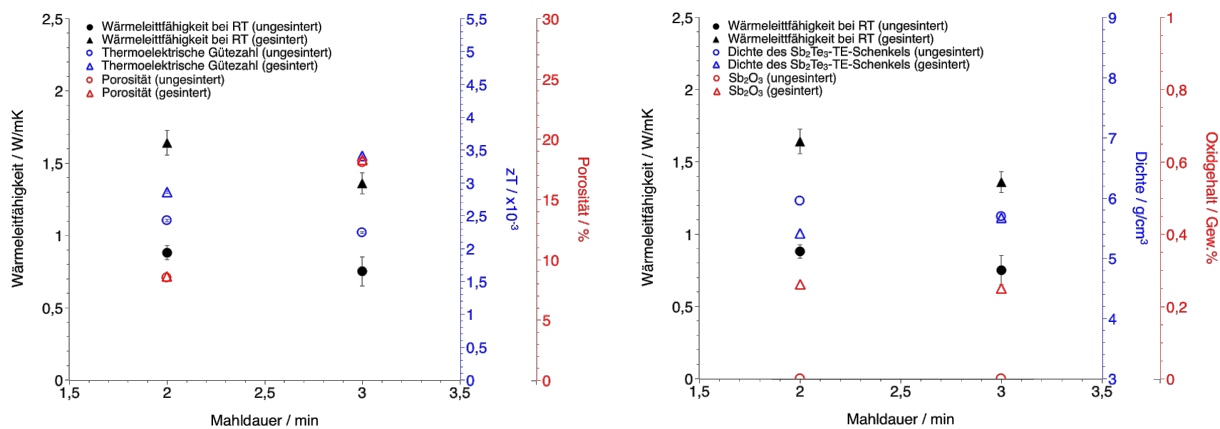
Rechts: Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Oxidgehalt der ungesinterten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.



Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der gesinterten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Oxidgehalt der gesinterten Sb_2Te_3 -TE-Schenkel bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

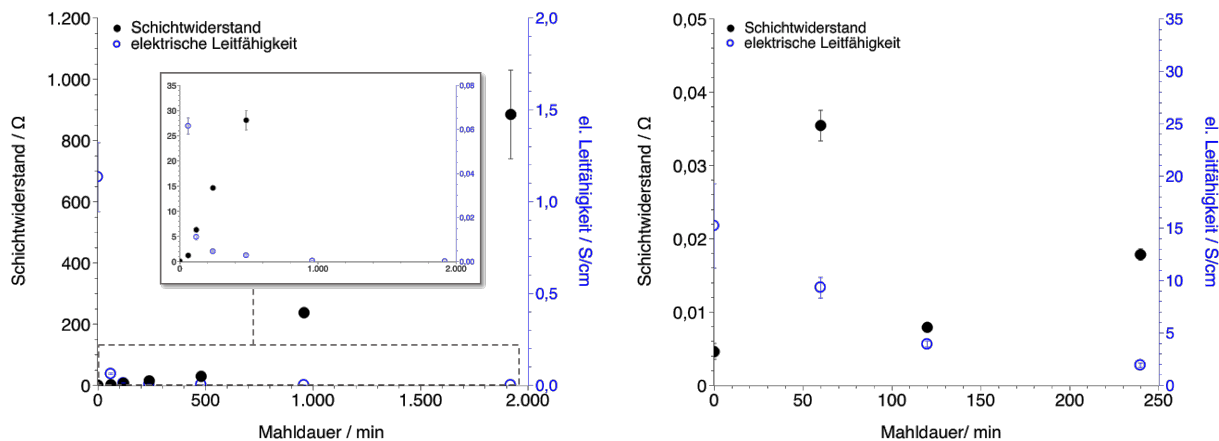
Thermoelektrische Transportgrößen der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrischen Güte der Sb_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe mit kryogenem Prozessschritt dargestellt.



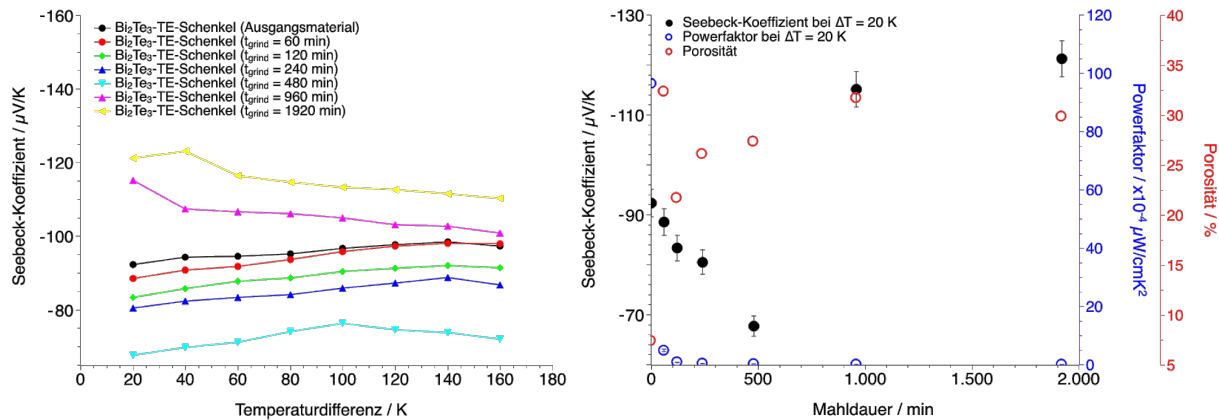
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe dargestellt.



Elektrische Leitfähigkeit und Schichtwiderstände der Bi_2Te_3 -Schenkel der TAB-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer (links: ungesintert und rechts: gesintert).

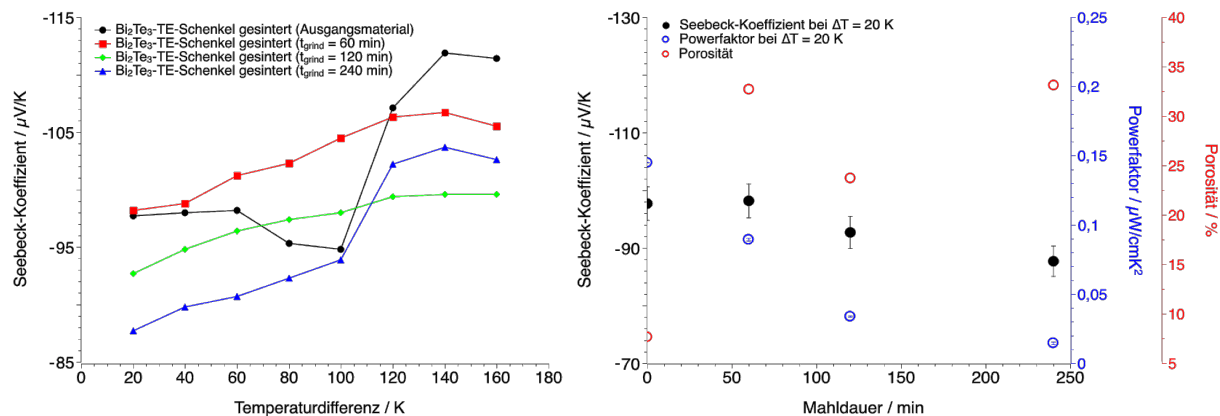
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und Powerfaktors der ungesinterten Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Seebeck-Koeffizienten der ungesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der ungesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel bei $\Delta T = 20\text{ K}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer (**Inlet:** Bereichsvergrößerung der Mahldauern 60 bis 1920 min).

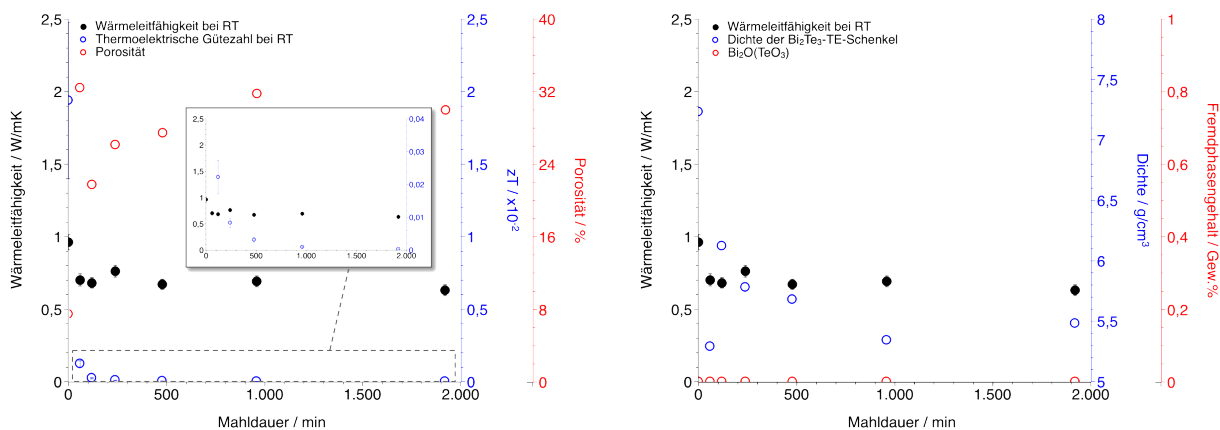
Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und Powerfaktors der gesinterten Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Seebeck-Koeffizienten der gesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. **Rechts:** Seebeck-Koeffizienten, Powerfaktor und Porosität der gesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel bei $\Delta T = 20$ K in Abhängigkeit von der Mahldauer.

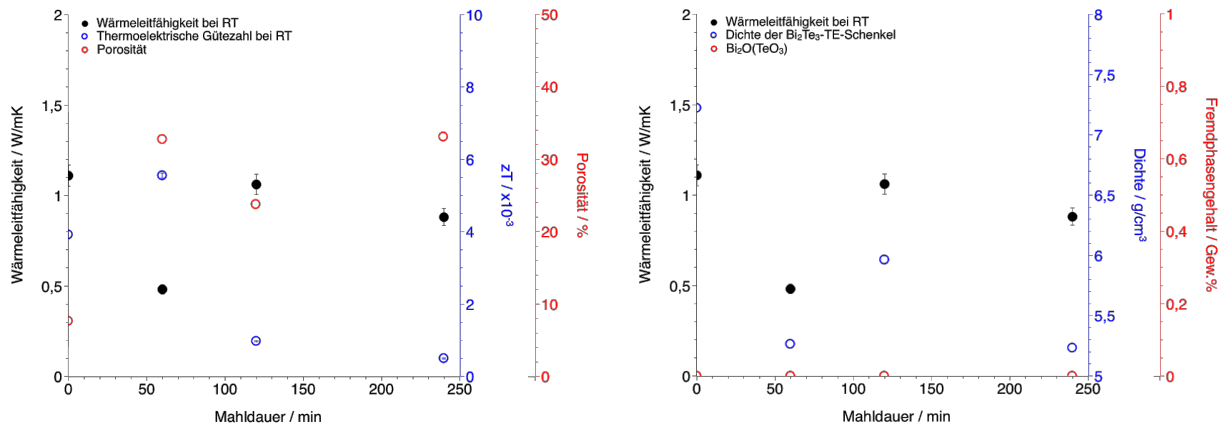
Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrischen Güte der ungesinterten Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der ungesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer (**Inlet:** Bereichsvergrößerung). **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Fremdphasengehalt der ungesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Thermoelektrische Transportgrößen der Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihen

Folgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrischen Güte der gesinterten Bi_2Te_3 -TAB-Versuchsreihe dargestellt.



Links: Seebeck-Koeffizienten Wärmeleitfähigkeit, zT und Porosität der gesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer. **Rechts:** Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Fremdphasengehalt der gesinterten Bi_2Te_3 -TE-Schenkel der TAB-Versuchsreihe bei RT in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Datenverwaltung und -weitergabe der angefertigten Messungen

Die Daten der durchgeführten Messungen sind ausgewertet und aufbereitet auf einem Datenträger bei der Betreuerin dieser Arbeit

Frau Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Universitätsplatz 2
39106 Magdeburg

verwahrt und auf Nachfrage zu erhalten.