

„Thermoelektrische und strukturelle
Eigenschaften gefüllter Skutterudite, sowie
Verbesserung ihres Gütefaktors durch
Nanostrukturierung“


Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Eduard Visnow
geboren in Nikolajew (die Ukraine)

Mainz, September 2015

Dekan : 

1. Berichterstatter : 

2. Berichterstatter : 

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2015

DANKSAGUNGEN

ERKLÄRUNG

Die experimentellen Arbeiten und die Auswertung der Daten, die dieser Arbeit zugrunde liegen, wurden in dem Zeitraum vom 1. Januar 2012 bis 31. März 2015 unter der Leitung von [REDACTED] an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz im Institut für anorganische und analytische Chemie durchgeführt.

Die thermoelektrische Charakterisierung erfolgte an dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Institut für Werkstoff-Forschung in Köln unter der Leitung von [REDACTED].

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass diese Arbeit veröffentlicht wird.

Mainz, September 2015

Eduard Visnow

ABSTRACT - ENGLISH

Filled skutterudites $M_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ have been known as promising thermoelectric materials. However, samples, which have been produced by melting and annealing techniques, often contain MSb_x , Sb , CoSb , or CoSb_2 side phases. In this work, a novel two step synthesis route is presented. Here, the formation of kieftite (CoSb_3) is separated from the topotactic insertion of a filler atom M , allowing lower reaction temperatures and overall shorter reaction times. The obtained kieftites have minor antimony deficiencies increasing the number of charge carriers and suppressing the formation of impurity phases.

First, high purity skutterudite samples with the nominal compositions $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ with $x = 0.12, 0.15, 0.18$ and 0.20 were synthesized. The powders were pressed into high density discs by Spark Plasma Sintering (SPS). The homogeneity of the surfaces was examined by measurements with potential and seebeck microprobe and scanning electron microscopy. The samples showed a high phase purity. A very small amount of InSb ($\leq 0.1\%$) was determined from synchrotron diffraction data in samples with nominal compositions $\text{In}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{In}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Rietveld refinements showed a linear correlation between the true filling degree and the lattice constant. The high purity of the In-filled skutterudites allowed a study on the transport properties without influence from side phases. The zT value increased with In-filling degree. The formation of $\leq 0.1\%$ InSb in nominal $\text{In}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ sample led to a substantially lower degree of interstitial site filling ($x = 0.144$) and as a consequence to the figure of merit < 0.9 . The zT value of the $\text{In}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ sample with a true filling degree $x = 0.160$ was close to unity at $420\text{ }^\circ\text{C}$.

The applicability of the synthesis route was verified for skutterudites with Ba as filler atom, as well as for a double filled compound ($\text{In} + \text{Na}$). The sample with sodium as single filler atom was not stable to the thermal treatment. The samples were sintered and their properties were characterized.

The effect of the grain boundary concentration on the thermoelectric properties of mixtures of $\text{In}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ milled to the nanoscale (size from 20 to 100 nm) with the bulk skutterudite were investigated. Samples with different amounts of nanopowder were sintered, their thermoelectric and structural properties were characterized. The zT value of a sample with the 50% nanopowder was 1.39 at $375\text{ }^\circ\text{C}$. The composites with amounts $< 10\%$ or $> 75\%$ of nanopowder showed no improvement to the bulk skutterudite.

ABSTRACT – DEUTSCH

Gefüllte Skutterudite mit der Summenformel $M_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ sind vielversprechende thermoelektrische Materialien. Die Standardsynthese führt jedoch oft zur Bildung von MSb_x , Sb , CoSb oder CoSb_2 als Nebenphasen. In dieser Arbeit wird eine neue zweistufige Synthese vorgestellt, bei der die Bildung des Kieftits (CoSb_3) getrennt von dem topotaktischen Füllen mit dem Metallatom M erfolgt. Dieser Ansatz erlaubt eine Durchführung der Reaktion bei niedrigeren Temperaturen mit kürzeren Reaktionszeiten. Ein geringer Antimon-Unterschuss im so erhaltenen Kieftit erhöht die Anzahl der Ladungsträger und unterdrückt die Bildung von Verunreinigungsphasen.

Zunächst wurden Skutteruditproben mit der nominellen Zusammensetzung $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ mit $x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$ in hoher Reinheit hergestellt und mit Spark Plasma Sintering (SPS) kompaktiert. Messaufnahmen mit Potential- und Seebeck-Mikrosonde und Rasterelektronenmikroskop zeigten eine hohe Probenhomogenität. Produkte waren nahezu phasenrein, was eine Untersuchung der Transporteigenschaften ohne Verfälschung durch Nebenphasen ermöglichte. Die quantitative Phasenanalyse mittels Synchrotron-Beugungsdaten zeigte $< 0,1 \%$ InSb bei $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, sowie eine lineare Korrelation zwischen dem wahren Füllgrad und der Gitterkonstante. Die Bindung von $< 0,1 \%$ InSb verringerte den Füllgrad der nominellen $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe auf $x = 0,144$. Die nominelle $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe mit dem wahren Gehalt $x = 0,160$ hatte den höchsten zT -Wert nahe eins bei $420 \text{ }^\circ\text{C}$. Es konnte anschließend die Anwendbarkeit der Synthesemethode für Barium- und mehrfach gefüllte ($\text{Na}+\text{In}$) Skutterudite gezeigt werden. Die Na-gefüllte Probe war gegenüber der thermischen Behandlung in der SPS oder der Charakterisierung instabil. Alle Verbindungen wurden gesintert und ihre Transporteigenschaften wurden charakterisiert.

Des Weiterem wurde der Einfluss der Konzentration der Korngrenzen bei den Mischungen von zu Nanomaßstab vermahlenem $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (Partikelgrößen zwischen 20 und 100 nm) mit dem ursprünglichen Bulk untersucht. Proben mit verschiedenen Anteilen von Nanopulver wurden gesintert, ihre thermoelektrischen und strukturellen Eigenschaften wurden untersucht. Die Gütezahl zT von $1,39$ bei $375 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde bei der Probe mit gleichen Anteilen des Nano- und des unbehandelten Pulvers erreicht. Die Komposite mit Anteilen $< 10 \%$ oder $> 75 \%$ des Nanopulvers zeigten keine Verbesserung gegenüber der unbehandelten Verbindung.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE UND NOMENKLATUR

<i>a.u.</i>	normierte Zählereinheit der Intensität
<i>B_{iso}</i>	thermischer Ausdehnungsparameter
<i>C_p</i>	spezifische Wärme beim konstanten Druck
<i>C_v</i>	spezifische Wärme beim konstanten Volumen
γ	Grüneisenparameter
<i>d</i>	Größe der Grenzfläche
DOS	Zustandsdichte
<i>e</i>	Elementarladung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>E_g</i>	Bandlücke
<i>E_f</i>	Ferminiveau
<i>EI</i>	ergänzende Informationen im Anhang
EPMA	Elektronsonde Mikroanalyse
GOF	Güte der Anpassung
<i>h</i>	Plancksche's Wirkungsquantum
<i>J</i>	Stromdichte
<i>N</i>	Anzahl der Ladungsträger
<i>Occ</i>	verfeinerte Besetzung einer kristallographischen Position
<i>p</i>	Atmosphärendruck
<i>PF</i>	Leistungsfaktor ($\sigma\alpha^2$)
PGEC	Phononen-Glas-Elektronen-Kristall
PSM	Potential- und Seebeck-Mikrosonde
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
<i>q_T</i>	reversible Wärme
<i>R_{wp}</i>	verfeinerte gewichtete Abweichung
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
<i>T</i>	Temperatur
TE	Thermoelektrik
TEG	thermoelektrischer Generator
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskop
<i>U</i>	elektrisches Potential

V	Volumen der Elementarzelle
v	mittlere Teilchengeschwindigkeit der Phononen
v_g	Gruppengeschwindigkeit der Phononen ($v_g = d\omega/dk$)
v_p	Phasengeschwindigkeit der Phononen ($v_p = \omega/k$)
zT	thermoelektrischer Gütefaktor ($\frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}$)
α	Seebeck-Koeffizient
β	Thompson-Koeffizient
δ	Dichte des Materials
η	Effizienz eines TEGs
π	Peltier-Koeffizient
θ_D	Debye-Temperatur ($\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{2\pi k_B}$)
κ	gesamte thermische Leitfähigkeit
k_b	Boltzman-Konstante
$\kappa_{bipolar}$	bipolarer Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit
κ_e	Wärmetransport durch bewegte Ladungsträger
κ_{lat}	thermische Leitfähigkeit des Gitters
Λ	mittlere freie Weglänge der Phononen
μ	Mobilität des Ladungsträgers
σ	elektrische Leitfähigkeit
τ	Relaxationszeit
ϕ	Effizienz der Peltier-Kühlung
ω	Frequenz der Phononen
ω_D	Debye-Frequenz

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNGEN	III
ERKLÄRUNG	IV
ABSTRACT - ENGLISH.....	V
ABSTRACT – DEUTSCH	VI
VERZEICHNIS DER SYMBOLE UND NOMENKLATUR.....	VII
INHALTSVERZEICHNIS	IX
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XII
TABELLENVERZEICHNIS.....	XIX
1. EINLEITUNG.....	- 1 -
1.1. MOTIVATION	- 1 -
1.2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	- 3 -
1.2.1 Thermoelektrische Effekte	- 3 -
1.2.2 Elektrischer Transport	- 5 -
1.2.3 Seebeck-Koeffizient	- 6 -
1.2.4 Thermischer Transport.....	- 7 -
1.3. KONZEPTE ZUR VERBESSERUNG THERMOELEKTRISCHER MATERIALIEN.....	- 9 -
1.3.1 Erhöhung des Leistungsfaktors	- 9 -
1.3.2 Einfluss der Anzahl der Atome in der Elementarzelle	- 10 -
1.3.3 Streuprozesse.....	- 12 -
1.3.4 Nanostrukturierung	- 13 -
1.4. EXPERIMENTELLE METHODEN	- 17 -
1.4.1 Raumtemperatur-Pulverröntgendiffraktometrie.....	- 17 -
1.4.2 Hoch auflösende Diffraktometrie mit Synchrotronstrahlung	- 17 -
1.4.3 SEM und EDX	- 17 -
1.4.4 TEM Messungen.....	- 18 -
1.4.4 ¹²¹ Sb Mößbauer Messungen	- 18 -
1.4.5 Thermoelektrische Charakterisierung.....	- 18 -
1.5.6 Potential und Seebeck Microsonde (PSM).....	- 19 -
2. COSB₃-BASIERTE SKUTTERUDITE.....	- 20 -
2.1. KRISTALLSTRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN.....	- 20 -
2.1.1. Kristallstruktur	- 20 -
2.1.2. Skutterudite als Thermoelektrika.....	- 21 -
2.1.3 Nichtstöchiometrie der CoSb ₃ -Skutterudite	- 23 -

2.2.	NEUE SYNTHESMETHODE	- 25 -
2.2.1	<i>Beschreibung der Synthese</i>	- 25 -
2.2.3.	<i>Optimierung der Reaktionszeit</i>	- 28 -
3.	INDIUM-GEFÜLLTE SKUTTERUDITE	- 29 -
3.1.	SYNTHESE.....	- 29 -
3.2.	OBERFLÄCHENANALYSE.....	- 30 -
3.3.	¹²¹ Sb-MÖßBAUER-MESSUNGEN	- 32 -
3.4.	THERMOELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG.....	- 33 -
3.4.1	<i>Elektronische Eigenschaften</i>	- 33 -
3.4.2	<i>Thermische Leitfähigkeit</i>	- 35 -
3.4.3	<i>Gütezahl (zT)</i>	- 37 -
3.5.	HOCH AUFLÖSENDE DIFFRAKTOMETRIE MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG	- 39 -
3.5.1	<i>Messungen am 11-BM</i>	- 39 -
3.5.3	<i>Bestimmung des wahren Füllgrades</i>	- 43 -
3.6.	LANGZEITSTABILITÄT.....	- 46 -
4.	SKUTTERUDITE MIT ANDEREN FÜLLATOMEN	- 49 -
4.1.	AUSWAHL DER PROBEN	- 49 -
4.2.	BARIUM-GEFÜLLTE SKUTTERUDITE.....	- 50 -
4.2.1	<i>Füllen mit Barium</i>	- 50 -
4.2.2	<i>Thermoelektrische Charakterisierung</i>	- 51 -
4.2.3	<i>Strukturelle Untersuchung nach der thermoelektrischen Charakterisierung</i>	- 53 -
4.3.	NATRIUM- UND MEHRFACH GEFÜLLTE SKUTTERUDITE.....	- 56 -
4.3.1	<i>Füllen mit Natrium</i>	- 56 -
4.3.2	<i>Thermoelektrische Charakterisierung</i>	- 57 -
4.3.3	<i>Strukturelle Untersuchung nach der thermoelektrischen Charakterisierung</i>	- 60 -
5.	NANOSTRUKTURIERUNG DER INDIUM-GEFÜLLTEN SKUTTERUDITE	- 62 -
5.1.	METHODENWAHL	- 62 -
5.2.	NANOSTRUKTURIERUNG.....	- 63 -
5.2.1	<i>Mahlparameter</i>	- 63 -
5.2.2	<i>Herstellung der In_{0,18}Co₄Sb₁₂-Nanopartikeln</i>	- 64 -
5.2.3	<i>Sintern des nanoskalierten Pulvers</i>	- 66 -
5.2.4	<i>Erste Reihe der gesinterten Nano-Bulk-Komposite</i>	- 67 -
5.2.5	<i>Zweite Reihe der gesinterten Nano-Bulk-Komposite</i>	- 70 -
5.3.	THERMOELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG DER ERSTEN MISCHREIHE.....	- 72 -
5.3.1	<i>Elektronische Eigenschaften</i>	- 72 -
5.3.2	<i>Thermische Leitfähigkeit</i>	- 74 -

5.3.3 Gütezahl (zT).....	- 76 -
5.4. THERMOELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG DER ZWEITEN MISCHREIHE	- 78 -
5.4.1 Elektronische Eigenschaften	- 78 -
5.4.2 Thermische Leitfähigkeit	- 81 -
5.4.3 Gütezahl (zT).....	- 82 -
5.5. ERKENNTNISSE AUS DER NANOSTRUKTURIERUNG	- 84 -
6. FAZIT UND AUSBLICK	- 85 -
6.1. NEUE SYNTHESMETHODE UND INDIUM-GEFÜLLTE SKUTTERUDITE	- 85 -
6.2. BARIUM-UND NATRIUM-GEFÜLLTE SKUTTERUDITE	- 87 -
6.3. NANOSTRUKTURIERTE SKUTTERUDITE.....	- 89 -
7. ERGÄNZENDE INFORMATIONEN.....	- 91 -
7.1. TABELLEN	- 91 -
7.2. DIFFRAKTOGRAMME	- 99 -
7.3. SEM- UND EDX-MESSUNGEN.....	- 109 -
7.4. MÖSSBAUER-MESSUNGEN.....	- 119 -
7.5. PSM-MESSUNGEN.....	- 120 -
7.6. AUFTRAGUNGEN	- 121 -
LITERATURVERZEICHNIS.....	XIII
LEBENS LAUF.....	XXIV

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1.1: Ein Vergleich der aktuell verbreiteten thermoelektrischen Materialien	- 1 -
Abbildung 1.2.1: Darstellung des Seebeck-Effektes und die Aufbau einer Thermosäule..	- 4 -
Abbildung 1.2.2: Abhängigkeit der Effizienz des Thermoelektrikums von dem zT -Wert.	- 5 -
Abbildung 1.2.3: Hypothetische Zustandsdichte	- 7 -
Abbildung 1.3.1: Hypothetische Struktur der elektronischen Bänder	- 9 -
Abbildung 1.3.2: Abhängigkeiten von der Konzentration der Ladungsträger.	- 10 -
Abbildung 1.3.3: Ein Model einer einatomigen Kette.	- 10 -
Abbildung 1.3.4: Phononendispersionskurve abhängig von der Größe der Elementarzelle.	- 11 -
Abbildung 1.3.5: Berechnete normierte Seebeck-Verteilung	- 16 -
Abbildung 2.1.1: Die Kristallstruktur der Skutterudite am Beispiel von CoSb_3	- 20 -
Abbildung 2.1.2: Sb_4 -Einheiten in der Kristallstruktur der Skutterudite.	- 21 -
Abbildung 2.1.3: Die Kristallstruktur des gefüllten Skutterudits am Beispiel von In_xCoSb_3	- 22 -
Abbildung 2.1.4: Das Phasendiagramm des dualen Systems Co-Sb.	- 23 -
Abbildung 2.2.1: Gitterkonstanten von auf unterschiedliche Weise hergestelltem CoSb_3	- 25 -
Abbildung 2.2.2: Das Diffraktogramm des Eduktes für die Synthese der In-gefüllten Verbindungen.	- 26 -
Abbildung 2.2.3: SEM-Aufnahmen der $\text{CoSb}_{3-\delta}$ –Pulver	- 27 -
Abbildung 2.2.4: SEM-Aufnahmen der gepressten $\text{CoSb}_{3-\delta}$ –Scheiben	- 27 -
Abbildung 2.2.5:Das Pulverdiffraktogramm von einem in 10+3+12 stündigen Reaktion hergestellten Skutterudit $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	- 28 -
Abbildung 3.1.1: Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur für das Füllen mit Indium.	- 29 -
Abbildung 3.2.1: SEM-Aufnahme des $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pulvers und des gesinterten Presslings.	- 30 -
Abbildung 3.2.2: Eine Messung mit der Potential- und Seebeck-Mikrosonde.	- 31 -

Abbildung 3.2.3: Auf jeweils beiden Seiten der Proben gemessene Verteilung der Seebeck-Koeffizienten der In-gefüllten Skutterudite.	- 31 -
Abbildung 3.4.1: Die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit. Die gemessene Proben haben eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).	- 33 -
Abbildung 3.4.2: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).	- 34 -
Abbildung 3.4.3: Temperaturabhängigkeit des Leistungsfaktors PF. Die gemessene Proben haben die nominelle Zusammensetzung $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).	- 35 -
Abbildung 3.4.4: Temperaturabhängigkeit der gesamten thermischen Leitfähigkeit. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzung $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).	- 35 -
Abbildung 3.4.5: Das Verhältnis des elektrischen κ_{el} zu dem phononischen Anteil κ_{lat} der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit. Die gemessene Proben haben die eingewogenen Zusammensetzungen $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).	- 37 -
Abbildung 3.4.6: Temperaturabhängigkeit der Gütezahl zT . Die gemessene Proben haben eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18; 0,20$).	- 37 -
Abbildung 3.5.1: Verfeinerte Synchrotron-Pulverbeugungsdaten für den nominellen $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	- 39 -
Abbildung 3.5.2: Verfeinerte Synchrotron-Pulverbeugungsdaten für die nominelle $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe.	- 40 -
Abbildung 3.5.3: Verfeinerte Synchrotron-Pulverbeugungsdaten der stark In-gefüllten Skutterudite.	- 41 -
Abbildung 3.5.4: Die verfeinerten In-Füllgrade aufgetragen gegen die Gitterkonstanten a	- 43 -
Abbildung 3.5.5: Die Abhängigkeit der maximalen zT -Werte der $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ von den Gitterkonstanten a	- 44 -
Abbildung 3.5.6: Die Gitterkonstanten a der $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudite aufgetragen gegen die In-Füllgrade, Ermittelt von He et al. und Mallik et al.	- 45 -
Abbildung 3.6.1: Die Abhängigkeit des Leistungsfaktors von der Anzahl der thermischen Behandlungen.	- 46 -

Abbildung 3.6.2: Die Gitterkonstanten der nominellen $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe in Abhängigkeit von der Anzahl der Wärmebehandlungen.	- 47 -
Abbildung 4.1.1: Das Diffraktogramm des CoSb_{3-6} für die Synthese der Ba- und Na-gefüllten Skutterudite.	- 49 -
Abbildung 4.2.1: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	- 50 -
Abbildung 4.2.2: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten der $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben.	- 52 -
Abbildung 4.2.3: Temperaturabhängigkeit der Gütezahl zT der $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben.	- 53 -
Abbildung 4.3.1: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Na- und In-gefüllten Skutterudite.	- 57 -
Abbildung 4.3.2: Vergleich der Seebeck-Koeffizienten der Natrium- und Indium-gefüllten Skutterudite.	- 58 -
Abbildung 4.3.3: Vergleich der thermischen Leitfähigkeiten (oben) und der zT -Werte (unten) der Natrium- und Indium-gefüllten Skutterudite.	- 59 -
Abbildung 5.2.1: TEM-Aufnahmen des vermahlenden CoSb_3 -Pulvers.	- 64 -
Abbildung 5.2.2: TEM-Aufnahmen des vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{CoSb}_3$ -Pulvers.	- 65 -
Abbildung 5.2.3: Das Diffraktogramm des gesinterten nanostrukturierten $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Presslings.	- 66 -
Abbildung 5.2.4: SEM-Aufnahmen der Bruchkante des Presslings aus dem vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{CoSb}_3$ -Pulver.	- 67 -
Abbildung 5.2.5: SEM-Aufnahmen der Bruchstücke des Presslings aus 2% des nano-vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{CoSb}_3$ -Pulvers vermischt mit dem zugehörigen Bulk.	- 68 -
Abbildung 5.2.6: SEM-Aufnahmen der Bruchstücke des Presslings aus 10% des vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{CoSb}_3$ -Pulvers vermischt mit dem zugehörigen Bulk.	- 69 -
Abbildung 5.2.7: SEM-Aufnahmen der Bruchstücke des Presslings aus 50% des vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{CoSb}_3$ -Pulvers vermischt mit dem zugehörigen Bulk.	- 69 -
Abbildung 5.2.8: SEM-Aufnahmen der Bruchstücke des Presslings aus der zweiten Messreihe. Der Anteil des Nanopulvers beträgt von oben nach unten 25%,50%,75% und 100%.	- 71 -
Abbildung 5.3.1: Die elektrischen Leitfähigkeiten der Nano-Bulk-Gemische der ersten Reihe.	- 72 -
Abbildung 5.3.2 Temperaturabhängige Seebeck-Koeffizienten der Nano-Bulk-Gemische der ersten Reihe.	- 73 -

Abbildung 5.3.3: Die Leistungsfaktoren der Nano-Bulk-Gemische der ersten Reihe.	- 74 -
Abbildung 5.3.4: Die thermischen Leitfähigkeiten der Proben der ersten Nano-Bulk-Mischreihe.	- 74 -
Abbildung 5.3.5: Die Phononische Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit der Proben der ersten Nano-Bulk-Mischreihe.....	- 75 -
Abbildung 5.3.6: Das Verhältnis der elektronischen zu den phononischen Anteilen der thermischen Leitfähigkeit der der Proben der ersten Nano-Bulk-Mischreihe.....	- 76 -
Abbildung 5.3.7: Die Gütezahlen zT der Proben der ersten Nano-Bulk-Mischreihe. -	77 -
Abbildung 5.4.1: Die elektrischen Leitfähigkeiten der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe. ...	- 78 -
Abbildung 5.4.2: Die Seebeck-Koeffizienten der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe. .	- 79 -
Abbildung 5.4.3: Temperaturabhängigkeit des Leistungsfaktors der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe.	- 79 -
Abbildung 5.4.4: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten und des Seebeck-Koeffizienten der nanostrukturierten Probe, die der Luft ausgesetzt war und dabei eine Rauchentwicklung zeigte.....	- 80 -
Abbildung 5.4.5: Die elektronische Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe.	- 81 -
Abbildung 5.4.6: Die Phononische Beiträge der thermischen Leitfähigkeit der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe.	- 82 -
Abbildung 5.4.7: Temperaturabhängigkeit des zT-Wertes der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe.	- 83 -
Abbildung 7.2.1: Das Diffraktogramm des $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-\delta}$ -Pulvers.....	- 99 -
Abbildung 7.2.2: Das Diffraktogramm des $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-\delta}$ -Pulvers.....	- 99 -
Abbildung 7.2.3: Das Diffraktogramm des $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-\delta}$ -Pulvers.....	- 100 -
Abbildung 7.2.4: Das Diffraktogramm des $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-\delta}$ -Pulvers.....	- 100 -
Abbildung 7.2.5: Verfeinerte PXR-Daten der Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	- 101 -
Abbildung 7.2.6: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	- 101 -
Abbildung 7.2.7: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,45}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	- 102 -

Abbildung 7.2.8: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $Ba_{0,55}Co_4Sb_{12}$	- 102 -
Abbildung 7.2.9: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $Ba_{0,65}Co_4Sb_{12}$	- 103 -
Abbildung 7.2.10: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $Na_{0,50}Co_4Sb_{12}$	- 103 -
Abbildung 7.2.11: Das Diffraktogramm des nominellen $In_{0,15}Na_{0,45}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers.	- 104 -
Abbildung 7.2.12: Die Diffraktogramme der thermoelektrisch charakterisierten Presslinge mit der nominellen Zusammensetzung $Ba_{0,35}Co_4Sb_{12}$. und $Ba_{0,55}Co_4Sb_{12}$	- 104 -
Abbildung 7.2.13: Das Diffraktogramm des $Na_{0,23}Co_4Sb_{12}$ -Presslings.	- 105 -
Abbildung 7.2.14: Das Diffraktogramm des $In_xNa_yCo_4Sb_{12}$ -Presslings.	- 105 -
Abbildung 7.2.15: Das Diffraktogramm des $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Eduktes für die Vermahlung.	- 106 -
Abbildung 7.2.16: Das Diffraktogramm des vermahlenden $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers... -	106 -
Abbildung 7.2.17: Die Diffraktogramme der nanostrukturierten $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Presslinge der ersten Reihe der Nano-bulk-Mischungen.....	- 107 -
Abbildung 7.2.18: Die Diffraktogramme der nanostrukturierten $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Presslinge der zweiten Reihe der Nano-bulk-Mischungen.....	- 108 -
Abbildung 7.3.1: SEM-Aufnahmen des nominellen $In_{0,15}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers.....	- 109 -
Abbildung 7.3.2: SEM-Aufnahmen des $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers und der Bruchkante der gesinterten Scheibe. Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,160$. -	109 -
Abbildung 7.3.3: SEM-Aufnahmen des $In_{0,20}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers.....	- 109 -
Abbildung 7.3.4: EDX-Analyse des $In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers.	- 110 -
Abbildung 7.3.5: EDX-Analyse der gesinterten $In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ -Scheibe.	- 110 -
Abbildung 7.3.6: Eine der SEM-Aufnahmen eines der Bruchstücke des nominellen $Ba_{0,35}CoSb_3$ -Presslings.	- 111 -
Abbildung 7.3.7: EDX-Analyse des linken markierten Bereiches des Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,35}CoSb_3$ -Presslings (kleinste Kristallite in Abbildung 7.3.6).....	- 111 -
Abbildung 7.3.8: EDX-Analyse des rechten markierten Bereiches des Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,35}CoSb_3$ -Presslings (große Kristallite in Abbildung 7.3.6).	- 112 -
Abbildung 7.3.9: Die SEM-Aufnahmen eines Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,55}CoSb_3$ -Presslings.	- 112 -

Abbildung 7.3.10: EDX-Analyse des oberen markierten Bereiches (größte Kristallite in Abbildung 7.3.9) des Bruchstücks des nominellen $\text{Ba}_{0,55}\text{CoSb}_3$ -Presslings.....	- 113 -
Abbildung 7.3.11: EDX-Analyse des mittleren markierten Bereiches (kleine Kristallite in Abbildung 7.3.9) des Bruchstücks des nominellen $\text{Ba}_{0,55}\text{CoSb}_3$ -Presslings.....	- 113 -
Abbildung 7.3.12: EDX-Analyse des kleinen Kristallits in Abbildung 7.3.9 von dem Bruchstück des nominellen $\text{Ba}_{0,55}\text{CoSb}_3$ -Presslings.	- 114 -
Abbildung 7.3.13: Die SEM-Aufnahme eines Bruchstücks des $\text{Na}_{0,23}\text{CoSb}_3$ -Presslings... ..	- 114 -
Abbildung 7.3.14: EDX-Analyse des Bruchstücks des $\text{Na}_{0,23}\text{CoSb}_3$ -Presslings. (Abbildung 7.3.13).....	- 115 -
Abbildung 7.3.15: Die SEM-Aufnahme eines Bruchstücks des $\text{Na}_{0,23}\text{CoSb}_3$ -Presslings... ..	- 115 -
Abbildung 7.3.16: EDX-Analyse des Bruchstücks des $\text{Na}_{0,23}\text{CoSb}_3$ -Presslings. (Abbildung 7.3.15).....	- 116 -
Abbildung 7.3.17: Die SEM-Aufnahme eines Bruchstücks des $\text{Na}_x\text{In}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings.	- 116 -
Abbildung 7.3.18: Eine EDX-Analyse des unteren Bereichs des Bruchstücks des $\text{Na}_x\text{In}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings.	- 117 -
Abbildung 7.3.19: Die EDX-Analyse des oberen Bereichs des Bruchstücks des $\text{Na}_x\text{In}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings	- 117 -
Abbildung 7.3.20: Eine SEM-Aufnahme des vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{CoSb}_3$ -Pulvers....	- 118 -
Abbildung 7.3.21: Die EDX-Analyse des vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pulvers.....	- 118 -
Abbildung 7.4.1: Der ^{121}Sb -Mößbauer-Spektrum der ungefüllten CoSb_3 -Probe	- 119 -
Abbildung 7.4.2: Die ^{121}Sb -Mößbauer-Spektren der $\text{In}_{0,12}\text{Co}_3\text{Sb}_{12}$ -Probe.	- 119 -
Abbildung 7.4.3: Die ^{121}Sb -Mößbauer-Spektren der $\text{In}_{0,20}\text{Co}_3\text{Sb}_{12}$ -Probe.	- 119 -
Abbildung 7.5.1: Die Messaufnahmen der Potential & Seebeck-Mikrosonde von je einem Sektor der a- und der b-Seite der Scheibe mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	- 120 -
Abbildung 7.5.2: Die Messaufnahmen der Potential & Seebeck-Mikrosonde von je einer ganzen a- und b-Seite der Scheibe mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	- 120 -
Abbildung 7.6.1: Die elektronischen und die phononischen Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzung $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).....	- 121 -

Abbildung 7.6.2: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizients von der Anzahl der thermischen Behandlungen für das nominelle $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudit.....	- 121 -
Abbildung 7.6.3: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizients von der Anzahl der thermischen Behandlungen für das nominelle $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudit.....	- 122 -
Abbildung 7.6.4: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizients von der Anzahl der thermischen Behandlungen für das nominelle $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudit.....	- 122 -
Abbildung 7.6.5: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizients von der Anzahl der thermischen Behandlungen für das nominelle $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudit.....	- 123 -
Abbildung 7.6.6: Die Abhängigkeit des Leistungsfaktors PF von der Anzahl der thermischen Behandlungen für die nominellen $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Proben....	- 123 -
Abbildung 7.6.7: Temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten und des Seebeck-Koeffizients der $\text{Ba}_{0,33}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{Ba}_{0,52}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben.	- 124 -
Abbildung 7.6.8: Die elektronischen und die phononische Anteile der thermischen Leitfähigkeit der untersuchten Natrium- und Indium-gefüllten Skutterudite.	- 124 -
Abbildung 7.6.9: Die Elektronische Anteile der thermischen Leitfähigkeit der Nano-Bulk-Proben der ersten Mischreihe.....	- 125 -
Abbildung 7.6.10: Ein Ausschnitt aus dem Verlauf der zT-Werte der Nano-Bulk-Proben der ersten Mischreihe.	- 125 -
Abbildung 7.6.11: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der Nano-Bulk-Proben der zweiten Mischreihe.....	- 126 -
Abbildung 7.6.12: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeiten und des zT-Wertes der Luft ausgesetzter nanostrukturierten Probe, die unter Rauchentwicklung oxidiert ist.....	- 126 -

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3.1: Isomere Verschiebung, Quadrupolaufspaltung, Asymmetrie-Parameter und die Linienbreite der ^{121}Sb -Spektren	- 32 -
Tabelle 5.1: Die Anteile des eingesetzten $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Nanopulvers in den Presslingen, die resultierende durchschnittliche verfeinerte Größe der kohärent streuenden Bereiche und die zugehörige Gitterkonstanten, sowie die Güteparameter der Verfeinerung der Proben der ersten Reihe der thermoelektrisch charakterisierten Nano-Bulk-Komposite... ..	- 67 -
Tabelle 7.1: Liste der Gitterkonstanten von CoSb_3 und der zugehörigen Literaturquellen.	- 91 -
Tabelle 7.2: Eine Auswahl der verfeinerten Parameter der Produkte bei der Optimierung der Reaktionszeit bei $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$	- 91 -
Tabelle 7.3: Eine Auswahl der verfeinerten Parameter der Umsetzungsprodukte mit Indium bei unterschiedlichen Temperaturen.	- 92 -
Tabelle 7.4: Aus den Synchrotronmessungen am 11-BM verfeinerte gewichtete Abweichungen (R_{wp}), Güte der Anpassung (GOF), Gitterparameter a , y und z Koordinaten von Sb und der Anteil (vol%) der InSb-Nebenphase aller untersuchten Ingefüllten Skutterudite.....	- 92 -
Tabelle 7.5: Aus den Synchrotronmessungen am 11-BM verfeinerte Besetzung (Occ) und der thermische Ausdehnungsparameter (B_{iso}) von In, Co und Sb aller untersuchten Ingefüllten Skutterudite.....	- 92 -
Tabelle 7.6: Aus den Synchrotronmessungen am 11-BM verfeinerte gewichtete Abweichungen (R_{wp}), Güte der Anpassung (GOF), Gitterparameter a , sowie die y und z Koordinaten von Sb der $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe nach der unterschiedlichen Anzahl der thermischen Behandlungen.....	- 92 -
Tabelle 7.7: Aus den Synchrotronmessungen am 11-BM verfeinerte Besetzungen (Occ) und die thermische Ausdehnungsparameter (B_{iso}) von In, Co und Sb der $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe nach der unterschiedlichen Anzahl der thermischen Behandlungen.....	- 93 -
Tabelle 7.8: Nomineller Füllgrad, aus den PXRD-Messungen verfeinerte Besetzungen (Occ Ba), Volumenanteile der $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Phasen, Gitterkonstanten und berechneter Ba-Gehalt aller hergestellten $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben.....	- 93 -

Tabelle 7.9: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des rechten markierten Bereiches des Bruchstücks des nominellen Ba _{0,35} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 94 -
Tabelle 7.10: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des linken markierten Bereiches des Bruchstücks des nominellen Ba _{0,35} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 94 -
Tabelle 7.11: Gemittelte Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung der beiden Bereiche des Bruchstücks des nominellen Ba _{0,35} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 94 -
Tabelle 7.12: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des oberen markierten Bereichs des Bruchstücks des nominellen Ba _{0,55} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 95 -
Tabelle 7.13: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des mittleren markierten Bereichs des Bruchstücks des nominellen Ba _{0,55} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 95 -
Tabelle 7.14: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des unteren markierten Bereichs des Bruchstücks des nominellen Ba _{0,55} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 95 -
Tabelle 7.15: Gemittelte Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung der drei untersuchten markierten Bereiche des Bruchstücks des nominellen Ba _{0,55} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 96 -
Tabelle 7.16: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des ersten Bruchstücks des Na _{0,23} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 96 -
Tabelle 7.17: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des zweiten Bruchstücks des Na _{0,23} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden. ...	- 96 -
Tabelle 7.18: Gemittelte Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung der beiden Bruchstücke des Na _{0,23} CoSb ₃ -Presslings detektiert wurden.	- 97 -
Tabelle 7.19: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des oberen markierten Bereichs des Bruchstücks des In _x Na _y CoSb ₃ -Presslings (kleinkristalliner Bereich) detektiert wurden.	- 97 -

Tabelle 7.20: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des unteren markierten Bereichs des Bruchstücks des $\text{In}_x\text{Na}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings (großkristalliner Bereich) detektiert wurden. - 97 -

Tabelle 7.21: Gemittelte Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des Bruchstücks des $\text{In}_x\text{Na}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings detektiert wurden. - 98 -

1. EINLEITUNG

1.1. MOTIVATION

Schnell ausgehende fossile Brennstoffe und die gleichzeitig steigende Nachfrage nach Energie sind eine große Herausforderung für die Menschheit. Die neuesten Forschungen zeigen, dass der Energiebedarf sich bei heutigen Verbrauchsquoten bis 2050 verdoppeln und der Verbrauch elektrischer Energie im Einzelnen sich vervierfachen wird, was zu einer Steigerung des CO₂-Ausstoßes um 80 % führen kann.[1]

Eine Hoffnung der Gesellschaft sind erneuerbare Energien. Die heutige Forschung konzentriert sich sowohl auf die Verbesserung der Energiespeicherung als auch auf die Entwicklung von umweltfreundlichen Methoden zur Energiegewinnung.

Der thermoelektrische Effekt bietet eine Möglichkeit, sowohl bei Prozessen anfallende Wärmeverluste als auch Sonnenenergie in nutzbare elektrische Energie umzuwandeln. Thomas Johann Seebeck entdeckte 1821 den nach ihm benannten Seebeck-Effekt. Hierbei fließt der elektrische Strom in einem aus zwei verschiedenen Leitern bestehenden Schaltkreis, wenn eine der Verbindungsstellen eine höhere Temperatur besitzt als die andere. Dieser Effekt wird nicht nur zur Stromerzeugung genutzt, sondern ist zurzeit eine allgemein verbreitete Methode der Temperaturmessung.[2–5]

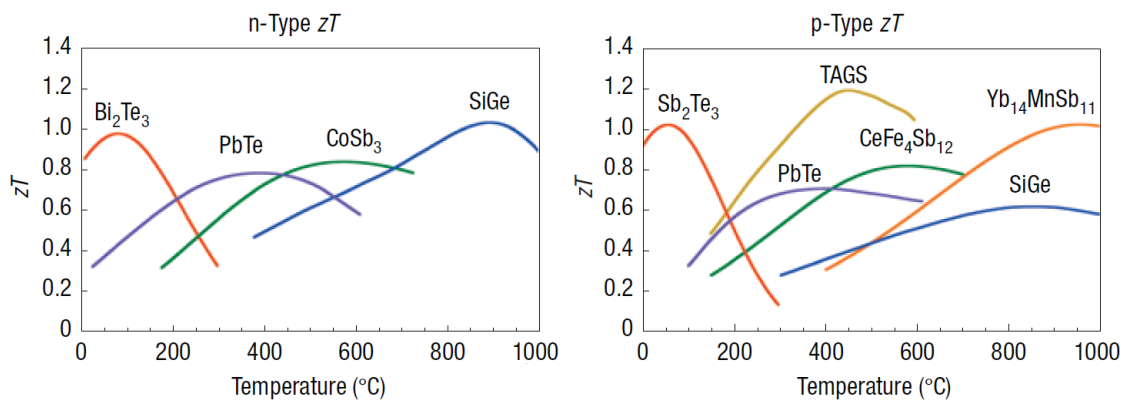


Abbildung 1.1.1: Ein Vergleich der aktuell verbreiteten thermoelektrischen Materialien des n-Typs (links) und des p-Typs (rechts) aus der Literatur.[3]

Gegenüber der konventionellen Wärmekraftmaschine besitzen thermoelektrische Generatoren (TEGs) eine hohe Zuverlässigkeit, weil sie keine beweglichen Teile besitzen. Heutige thermoelektrische Materialien haben Gütefaktoren $zT \approx 1$ (Abbildung 1.1.1). Es sind Verbindungen mit einem höheren zT -Wert bekannt, z.B. SnSe-Kristalle mit einem

zT -Wert von 2,6 [6], oder TAGS-m mit 1,5 [7]. Jedoch verhindern entweder die hohen Kosten, die Haltbarkeit, die Toxizität der Elemente oder Schwierigkeiten bei der Herstellung des TEG-Moduls den Einsatz.

Diese Arbeit befasst dich mit der Untersuchung von thermoelektrischen Materialien auf Basis der Cobaltantimonide in der Skutteruditstruktur, um ein Verständnis des Einflusses der Struktureigenschaften auf die thermoelektrischen Eigenschaften zu erhalten. Dazu wurde eine spezielle Synthesemethode entwickelt, welche eine schnelle und energieeffiziente Herstellung der gefüllten Skutterudite erlaubt. Außerdem ermöglicht sie in einigen Fällen die Darstellung des gewünschten Produkts ohne Nebenprodukte aus den Füllatom und Antimon, die bei vielen anderen Synthesemethoden zusätzlich entstehen würden.[8]

Es werden die thermoelektrischen und strukturellen Eigenschaften der nach dieser Methode synthetisierten Indium-, Natrium-, Barium-, sowie auch der mehrfach gefüllten Skutterudite gezeigt und diskutiert. Anschließend wird eine Möglichkeit zur Erhöhung der Gütezahl durch Nanostrukturierung der gefüllten Skutterudite vorgestellt.

1.2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Im Folgenden werden die Grundlagen kurz erläutert, die für das Verständnis der thermoelektrischen Effekte wichtig sind. Für eine genaue Beschreibung der physikalischen Hintergründe der thermoelektrischen Effekte sowie der Aufbau und des Wirkungsgrads thermoelektrischer Generatoren wird auf die weiterführende Literatur verwiesen.[2,9–17]

1.2.1 Thermoelektrische Effekte

In Metallen oder Halbleitern resultiert aus dem Temperaturgradient neben dem Wärmefluss grundsätzlich immer ein Fluss von Ladungsträgern und dadurch die Entstehung eines elektrischen Potentialgradienten. Dieser thermoelektrische Effekt, der erstmals 1821 beschrieben wurde, wird als Seebeck-Effekt bezeichnet.[2,10,16] Anschaulich kann dies mit dem Bild von frei beweglichen Elektronen erklärt werden. Die Bewegung solcher Elektronen in einem Leiter ist proportional zur Temperatur. Schnell bewegende Elektronen verteilen sich stärker und bewegen sich von der heißen Stelle weiter weg als die Elektronen am kalten Ende des Leiters, so dass ein Ladungsgradient entsteht. Die resultierende Potentialdifferenz ΔU , die durch Thermodiffusionsströme entsteht, kann abgegriffen und zur Energiegewinnung genutzt werden. Sie ist proportional zur Temperaturdifferenz ΔT :

$$\alpha = \Delta U / \Delta T . \quad (1.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor α ist der Seebeck-Koeffizient, der streng genommen ebenfalls temperaturabhängig ist [2]:

$$dU = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT . \quad (1.2)$$

Wenn Metalle auf beiden Seiten in Kontakt gebracht werden und eine der beiden Seiten erhitzt wird, kann ein elektrischer Strom gemessen werden (*Abbildung 1.2.1 links*). Wird dieses Modell auf dotierte Halbleiter übertragen, so bewegen sich im p-Halbleiter die Defektelektronen (Löcher), der Seebeck-Koeffizient ist positiv. Im n-Halbleiter bewegen sich die Elektronen, hier ist der Seebeck-Koeffizient negativ. Damit kann eine Thermosäule bestehend aus in Serie geschalteten Thermoelementen, aufgebaut werden.

Diese wurde zum ersten Mal von Leopoldo Nobili und Macedonio Melloni Anfang des 19. Jahrhunderts konstruiert (Abbildung 1.2.1 rechts).[15]

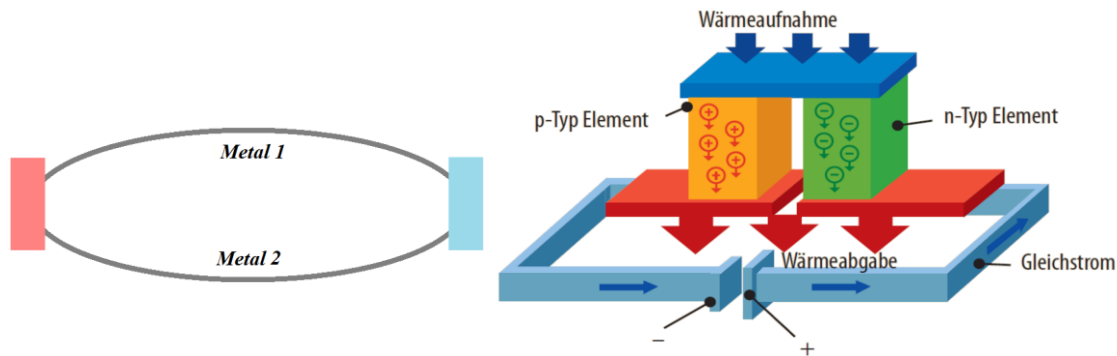


Abbildung 1.2.1: Darstellung des Seebeck-Effektes und die Aufbau einer Thermosäule (rechte Abbildung aus der Literatur [15])

Unter der Annahme, dass das Thermoelement frei von Verlusten ist, die unter realen Bedingungen durch Wärmeleitung und den elektrischen Widerstand entstehen, würde die Effizienz dieser Wärmekraftmaschine η , also das Verhältnis von abgeführter Wärmemenge und der durch Wärmetransport resultierenden elektrischen Energie, die idealen Werte des Carnot-Kreisprozesses erreichen [3]:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_h - T_k}{T_h}; \quad (1.3)$$

T_h und T_k sind die absoluten Temperaturen an der heißen und an der kalten Seite.

Wenn die Verluste durch den elektrischen Widerstand und die Wärmeleitung mit einbezogen werden, erweitert sich die Gleichung um einen Wert, der die Nichtidealität des Prozesses beschreibt:

$$\eta_e = \eta_{Carnot} * \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\sqrt{1 + zT} + \frac{T_k}{T_h}}; \quad (1.4)$$

wobei zT den Gütefaktor des Thermoelektrikums und T die Durchschnittstemperatur darstellt. (Abbildung 1.2.2)

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{k}; \quad (1.5)$$

σ steht für die elektrische und κ für die thermische Leitfähigkeit.[2]

Mit dem Seebeck-Effekt ist der Peltier-Effekt verwandt.[16,18,19] Mit Hilfe des elektrischen Stroms kann eine bestimmte Seite erhitzt oder abgekühlt werden. Die Effektivität der Peltier-Kühlung ist gegeben durch:

$$\phi = \frac{zT_1^2 - (T_2 - T_1)}{zT_2T_1}; \quad (1.6)$$

Der dritte thermoelektrische Effekt wurde von W. Thomson im Jahr 1854 postuliert. Dieser besagt, dass die Ladung, die in einem Leiter durch den Temperaturgradienten transportiert wird, eine reversible Wärmemenge q_T erzeugt [2,16,19]:

$$q_T = \beta J \Delta T; \quad (1.7)$$

β ist hier der Thomson-Koeffizient.[2]

Die oben erklärten Effekte sind über die Kelvin-Beziehung miteinander verwandt.[16]

$$\alpha_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad \text{und} \quad \frac{\alpha_{ab}}{dT} = \frac{\beta_a - \beta_b}{T}. \quad (1.8 \text{ und } 1.9)$$

π_{ab} ist hier der Peltier-Koeffizient.

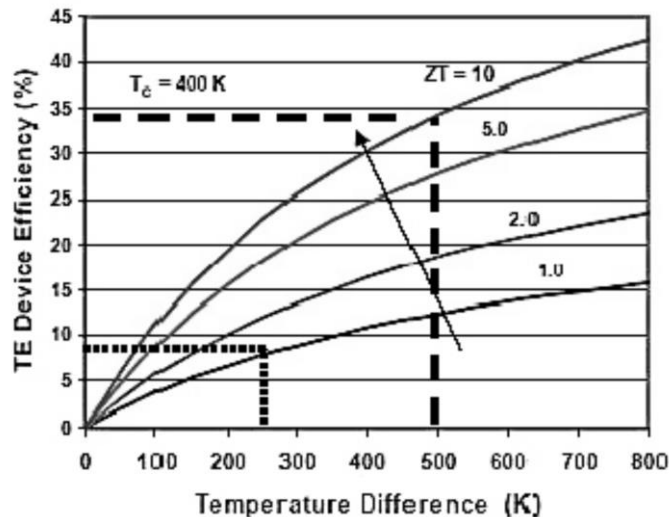


Abbildung 1.2.2: Abhängigkeit der Effizienz des Thermoelektrikums von dem zT -Wert. (Abbildung aus Literatur [20])

1.2.2 Elektrischer Transport

Transportphänomene in Halbleitern erfassen Ladungsträger und Energie. Diese entstehen durch äußere Potential- und Temperaturgradienten. Im Gegensatz zu Metallen, in denen sich der gemessene elektrische Widerstand mit steigender Temperatur aufgrund der Streuung der Elektronen an einem nicht-periodischen Gitterpotenzial verringert, erhöht sich in Halbleitern die Anzahl der Ladungsträger und dadurch die elektrische

Leitfähigkeit mit der Temperatur. Halbleiter können in intrinsische und extrinsische Halbleiter unterteilt werden. Perfekte Kristalle zeigen das intrinsische Verhalten, während extrinsisches Verhalten von dotierten Halbleitern gezeigt wird. Die Dotierung kann durch Substitution und durch Einbau auf interstitiellen Positionen des Wirtgitters erfolgen.[21,22] Elektronen und Löcher haben unterschiedliche Mobilitäten. Die gesamte Leitfähigkeit σ ist damit:

$$\sigma = n e \mu_- + p e \mu_+ ; \quad (1.10)$$

wobei n und p die Zahl der positiven und der negativen Ladungsträgern, e die Elementarladung, μ_- und μ_+ die Beweglichkeiten der negativen und der positiven Ladungsträger sind.[21–23] Die Mobilität der Ladungsträger wird durch Faktoren wie die Gitterstreuung oder die Streuung an Fehlstellen, Korngrenzen, und Löchern begrenzt.[3]

1.2.3 Seebeck-Koeffizient

Der Seebeck-Koeffizient ist gegeben durch:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} ; \quad (1.11)$$

Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante, h Plancksche's Wirkungsquantum und m^* die effektive Masse der Elektronen.[3]

Die effektive Masse resultiert aus der Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitteratomen. Sie ist vom Impuls und der Bewegungsrichtung der Elektronen im Gitter abhängig. Wenn in der Thermoelektrik von der effektiven Masse gesprochen wird, ist die effektive Masse von Elektronen oder Löchern nahe der Fermikante gemeint. Sie steigt mit der Zustandsdichte am Fermi-Niveau. In *Abbildung 1.2.3* sind zwei verschiedene Fälle dargestellt: im Fall a) ist die Steigung der DOS in der Nähe des Fermi-niveaus stärker und damit auch die effektive Masse größer als im Fall b).

Die Ladungsträgerkonzentration ist temperaturabhängig. In Halbleitern können bei einer Temperatur T mit $k_B T$ größer als die Energielücke E_g mehr Ladungsträger in das Leitungsband gelangen. Der Anteil der in das Leitungsband angeregten Elektronen ist gegeben durch [22]:

$$\frac{N(E_0)}{N} \sim e^{-\frac{E_g}{k_B T}} . \quad (1.12)$$

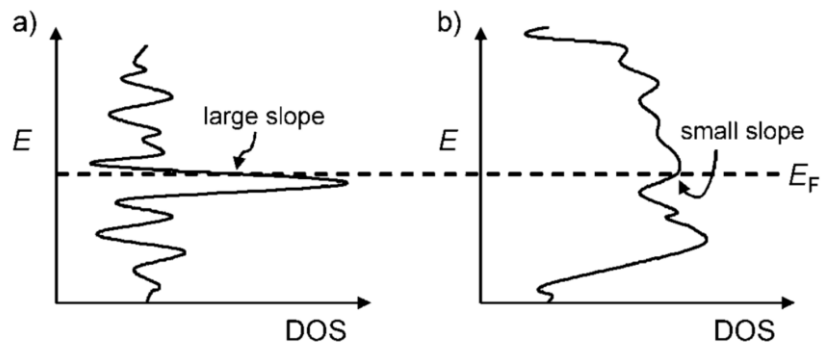


Abbildung 1.2.3: Hypothetische Zustandsdichte mit einem großen a) und einer kleinen Steigung b) nahe des Fermi-niveaus E_F . [24]

1.2.4. Thermischer Transport

Der dritte bestimmende Faktor für die Güte eines thermoelektrischen Elements ist die thermische Leitfähigkeit κ . Diese setzt sich aus 3 Anteilen zusammen:[24–27]

$$\kappa_{ges} = \kappa_{el} + \kappa_{lat} + \kappa_{bipolar} ; \quad (1.13)$$

κ_e spiegelt den Wärmetransport durch bewegte Ladungsträger, $\kappa_{bipolar}$ den bipolaren Beitrag und κ_{lat} den Transport durch Gitterschwingungen wieder. Der bipolare Beitrag entsteht durch die Anregung der zusätzlichen Ladungsträger in das Leitungsband, bei der im Valenzband zugehörige Löcher entstehen und sich in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Bei stark dotierten Halbleitern ist dieser Beitrag bis zu hohen Temperaturen verschwindend gering. Bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur können die übrigen Anteile κ_e und κ_{lat} als unabhängig voneinander angenommen werden.[21,28] Der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit hängt direkt von der elektrischen Leitfähigkeit ab. Dieser Zusammenhang wird durch das Wiedemann-Franz-Gesetz ausgedrückt:[29]

$$\kappa_e = L \sigma T ; \quad (1.14)$$

L (die Lorenzzahl) ist in diesem Modell eine Konstante.[30,31]

Der Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit kann somit durch das Abziehen des elektronischen Anteils von der Gesamtleitfähigkeit berechnet werden. Im Gegensatz zum elektronischen Beitrag kann die Wärmeleitfähigkeit des Gitters unabhängig von anderen Transportmechanismen verändert werden und spielt daher eine wichtige Rolle zur Optimierung der thermoelektrischen Materialien. Der Gitterbeitrag zur thermischen

Leitfähigkeit ergibt sich aus den gekoppelten Schwingungsbewegungen von Atomen oder Molekülen im Festkörper (Phononen)[32] und hat die Form [9,10,33]

$$\kappa_l = \frac{1}{3V} \sum_{k,p} C_v(k,p) \Lambda_{k,p} v(k,p) ; \quad (1.15)$$

V ist hier das Volumen der Elementarzelle, C_v ist die spezifische Wärme, Λ die mittlere freie Weglänge der Phononen und $v(k,p)$ die mittlere Phononengeschwindigkeit.

Grundsätzlich gilt:

- a) Je größer das Volumen der Elementarzelle V , desto kleiner ist der Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit κ_{lat} .
- b) Die Wärmekapazität C_v hängt von der Phononendispersion des Gitters ab. Mit steigender Temperatur werden mehr Schwingungszustände besetzt. Da es maximal $3N$ mögliche Schwingungsmoden gibt, existiert eine Maximalfrequenz ω_D , die Debye-Frequenz, bei der Temperatur θ_D . Die Integration der vibronischen Zustandsdichte über alle möglichen Frequenzen ergibt den Gesamtbetrag der $3N$ Schwingungsmoden.[32] Somit C_v hängt von der Debye-Temperatur ab:

$$C_v \sim \int_0^{\theta_D/T} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 . \quad (1.16)$$

- c) Die mittlere Gruppengeschwindigkeit v der Phononen wird bei kleinen Frequenzen vereinfacht folgendermaßen berechnet:[34–37]

$$v \sim \sqrt{B/\delta} ; \quad (1.17)$$

B ist hier eine Näherung des Elastizitätsmoduls und δ ist die Dichte des Materials.

Schwere Atome benötigen mehr Energie für die Anregung und führen zur Absenkung der Gitterleitfähigkeit. Schwache Bindungen und hohe Koordinationszahlen führen zu kleineren Kraftkonstanten und damit zu kleineren Gruppengeschwindigkeiten v_g . [34–37]

- d) Die mittlere freie Weglänge Λ ist die Strecke, die ein Teilchen ohne Energie- oder Impulsänderung zurücklegt. Diese Änderungen sind Stoßprozesse der Phononen an anderen Phononen (Normal- und Umklapp-Streuprozesse) [38], an Elektronen [39], an den Korngrenzen [40,41], sowie durch Punktdefektstreuung an Unregelmäßigkeiten im Kristall [24,42], z.B. anderen Isotopen [43] oder Nanoeinschlüssen [44] oder Streuung an schwach gebundenen Atomen („Rattlern“) [45,46].

1.3. KONZEPTE ZUR VERBESSERUNG THERMOELEKTRISCHER MATERIALIEN

1.3.1 Erhöhung des Leistungsfaktors

Der Leistungsfaktor (PF) stellt den oberen Beitrag in der zT -Gleichung (1.5)[2] dar:

$$PF = \sigma \alpha^2 . \quad (1.18)$$

Der Seebeck-Koeffizient beeinflusst den PF quadratisch und ist von der Bandstruktur abhängig. Betrachten wir die zwei Bandstrukturen in *Abbildung 1.3.1*, eine mit je einem Extremum im Valenz- und Leitungsband (Fall *a*) und eine mit mehreren Extrema in Valenz- wie im Leitungsband (Fall *b*). Die Entartung der Band-Extrema soll hoch sein, weil jeder zugehörige Zustand von Elektronen / Löchern besetzt werden kann und einen Beitrag zum Seebeck-Koeffizient liefert. Eine starke Entartung ist an hohe Kristallsymmetrie der Materialien gebunden (z.B. hexagonal, tetragonal, kubisch).[24]

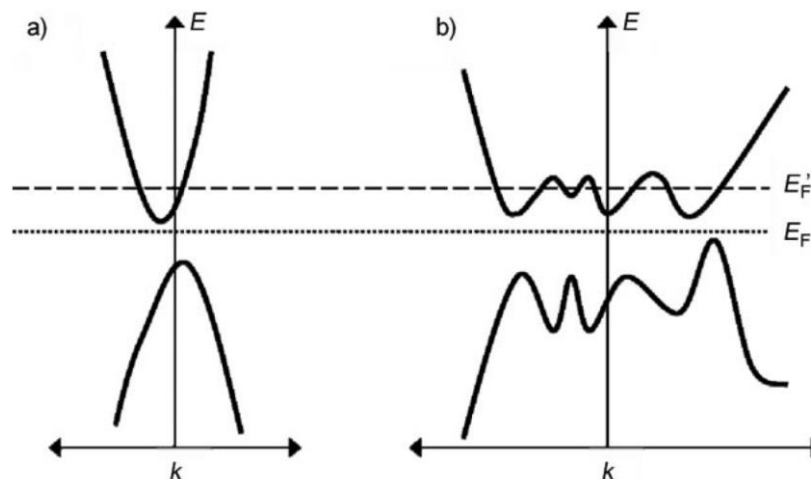


Abbildung 1.3.1: Hypothetische Struktur der elektronischen Bänder mit einem einzigen Maximum a) und mehreren Maxima b).[24]

Ein anderer Weg zur Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten ist das Einfügen von resonanten Niveaus.. Durch zusätzliche Zustände im Bereich der Kante des Leitungsbandes der Wirtverbindung können Elektronen (oder Löcher) thermisch in das Leitungs-(oder Valenz-)band angeregt werden, so dass die Leitfähigkeit zunimmt. Liegt das Niveau aber im Leitungs-(oder Valenz-)band, kann es einen resonanten Zustand und ein lokales Maximum in der Zustandsdichte erzeugen und zu einer Vergrößerung des Seebeck-Koeffizienten führen, wie es für Tl-dotierte Bleitelluride gezeigt wurde.[47]

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Anzahl der Ladungsträger N , deren Zunahme mit einer Verringerung des Seebeck-Koeffizienten und einer Erhöhung der elektrischen

Leitfähigkeit verbunden ist. Daher kann ein thermoelektrisches Material nicht beliebig verbessert werden. Die Konzentration der Ladungsträger und die elektronische Struktur für eine Verbindung werden lediglich optimiert. Dabei ist nur eine Art von Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher) erwünscht (keine bipolare Leitung), weil sich sonst die Seebeck-Koeffizienten teilweise kompensieren würden.[3]

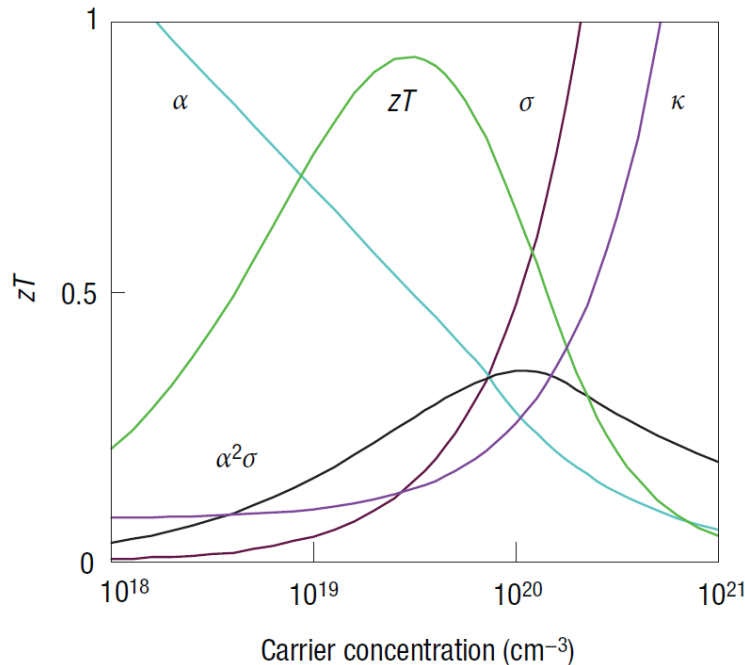


Abbildung 1.3.2: Abhängigkeiten von der Konzentration der Ladungsträger. Die Abhängigkeit der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizienten, des Gütefaktors und des Leistungsfaktors von der Konzentration der Ladungsträger.[3]

1.3.2 Einfluss der Anzahl der Atome in der Elementarzelle

Das einfachste Modell für den Wärmetransport in einem Festkörper ist eine monoatomare Kette (Abbildung 1.3.3). Jedes Atom der Masse m_{eff} ist mit seinem Nachbaratom über Federn mit den Federkonstanten k_1 (Stärke der Bindung) verbunden. Der interatomare Abstand entspricht der Größe der Einheitszelle im Gleichgewicht.

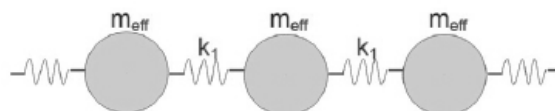


Abbildung 1.3.3: Ein Model einer einatomigen Kette. Die Verbindung der Atome mit der Masse m_{eff} ist als Feder mit der Kraftkonstante k_1 angedeutet.[48]

Bei Temperaturen über 0 K schwingen die Atome um ihre Gleichgewichtslage. Durch Lösung der Bewegungsgleichungen kann die Dispersionsrelation berechnet werden [27]:

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{k_1}{m_{eff}}} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (1.19)$$

Die Funktion wird in Form einer Phononendispersionskurve dargestellt (Abbildung 1.3.4), wobei die Frequenz ω ist als Funktion vom Wellenvektor aufgetragen ist. N ist die Anzahl der Atome in der Elementarzelle. Der für $N = 1$ dargestellte Zweig ist der sogenannte akustische Zweig. Bei Verdopplung der Anzahl der Atome (Verdopplung der Gitterkonstanten) ergibt sich ein zweiter (optischer) Zweig. Die Phononendispersionskurve einer dreidimensionalen Verbindung hat drei akustische (die in der Praxis für den größten Anteil des Wärmetransports verantwortlich sind) und $3N-3$ optische Zweige. [32]

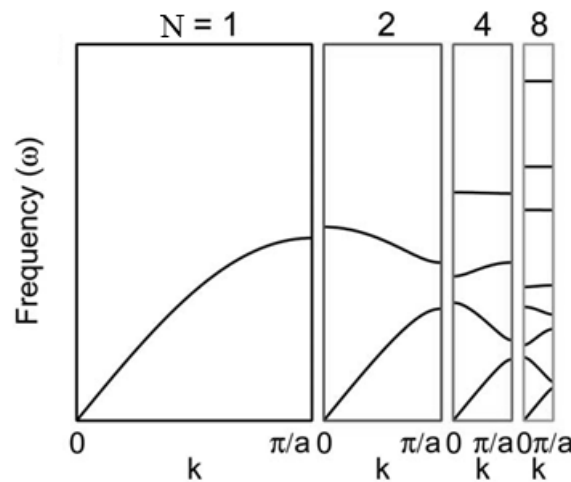


Abbildung 1.3.4: Phononendispersionskurve abhängig von der Größe der Elementarzelle. Die Darstellung wurde im Vergleich zur Referenz geändert und angepasst.[32]

Slack leitete eine $N^{-2/3}$ -Abhängigkeit für die Streuung in Kristallen ab.[27] Für komplexe Materialien kann man κ_{lat} modellieren, um die akustischen und optischen Beiträge separat zu berechnen. So ergibt sich für die akustischen Anteile κ_a , die für den Wärmetransport verantwortlich sind, eine $N^{-1/3}$ -Abhängigkeit [32]:

$$\kappa_a = \frac{(6\pi^2)^{2/3}}{4\pi^2} \frac{Mv_s^3}{TV^{2/3}} N^{-1/3}; \quad (1.20)$$

Für optische Zweige ergibt sich [32]:

$$\kappa_o = \frac{3k_B v_s}{2V^{2/3}} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \left(1 - N^{-2/3}\right). \quad (1.21)$$

v_s ist Schallgeschwindigkeit. Dieser Ansatz zur Modellierung komplizierter Wärmetransportprozesse ist für viele Verbindungen anwendbar.

1.3.3 Streuprozesse

Für die Beurteilung die Prozesse, die die thermische Leitfähigkeit reduzieren, nutzt man die Relaxationszeiten τ_i . Diese addieren sich zur Gesamtrelaxationszeit τ_{ges} , die die Stärke der Phononenstreuung in einer Verbindung widerspiegelt [38,49]:

$$\tau_{ges}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_e^{-1} + \tau_{GB}^{-1} + \tau_{PD}^{-1} \quad (1.22)$$

Phonon-Phonon-Streuung

Die Phonon-Phonon-Streuung hängt sowohl bei Normal- als auch bei Umklapp-Prozessen quadratisch von der Frequenz der Phononen ab [38,50]:

$$\tau_N^{-1} \sim \omega^2 \quad \text{und} \quad \tau_U^{-1} \sim V^{-3} \gamma^2 \omega^2 T \quad (1.23 \text{ und } 1.24)$$

Bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur θ_D ist die Umklapp-Phonon-Phonon-Streuung oft der dominierende Prozess. Der Umklapp-Prozess hängt stark von der Anharmonizität der Bindungen im Kristall ab, die von dem Grüneisenparameter γ beschrieben wird. Auf die Normalstreuung wird normalerweise nicht eingegangen, da diese impulserhaltend ist und die Phononenleitfähigkeit praktisch nicht beeinflusst.[51]

Phonon-Elektron-Streuung

Die umgekehrte Relaxationszeit der Phonon-Elektron-Streuung τ_e^{-1} ist umgekehrt proportional zur Dichte der Verbindung d und zur Geschwindigkeit der Phononen v_g . [38]

Punktdefektstreuung

Eine Punktdefektstreuung ergibt sich sowohl aus dem Massen- als auch aus dem Spannungscontrast innerhalb des Gitters. Im einfachen Fall, den Legierungen, bei dem Atome nur an einer kristallographischen Position im Gitter ausgetauscht wurden, ergibt sich für die Relaxationszeit der Ausdruck:

$$\tau_{PD}^{-1} = \frac{V\omega^4}{4\pi v_p^2 v_g} \left(\sum_i f_i \left(1 - \frac{m_i}{\bar{m}} \right) + \sum_i f_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}} \right) \right) \quad (1.25)$$

Dabei ist f_i der Anteil der Atome mit einer Masse m_i und einem Radius r_i , die sich auf einer Position befinden, die sonst mit dem Atom von der durchschnittlichen Masse \bar{m} und dem Radius \bar{r} besetzt ist.[52,53] Die Punktdefektstreuung ist, wie die Umklapp-Streuung, bei Phononen mit einer hohen Frequenz ω am effektivsten.

Streuung an den Grenzflächen

Die experimentellen Ergebnisse in der Literatur zeigen, dass Streuung an Grenzflächen die höchste Reduktion der thermischen Leitfähigkeit bei Phononen mit kleinen

Frequenzen ω hervorruft, also bei Wellenlängen im Bereich weniger Mikrometer.[40] Diese Art von Streuung ist von der Größe der Grenzfläche d sowie von der Gruppengeschwindigkeit der Phononen abhängig [54]:

$$\tau_B^{-1} = v_g/d \quad (1.26)$$

„Rattler“-Atome

Eine Strategie, die akustischen Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit zu verringern, besteht darin, zusätzliche Schwingungsmoden zu erzeugen. Diese entstehen, wenn Kristallstrukturen ein offenes Gerüst aufweisen, das mit schwach gebundenen Gastatomen gefüllt werden kann.[32] Das Auffüllen der offenen Gerüststrukturen kann einen starken Effekt auf die Wärmekapazität, die Gruppengeschwindigkeit sowie auf die Leitfähigkeit der Phononen haben. Die Wärmekapazität wird wegen der Erhöhung der Anzahl von Atomen pro Volumeneinheit zwar größer, dieser Effekt ist jedoch klein. Die Relaxationszeit der Phonon-Phonon-Streuung kann reduziert werden, wenn die Gastatome ein stark anharmonisches Potential besitzen, was zu stärkerer Umklapp-Streuung führt. Wenn die Gastatome die Leerstellen nur teilweise besetzen, muss zusätzlich die Punktdefektstreuung berücksichtigt werden.[55] Sind diese Gastatome schwach gebunden, dann können sie zur Schwingung angeregt werden („Rattler“-Atome) und neue Schwingungsmoden erzeugen. Das führt zu einer starken Reduktion der Wärmeleitfähigkeit κ_{lat} . [46,56–64] Es gibt zwei Erklärungen für die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit durch sogenannte Rattler-Atome: (1) Resonanzstreuung wird dem Gastatom zugeschrieben [65], (2) der Effekt wird als Auswirkung des „Rattlers“ auf die Gruppengeschwindigkeit der Phononen erklärt.[66,67]

1.3.4 Nanostrukturierung

Es gibt zwei wichtige Ansätze, Nanostrukturierung zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften zu nutzen.

Der erste besteht darin, komplexe feste Lösungen oder Verbindungen mit einer natürlichen Struktur im Nanomaßstab zu synthetisieren, welche die gewünschten Eigenschaften aufweisen. Letztere haben sehr komplexe Kristallstrukturen, die mit niedrigen Wärmeleitfähigkeiten des Gitters verknüpft sind.[3,15,68,69] Der zweite Ansatz geht entweder von einer durch eine spezielle Synthese erzwungenen oder durch

eine nachgeschaltete Vermahlung entstehenden Nanostrukturierung der bekannten thermoelektrischen Verbindungen aus.[17,69,70] Dieser Ansatz wurde auch in dieser Arbeit gewählt.

Oft ist es problematisch, die Nanopartikeln zu einer festen Form zu pressen [71–73], da Nanopartikel thermodynamisch nur metastabil sind. Thermoelektrische Elemente müssen in der Praxis über Jahre bei hohen Temperaturen arbeiten müssen. Deswegen ist die thermische Stabilität von nanostrukturierten Materialien ein wichtiges Thema.[33] Es gibt verschiedene Methoden, diese Herausforderungen zu meistern. Die erste Methode nutzt die prozessbedingte Ausscheidung einer zweiten Phase im Nanomaßstab. Dieser Ansatz wurde oft sehr erfolgreich von einigen Arbeitsgruppen eingesetzt.[74–76] Einen guten Überblick bietet eine Arbeit von M. G. Kanatzidis.[77] Eine andere Strategie ist, durch Abschrecken einer Schmelze von Verbindungen, die in flüssiger Form mischbar sind, nicht aber im festen Zustand, nanopartikuläre Ausscheidung in einer Wirtphase zu erzeugen.[78] Die dritte und auch in dieser Arbeit verwendete Methode ist das Vermahlen der Ausgangsstoffe oder der kristallinen Verbindungen zu Nanopartikel, die anschließend unter teilweiser Erhaltung der Nanostrukturierung zu festen Scheiben gepresst werden.[69,79,80]

Die Nanostrukturierung hat Einfluss auf alle Beiträge zum Gütefaktor eines Thermoelektrikums. Im Folgenden wird auf diese einzeln eingegangen.

Einfluss auf den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit

Nanostrukturen, die kleiner als die mittlere freie Weglänge der Phononen, aber größer als die mittlere freie Weglänge der Elektronen oder Löcher sind, sollen die Phononen-Leitfähigkeit reduzieren, aber die elektronischen Eigenschaften größtenteils unverändert lassen und so die zT -Werte erhöhen. Phononenfrequenzen haben eine gewisse Verteilung (*Abschnitt 1.3.2*). Phononen mit unterschiedlichen Wellenlängen tragen unterschiedlich stark zur gesamten Wärmeleitfähigkeit bei. In einer Legierung oder in Anwesenheit von Streuzentren werden kurzwellige Phononen stark von Fremdatomen gestreut. Mittel- bis langwellige Phononen sind weniger betroffen. Nanostrukturen sind größer als der Durchmesser eines Fremdatoms und wirken als Streuzentren für mittel- bis langwellige Phononen. Theoretische Vorhersagen für die Untergrenze der Wärmeleitfähigkeit in nanostrukturierten Materialien erweisen sich oft als unzutreffend, wie es experimentell durch Cahill gezeigt wurde.[81] In den letzten Jahren wurden einige Methoden

entwickelt, um durch das Einbeziehen des thermischen Grenzwidestands die Vorhersagekraft der Modellierungen zu verbessern.[82–84] Die Streuung der Phononen an Grenzflächen kann auch wichtig sein, wenn die Dimensionen des Kristallits um Größenordnungen größer sind als die mittlere Weglänge der Phononen. Eine physikalische Erklärung für dieses Phänomen ist die ω^{-4} -Abhängigkeit der Relaxationszeit bei festen Lösungen im Vergleich zu der ω^{-2} -Abhängigkeit bei stark kristallinen Verbindungen.[54]

Elektrische Leitfähigkeit und der Ladungsträgeranteil der thermischen Leitfähigkeit

Die Streuung der Elektronen an den Korngrenzen ist schwer vorauszusagen. Die Schwierigkeit besteht primär darin, dass viele der charakteristischen Längen, sowohl vom Bulk-Material als auch von den Nano-Domänen, kleiner sind als die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen, so dass die Standardanalyse unter Verwendung der Boltzmann-Gleichung keine genauen Ergebnisse liefern kann.[85] Zusätzlich zu diesen Schwierigkeiten ist der Elektronentransport in Nanokompositen durch die Anwesenheit der Grenzflächen in vielen Fällen signifikant beeinflusst. In der Tat wurde sogar lange Zeit angenommen, dass Nanokomposite aufgrund einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit keine verbesserten zT -Werte zeigen könnten.[35,86,87]

Seebeck-Koeffizient

Bipolare Effekte sind nachteilig für thermoelektrische Materialien. Durch verstärkte Streuung einer Art der Ladungsträger gegenüber der anderen, zum Beispiel durch Streuung der Elektronen an den Grenzflächen in nanostrukturierten $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, kann deren Beitrag verringert und zT erhöht werden.[69]

Es konnte auch gezeigt werden, dass die Streuung von Elektronen in CoSb_3 zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten bei einer Korngröße $< 2 \mu\text{m}$ führen kann, weil die Anzahl der Ladungsträger, die zur Leitfähigkeit und zum Seebeck-Koeffizient beitragen reduziert wird. Bei sehr kleinen Kristalliten ist der Effekt der Korngröße stärker als der Einfluss der Temperaturabhängigkeit.[88]

Die Grenzflächen können sich auch in folgender Weise positiv auf den PF auswirken. Die Elektronen, die wegen ihrer geringeren Energie zur Verringerung des Seebeck-Koeffizienten führen würden, können herausgefiltert werden. *Abbildung 1.3.5* zeigt eine Verteilung des Seebeck-Koeffizienten als Funktion der Energie der Ladungsträger für eine $n\text{-Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Legierung. Die Elektronen mit kleinen kinetischen Energien verringern

den Seebeck-Koeffizienten.[33] Dieser Vorgang wurde sowohl theoretisch [89] als auch praktisch [90] geprüft.

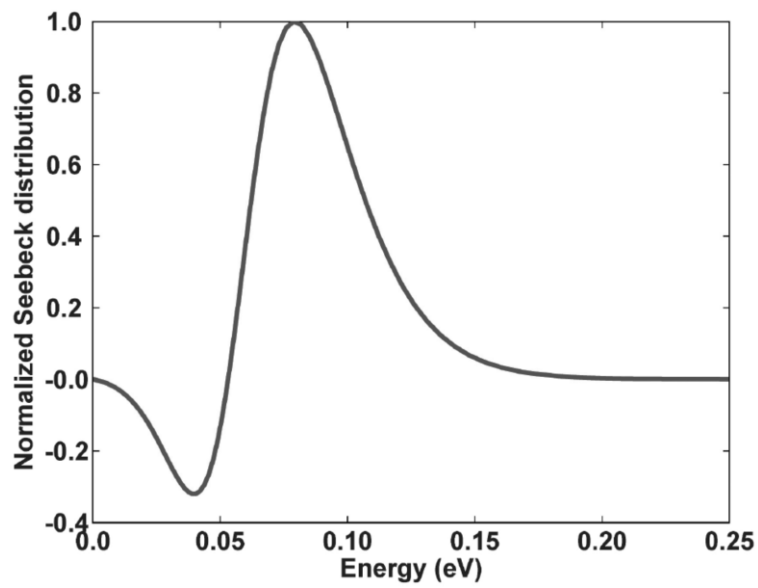


Abbildung 1.3.5: Berechnete normierte Seebeck-Verteilung aufgetragen gegen ihre kinetische Energie für eine stark dotierte $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -Verbindung des n-Typs.[33]

1.4. EXPERIMENTELLE METHODEN

1.4.1 Raumtemperatur-Pulverröntgendiffraktometrie

Zimmertemperatur Röntgenbeugungsversuche an den Pulvern wurden auf einem Siemens D5000-Pulverdiffraktometer mit Cu-K α_1 -Strahlung in Transmissionsgeometrie, ausgestattet mit einem Braun M50 ortempfindlichen Detektor und einem Ge(200) Monochromator, durchgeführt. Die Schrittweite betrug 0,0078° in 2 θ . Die Proben wurden zwischen zwei Streifen 3M-Scotch-Klebeband montiert.

Rietveld-Verfeinerungen aller Beugungsdaten wurden mit TOPAS Academic V4.1 [91] unter Anwendung des Fundamental-Parameter Ansatzes [92] ausgeführt.

1.4.2 Hoch auflösende Diffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

Hochauflösende Beugungsdaten an den Pulvern wurden auf der Synchrotron Beamline 11-BM an der Advanced Photon Source (APS) des Argonne National Laboratory (ANL) mit einer mittleren Wellenlänge von 0,413721 Å gesammelt. Diskrete Detektoren decken einen Winkelbereich von -6° bis 16° in 2 θ . Diese wurden über einen 2 θ Bereich von 34° gescannt, wobei die Messpunkte alle 0.001 ° θ mit einer Abtastgeschwindigkeit von 0,01 °/s gesammelt wurden. Alle Proben wurden mit amorphem Siliciumdioxid in einem 1:1 Molverhältnis vermischt, um die Röntgenabsorption zu verringern. Die Proben wurden in Kapton® Rohre mit Radien von 0,4 mm eingefüllt. Die Daten wurden analog den PXRD-Daten von Siemens D5000 ausgewertet (Kap.1.4.1).

1.4.3 SEM und EDX

Rasterelektronenmikroskopische (SEM) und energiedispersive röntgenspektroskopische Messungen (EDX) wurden mit einem FEI Nova NanoSEM 600 in Hochvakuum-Modus aufgenommen. Dieser ist mit einem Everhart-Thornley-Detektor (ETD) und einem Hochkontrast-Detektor (VCD) ausgestattet. Die Beschleunigungsspannungen lagen zwischen 15 kV und 30 kV. Die Proben wurden auf Aluminiumträgern mit einem leitfähigen kohlebasierten Klebstoff befestigt. Für energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie wurde ein eingebauter EDAX-Genesis-Detektor

verwendet. Die Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der zweiten Reihe der Nano-Bulk-Gemische nach der Charakterisierung der Transporteigenschaften wurden mit FE-SEM LEO 1530 Gemini durchgeführt.

1.4.4 TEM Messungen

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen der Nanopartikel erfolgte auf einem Phillips EM-420 Mikroskop, das mit einem Slow-Scan-CCD-Detektor (1k x 1k) ausgestattet war und einer LaB₆-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben wurde. Die Proben wurden durch Dispersion in n-Propanol unter Verwendung von einem Ultraschall-Bad vorbereitet, in dem die Lösung auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfernetzgitter (Maschenweite von 300 mesh) aufgebracht wurden.

1.4.4 ¹²¹Sb Mößbauer Messungen

¹²¹Sb-Mößbauer-Messungen wurden bei 10 K in der normierten Transmission-Geometrie mit einer Ca^{121m}SnO₃-Quelle mit einer nominalen Aktivität von 0,3 mCi und einem Spektrometer mit konstanter Beschleunigung durchgeführt. Die Kalibrierung der Geschwindigkeit wurde mit α -Fe bei Zimmertemperatur unter Verwendung einer ⁵⁷Co / Rh-Quelle durchgeführt. Die extrahierten Isomer-Verschiebungen sind bezogen auf InSb bei 10 K ($\delta = -8.6$ mm/s relativ zur Ca^{121m}SnO₃-Quelle).

1.4.5 Thermoelektrische Charakterisierung

Die Thermoelektrische Charakterisierung der Proben wurde am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) durchgeführt. Temperaturabhängige Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten wurden gleichzeitig auf dem HT-S- σ 2 Messsystem (Hochtemperatur-Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit) gemessen.[93]·[94] Die Wärmeleitfähigkeit wurde auf einem Netzsch Laserblitz-Leitfähigkeitsmessgerät (LFA 427) gemessen. Wärmekapazitäten (C_p) wurden mit der Dulong-Petit-Näherung ($C_p = 3 k_B$ pro Atom) geschätzt, theoretische Dichten

wurden aus der Molmasse und den verfeinerten Gitterparametern für jede Zusammensetzung berechnet. Die Genauigkeit der Messungen wurde auf 5 %, 7 % und 10 % für den Seebeck-Koeffizienten, die elektrische Leitfähigkeit und die thermische Leitfähigkeit angenommen.[94]

1.5.6 Potential und Seebeck Mikrosonde (PSM)

Die Homogenität der gesinterten Proben wurde durch das Abtasten mit einer Potential- und Seebeck-Mikrosonde (PSM)[95] untersucht. Die Verteilung von Seebeck-Koeffizienten wurde bei Zimmertemperatur auf beiden Seiten der polierten Scheiben gemessen. Die Schrittgröße wurde auf 100 µm eingestellt und ergab somit ungefähr 10.000 Messpunkte auf jeder Seite der Probe.

2. CO₃S₃-BASIERTE SKUTTERUDITE

2.1. KRISTALLSTRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN

2.1.1. Kristallstruktur

CoSb₃ kristallisiert in einer kubischen Struktur (Raumgruppe $Im\bar{3}$) mit 32 Atomen in der Elementarzelle. Der Name Skutterudit leitet sich von CoAs₃ ab, das in Skutterud in Norwegen entdeckt wurde. Die Familie der Skutterudite MX₃, wobei M ein Metallatom und X ein Atom der Pnicogen-Gruppe darstellen, umfasst die binären halbleitenden Verbindungen CoP₃, CoAs₃, CoSb₃, RhP₃, RhAs₃, RhSb₃, IrP₃, IrAs₃ und IrSb₃.

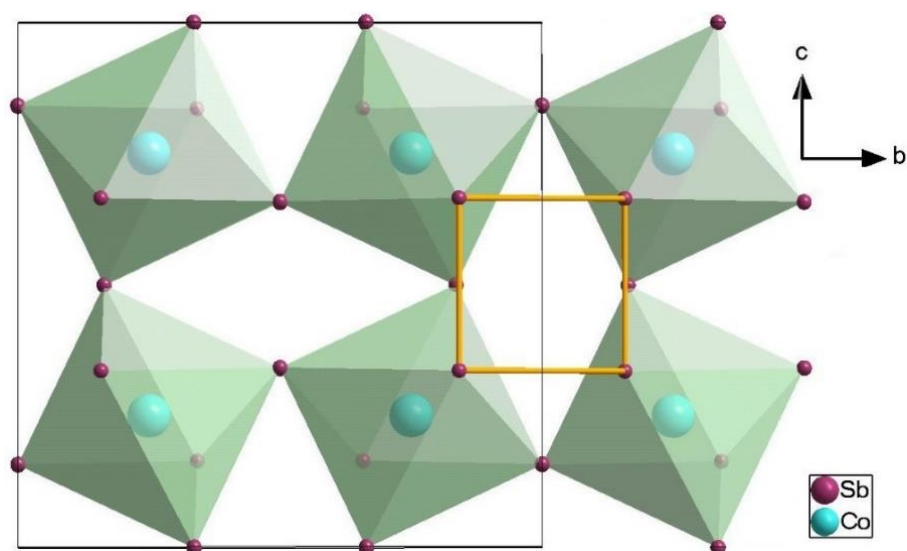


Abbildung 2.1.1: Die Kristallstruktur der Skutterudite am Beispiel von CoSb₃.
Die Polyeder zeigen Sb-Koordinationsphären von Co.
Die gelben Verbindungslinien zeigen das Sb₄-Viereck.

Die Struktur der Skutterudite enthält tetragonal verzerrte eckenverknüpfte MX₆-Oktaeder. (Abbildung 2.1.1) Die Gitterkonstante ist von der Synthesemethode abhängig (Abbildung 2.2.1). [96–99] Cobalt besetzt die kristallographische Position $8c$ ($x = 0,25$, $y = 0,25$, $z = 0,25$), Antimon die Position $24g$ mit $x = 0$, $y \approx 0,335$ und $z \approx 0,159$. Aus Einkristalldaten bestimmte Co-Sb-Bindungsabstände sind $2,5287(3) \text{ \AA}$ [$2,5382(4) \text{ \AA}$], Sb-Sb-Abstände sind jeweils $2,8540(6) \text{ \AA}$ [$2,8799(8) \text{ \AA}$] zu den näheren und $2,9760(6) \text{ \AA}$ [$2,9836(9) \text{ \AA}$] zu den weiter liegenden Nachbarn, wobei sich die Bindungsabstände auf Datensätze von Einkristallen beziehen, die mit Cl₂ [bzw. I₂] erhalten wurden. [96] Von der Herstellungsmethode abhängige unterschiedliche

Bindungsabstände spiegeln sich auch in unterschiedlichen Gitterkonstanten wider. Theoretische Rechnungen sagen die Gitterkonstanten a zwischen 9,0173 und 9,0285 für CoSb_3 ohne Sb auf der interstiellen Position voraus.[97] In der Praxis werden diese Werte nur bei Synthesen, die zum starken und unkontrollierten Antimonverlust führen und wahrscheinlich metastabile Produkte erzeugen (z.B. im Lichtbogenofen), erreicht. Im Skutterudit hat jedes X-Atom vier nächste Nachbarn, zwei Metallatome und zwei weitere X-Atome an den zu ihm zugewandten Ecken der zwei benachbarten Tetraeder. Dieses für Antimon typische Sb_4 -Motiv ist in der *Abbildung 2.1.2* dargestellt.

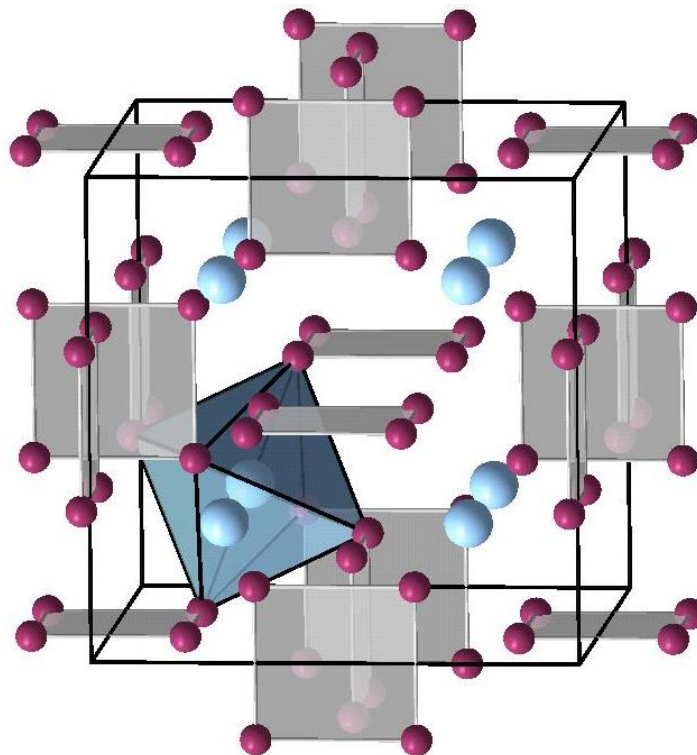


Abbildung 2.1.2: Sb_4 -Einheiten in der Kristallstruktur der Skutterudite. Violett sind die Antimonatome, blau ist Cobalt dargestellt.

2.1.2. Skutterudite als Thermoelektrika

Die CoSb_3 -basierten Materialien besitzen viele Voraussetzungen zum Erreichen hoher zT -Werte: eine große Elementarzelle, schwere Atome, hohe Struktursymmetrie, hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, geringe Elektronegativitätsunterschiede. Die Skutterudite sind Halbleiter mit kleinen Energielücken (0,57 eV für CoSb_3).[100] Das Leitungsband ist im k -Raum sehr schmal,[101] und dementsprechend die effektive Elektronenmasse klein. Die Edukte sind preiswert und wenig toxisch, ihre Vorkommen sind gut verbreitet.

Ein herausragendes strukturelles Merkmal der Skutterudite in Bezug auf thermoelektrische Anwendungen, ist die Existenz von zwei relativ großen Hohlräumen an den $2a$ -Positionen in der Elementarzelle, die mit zusätzlichen Atomen gefüllt werden können. Die Schreibweise ist $\square_2M_8X_{24}$, wobei \square die Leerstelle bezeichnet. Die Größe des Hohlraums wurde bei CoSb_3 auf ca. 4 \AA im Durchmesser bestimmt.[96] Dieser kann interstitiell mit Lanthaniden, Actiniden, Indium, Alkali- und Erdalkali-Atomen gefüllt werden. Das interstitielle Atom hat die Koordinationszahl 12. (Abbildung 2.1.3) Die großen verfeinerten thermischen Parameter für diese Atome zeigen, dass der Käfig zu groß und die Bindung des Füllatoms schwach (die Kraftkonstante klein) ist. Diese Atome können leicht zu Schwingung angeregt werden und damit zusätzliche Gitterphononen streuen. Aus diesem Grund werden sie „Rattler“-Atome genannt. [62,102–113] Das führt zu einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit (Kapitel 1.3.3). Materialien, deren Struktur es erlaubt, Phononen zu streuen, ohne die elektrische Leitfähigkeit zu reduzieren, werden „Phononen-Glas-Elektronen-Kristall“ (PGEC) genannt. Dies bedeutet: die Phononenleitung ist so schlecht wie bei Gläsern, die Elektronen bewegen sich hingegen wie in einem Kristall.

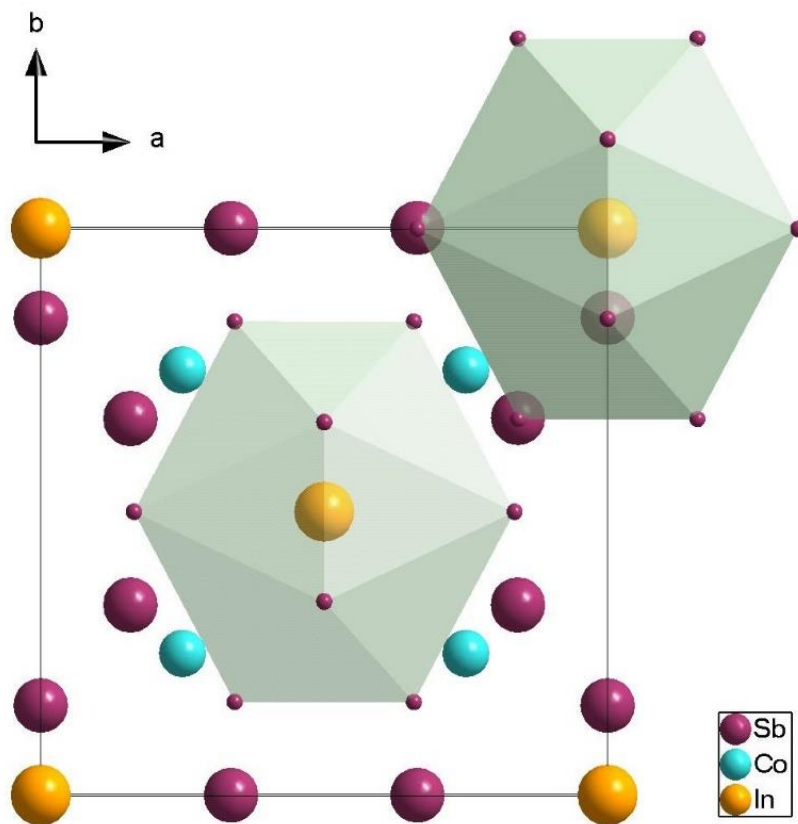


Abbildung 2.1.3: Die Kristallstruktur des gefüllten Skutterudits am Beispiel von In_xCoSb_3

2.1.3 Nichtstöchiometrie der CoSb_3 -Skutterudite

Das Phasendiagramm in Abbildung 2.1.4 zeigt, dass CoSb_3 eine inkongruent schmelzende Verbindung ist. Skutterudite sind peritektische Verbindungen, die lange Reaktionszeiten in der Größenordnung von mehreren Tagen für die Homogenisierung der aus der Schmelze gewachsenen Festkörper erfordern. Verbreitete Herstellungsmethoden benutzen das Aufschmelzen gefolgt von raschem Abkühlen und anschließendem Tempern [114], das mechanische Legieren [115,116], das Abscheiden aus der Schmelze [117], das Erhitzen in der Mikrowelle [118], oder Hochtemperatur- [119] und Hochdruckverfahren [120].

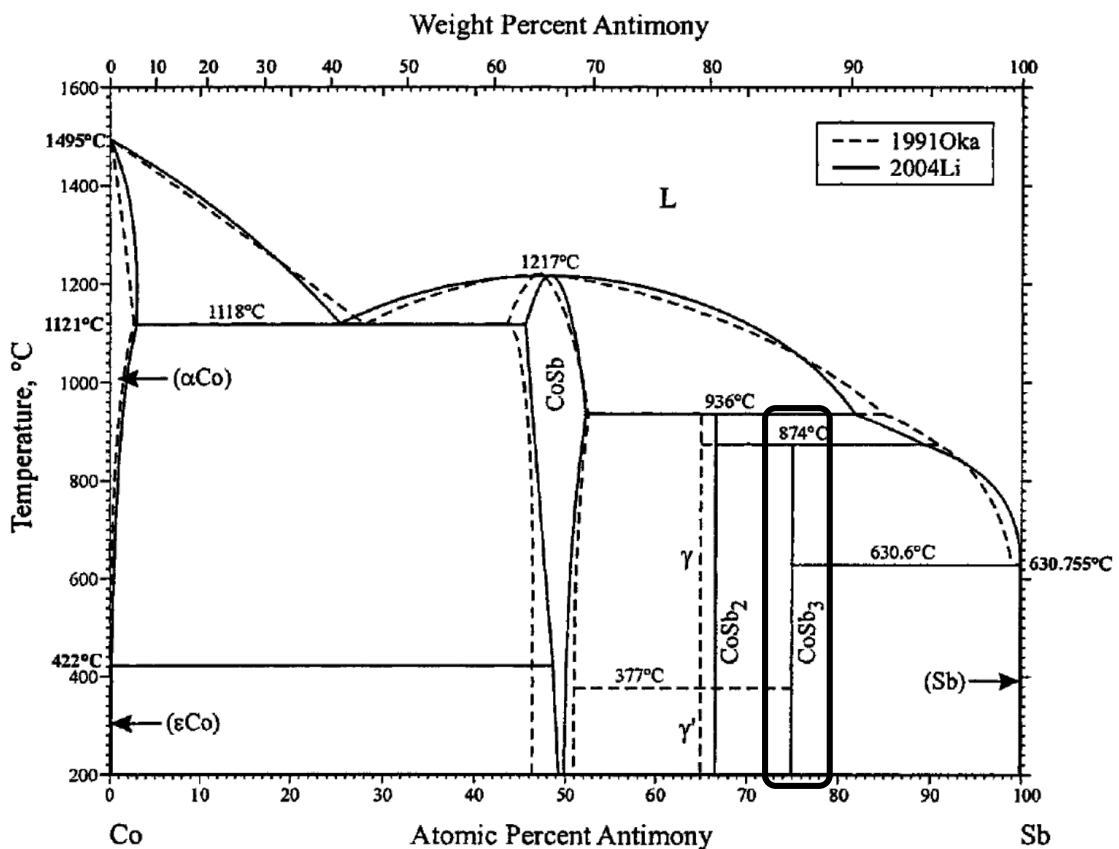


Abbildung 2.1.4: Das Phasendiagramm des dualen Systems Co-Sb.
(Aus Literatur [121])

In Wahrheit ist CoSb_3 keine stöchiometrische Verbindung. Die Defekte beeinflussen nicht nur die Gitterkonstante, d.h. die Größe der Elementarzelle. Die Bindungsabstände und die Kristallinität sind auch von der Synthesemethode abhängig. Es wurde gezeigt, dass ungefüllte CoSb_3 -Proben entweder eine p-Leitung (bei Sb-Überschuss) oder eine n-Leitung (bei Sb-Unterschuss) haben können.[99,122,123]

Betrachten wir die mögliche Defekte in Skutteruditen. Sowohl die Fehlstellen auf den Metall- oder Pnictogen-Positionen, wie auch ein Überschuss einer Atomsorte, die dabei auf eine interstitielle Position eingelagert wurde, würde zu einer "Eigen-Dotierung" führen und so die elektronischen Eigenschaften ändern. Eine Metallleerstelle würde nicht nur zum Fehlen der Elektronendichte auf dieser Position, sondern auch in der Sb_4 -Einheit führen. Das würde eine Zersetzung der Verbindung begünstigen. Beim Fehlen eines X-Atoms, würde das Metall die überschüssige Elektronendichte zu anderen Antimon-Atomen verschieben und die Struktur dadurch lediglich verzerren. Das Einfügen eines Atoms in die interstitielle Position führt zur Aufweitung der Struktur.

Die Defekte an den Sb-Positionen und eine Einlagerung des Antimons an der $2a$ -Position wurden auch in der Literatur beschrieben. Arwyn, Smalley, Kim und Johnson haben gezeigt, dass Proben sowohl mit einer 1:3-Zusammensetzung als auch Proben mit einem Antimonüberschuss während des Temperns schon bei einer moderaten Temperatur von $400^\circ C$ Antimon verlieren. Verbindungen mit Cobaltüberschuss fangen jedoch bei $500^\circ C$ an, Nebenphasen wie $CoSb_2$ zu bilden. Die Änderung der Besetzung der Sb- und Co-Positionen konnten zwar nicht verfeinert werden, es wurde jedoch eine Abnahme der Gitterkonstante ermittelt. Die Güte der Anpassung nahm im Fall einer partiellen Besetzung der interstitiellen Position mit Antimon bei Proben mit dessen Überschuss zu.[123] Die Möglichkeit der Besetzung der interstitiellen Position mit Antimon wurde auch durch eine Drucksynthese von $Sb_{0,2}CoSb_{2,8}$ untermauert.[124] Die Auswirkung eines Antimondefizits auf die elektronischen Eigenschaften von ungefüllten Skutteruditen wurde von Anno et al. beschrieben.[125] Basierend auf den Strukturinformationen und der Konfiguration der Bindungen simulierten Liu et al. die Wirkung von Sb-Unterschuss.[126] Man kam zu folgenden Ergebnissen:

- Fehlstellen haben einen Dotierungseffekt und beeinflussen Seebeck-Koeffizienten. Eine Sb-Leerstelle führt in einem undotierten $CoSb_3$ zu einer n -Leitfähigkeit.[122,123]
- Die Energielücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband wird mit abnehmendem Antimongehalt größer. Hierzu gibt es auch bereits empirische Studien:[98,99,126,127]. Nach Goldsmid und Sharp hängt die Größe der Energielücke E_g mit S_{max} zusammen [128]:

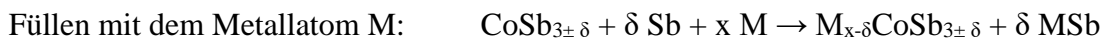
$$E_g \sim |S|_{max} T_{max} \quad (2.1)$$

$|S|_{max}$ ist hier der maximale absolute Seebeck-Koeffizient bei der Temperatur T_{max} .

2.2. NEUE SYNTHESMETHODE

2.2.1 Beschreibung der Synthese

Nach Le Chatelier soll die Reaktionsfähigkeit von Antimon mit dem potentiellen Füllatom geringer sein, wenn ein Unterschuss von Antimon vorliegt, vor allem wenn sich dieser zum Teil an der interstitiellen Position im Gitter befinden kann. Also kann man erwarten, dass ein Antimonunterschuss eine höhere Füllung des Wirtgitters ohne Bildung der MSb_x -Nebenphasen begünstigen würde, was mit den Reaktionsgleichungen verdeutlicht wird:



Für die Vergleichbarkeit ist es wichtig, eine Herstellungsmethode von $\text{CoSb}_{3\pm\delta}$ mit einem festen δ zu entwickeln. Die wichtigste Auswirkung des fehlenden Antimons auf die Kristallstruktur ist die Veränderung der Gitterkonstante. In *Abbildung 2.2.1* sind von uns bestimmte Gitterkonstanten des CoSb_3 und Gitterkonstanten der Kieftite aus der Literatur aufgetragen. Die Abhängigkeit der Gitterkonstante und damit der Defektkonzentration von der Herstellungsmethode ist deutlich sichtbar.



Abbildung 2.2.1: Gitterkonstanten von auf unterschiedliche Weise hergestelltem CoSb_3 . Aus Pulverdaten und aus der Literatur [55,96,98,99] (Tabelle 7.1 in EI)

Die im Rahmen dieser Arbeit ausgearbeitete Synthesemethode nutzt Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur der Ausgangsstoffe. Man kann annehmen, dass die Reaktion über die Gasphase des Antimons stattfindet, weil es bei dieser Temperatur einen

großen Dampfdruck besitzt und die Reaktion durch das längere Mörsern beschleunigt wird, außerdem bleibt das Produkt teilweise pulverförmig.

CoSb₃ wurde im Rahmen dieser Arbeit auf folgender Weise synthetisiert. Zuerst wurden Co (Alfa Aesar, 99,998 %) und Sb (Alfa Aesar, 99.9999 %) stöchiometrisch abgewogen und zusammen gemörsert. Die Phasenreinheit aller Ausgangsmaterialien wurde durch Röntgenbeugung geprüft. Alle Syntheseschritte wurden unter einer geregelten Atmosphäre in einer N₂-Glovebox durchgeführt. Die Quarzampullen mit dem Innendurchmesser von 11 mm wurden für alle Reaktionen bei einer Temperatur von 800 °C und einem dynamischen Vakuum von $p < 10^{-2}$ mbar für mindestens fünf Stunden getrocknet. Nach dem Evakuieren der mit ca. 5 g der Mischung gefüllten 10 cm-langen Ampullen wurden diese bei 700 °C für 12 Stunden in der Mitte eines Röhrenofens getempert. Für alle Reaktionen wurden Heiz- und Kühlraten von 5 K/min gewählt. Während dieser Reaktion wird die CoSb₃-Phase gebildet. Um die kleinen Mengen des überschüssigen oder interstitiell eingelagerten Antimons zu entfernen wurde in einem weiteren Schritt der Reaktionskuchen per Hand fein gemahlen und erneut in Quarzampullen mit einer Länge von 20 cm bei 700 °C, 12 Stunden getempert. Dabei wurde die Lage der Ampullen so gewählt, dass das Rohprodukt sich in der Mitte des Ofens befand, sodass das überschüssige Antimon durch den natürlichen Temperaturgradient innerhalb des horizontalen Röhrenofens zu der gegenüberliegenden Seite der Ampulle transportiert wurde. Auf diesem Weg wurde eine reine CoSb_{3-δ}-Phase erhalten.(Abbildung 2.2.2)

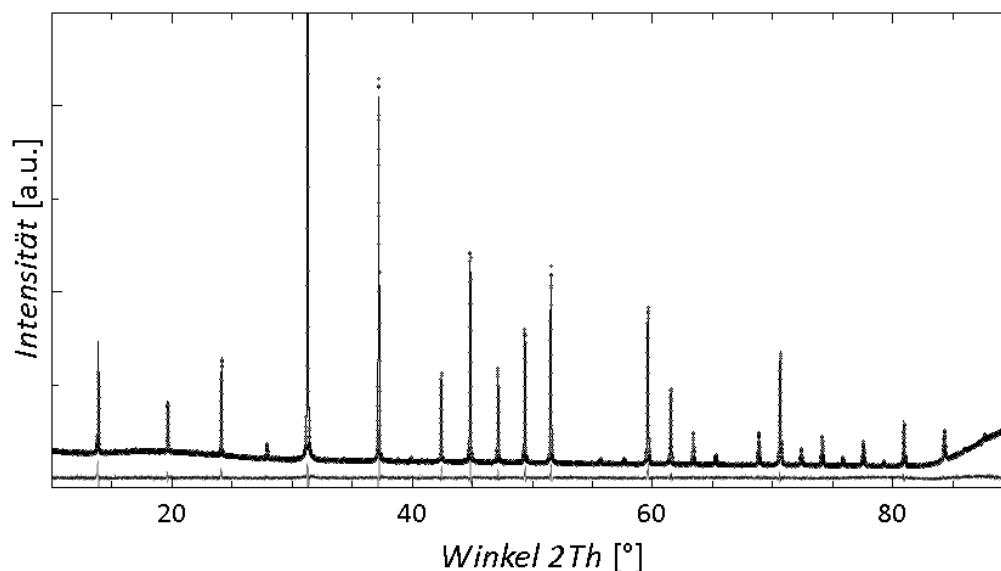


Abbildung 2.2.2: Das Diffraktogramm des Eduktes für die Synthese der In-gefüllten Verbindungen. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene schwarze Linie und die Differenz durch die untere graue Linie dargestellt.

Abbildung 2.2.2 zeigt das Diffraktogramm des erhaltenen Pulvers. Es sind keine Reflexe von Sb, CoSb_2 oder anderer Nebenprodukte sichtbar, die bei anderen Synthesemethoden zu beobachten sind.[59,129,130] Eine SEM-Analyse zeigte ebenfalls keine Verunreinigungen. Das erhaltene Pulver ist mikrokristallin und homogen. Die Partikel haben die Größen $< 20 \mu\text{m}$. (Abbildung 2.2.3)

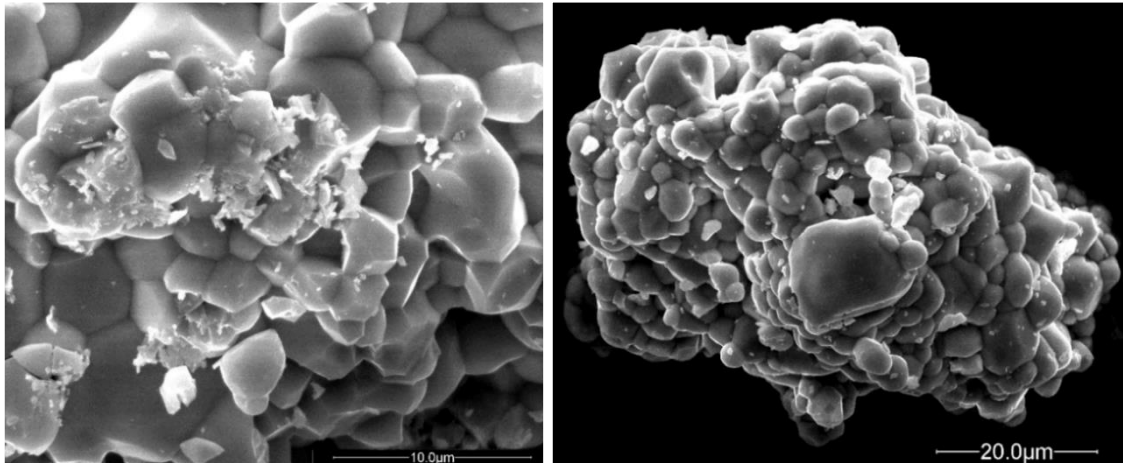


Abbildung 2.2.3: SEM-Aufnahmen der $\text{CoSb}_{3-\delta}$ -Pulver

Das Pulver wurde mittels SPS zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 12,7 mm bei $T = 590 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Druck von 56 MPa gesintert. Die Aufheizrate betrug ca. 60 K/min. Die Maximaltemperatur und der Druck wurden für 10 min aufgebracht, bevor der Druck abgelassen wurde, danach wurde die Probe unkontrolliert abgekühlt. Die gesinterten Scheiben sind zwar dicht, aber die Körner in der gleichen Größenordnung wie in Pulvern bleiben erhalten (Abbildung 2.2.4).

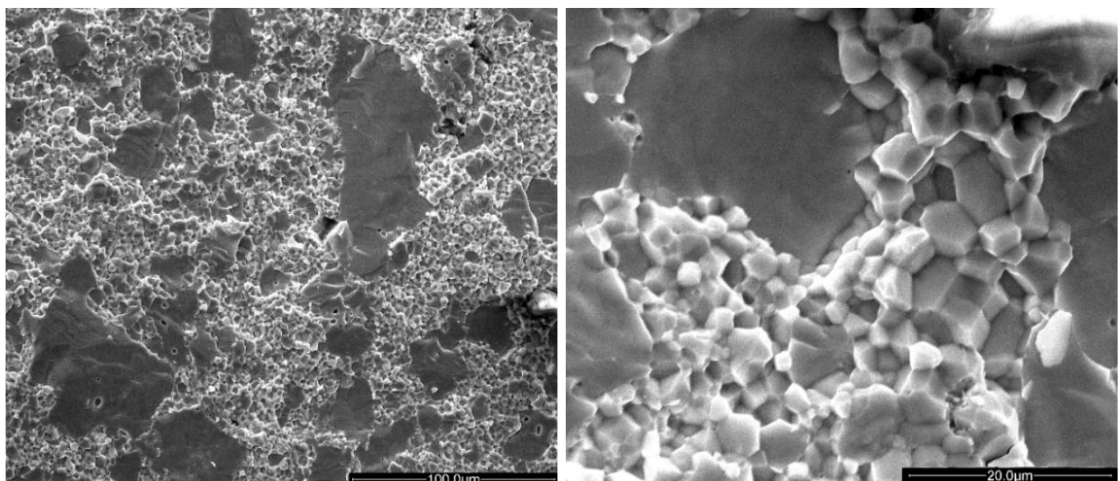


Abbildung 2.2.4: SEM-Aufnahmen der gepressten $\text{CoSb}_{3-\delta}$ -Scheiben

Die Synthesemethode erweist sich nicht nur wegen der schnellen Reaktionszeit und niedriger Arbeitstemperatur als sehr praktisch. Die Gitterkonstante ändert sich nach der Herstellung nicht mehr signifikant, auch wenn der Aufreinigungsschritt mehrmals wiederholt wird. Auf diese Weise ist eine für diese Verbindungsklasse eine gute Reproduzierbarkeit der Experimente gegeben (Abbildung 2.2.1). Zweitens, sind die Produkte im Rahmen der Genauigkeit der Messdaten phasenrein.

2.2.3. Optimierung der Reaktionszeit

Um die Reaktionszeit möglich gering zu halten, wurden Experimente zur weiteren Optimierung durchgeführt. Es wurden Proben aus einem aufgeteilten homogenen stöchiometrischen Gemisch von Cobalt und Antimon bei einer Temperatur von 700 °C (Abschnitt 2.2.1) hergestellt. Nach dem ersten Reaktionsschritt weist die Verbindung stets Spuren von Antimon auf. Nach der Reaktionszeit > 10 Stunden erhält man nahezu phasenreines Produkt. (auf Basis der Röntgendaten, Tabelle 7.2 in EI).

Die anschließende Aufreinigung des Produktes ist nach drei Stunden abgeschlossen. Zur Bestätigung wurde eine Kieftit-Probe, die in 10 + 3 Stunden-Reaktion hergestellt wurde und eine Gitterkonstante $a = 9,03318 \text{ \AA}$ hatte, mit Indium in einer zwölfstündigen Reaktion bei 700 °C gefüllt. Das Produkt war im Rahmen der Genauigkeit der Messdaten phasenrein. (Abbildung 2.2.5)

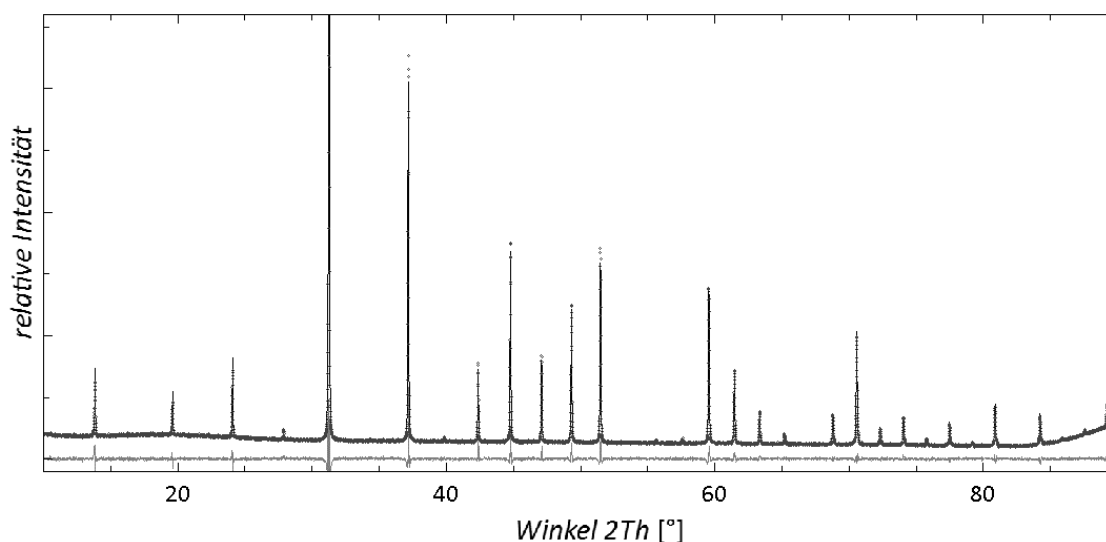


Abbildung 2.2.5: Das Pulverdiffraktogramm von einem in 10+3+12 stündigen Reaktion hergestellten Skutterudit $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, einschließlich des berechneten Profils (durchgezogene schwarze Linie) und der Differenz (untere graue Linie).

3. INDIUM-GEFÜLLTE SKUTTERUDITE

3.1. SYNTHESE

Zunächst wurde die optimale Reaktionstemperatur für die topotaktische Reaktion zum gefüllten In_xCoSb_3 -Skutterudit ermittelt. Zu diesem Zweck wurde eine entsprechende Menge CoSb_3 hergestellt und mit Indium im stöchiometrischen Verhältnis bei 200, 250, 350, 500, 600 °C und 700 °C mit einer Heizrate von 5 °/min umgesetzt. Außerdem wurde eine Synthese bei 800 °C mit schnellerer Heizrate (10 °/min) durchgeführt. *Abbildung 3.1.1* zeigt, dass bei 700 °C phasenreines Produkt erhalten wird. Die verfeinerte Anteile der Nebenphasen bei jeweiligen Temperaturen und die Gitterkonstanten der gefüllten Skutterudite sind in *Tabelle 7.3* in *EI* zusammengefasst.

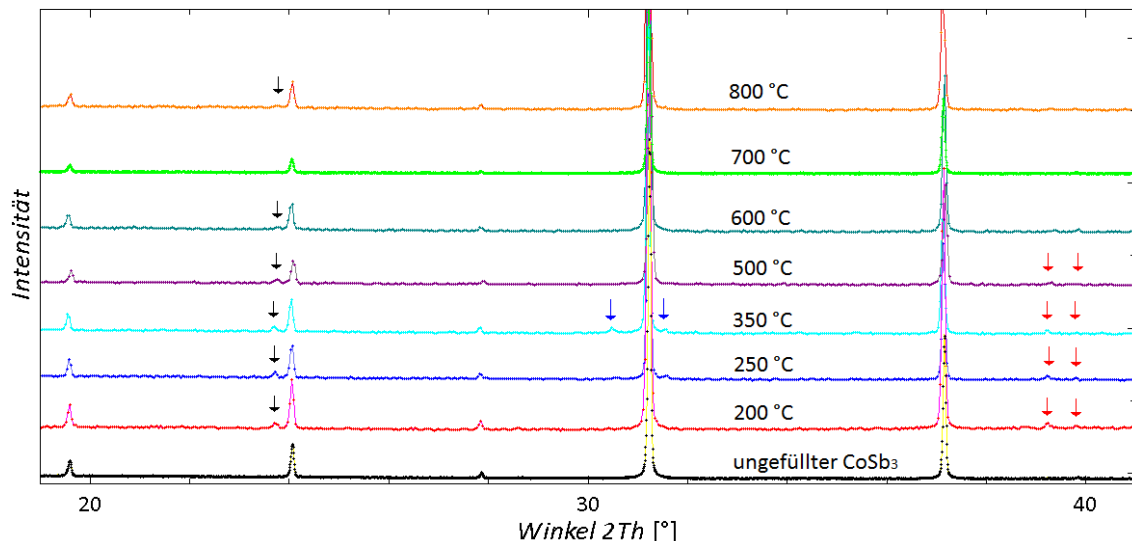


Abbildung 3.1.1: Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur für das Füllen mit Indium. Von unten nach oben sind aufgetragen: ungefüllter $\text{CoSb}_{3-\delta}$, gefüllt bei 200 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C und 800 °C. Schwarze Pfeile zeigen die Reflexe der InSb-Nebenphase, rote Pfeile die Reflexe der CoSb_2 -Nebenphase, blaue Pfeile eine in den vorliegenden Datenbanken fehlende Nebenphase.

Es wurde eine Reihe von $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ mit den Nominalzusammensetzungen $x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$ synthetisiert. Die zuerst synthetisierte große Menge des ungefüllten Skutterudits war phasenrein. (Diffraktogramm in *Abbildung 2.2.2*) Diese wurde homogenisiert, aufgeteilt und zwölf Stunden bei 700 °C mit Indium (Alfa Aesar, 99,999 %) zur Reaktion gebracht. Die erhaltene $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pulver (*Abbildungen 7.2.1* bis *7.2.4*) wurden zu Scheiben mit einer theoretischen Dichte > 98 % wie in Kap. 2.2.1 geschrieben gesintert, diese wurde aus der Masse der Scheibe nach dem Archimedes-Verfahren bestimmt.

3.2. OBERFLÄCHENANALYSE

Die hervorragende Probenhomogenität wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) in Kombination mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und mit der Potential- und Seebeck-Mikrosonde (PSM) demonstriert.

Abbildung 3.2.1 zeigt ein SEM-Bild der synthetisierten Pulver und der gesinterten Scheibe. Proben mit dem unterschiedlichen In-Gehalt zeigen keine Unterschiede bezüglich der Probenhomogenität oder Korngrößenverteilung (Abbildungen 7.3.1 bis 7.3.3 in EI). Die Oberfläche des Pulvers (Abbildung 3.2.1a) und die polierte Oberfläche der Scheibe (Abbildung 3.2.1b) zeigen keine Anzeichen von Kontrast, was auf eine gute Materialhomogenität hindeutet. Die Abwesenheit der Verunreinigungen wurden mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im Rahmen der Genauigkeit bestätigt (Abbildungen 7.3.4 und 7.3.5 in EI). Die polierte Oberfläche und die Bruchkante des Pellets (Abbildung 3.2.1b) zeigen nur wenige Hohlräume. Das bestätigt die Annahme, dass der Kurzzeitsinterprozess Presslinge mit einer hohen Dichte erzeugt. Die Korngrößen vor und nach dem Sintern liegen im Bereich von 2 - 5 μm .

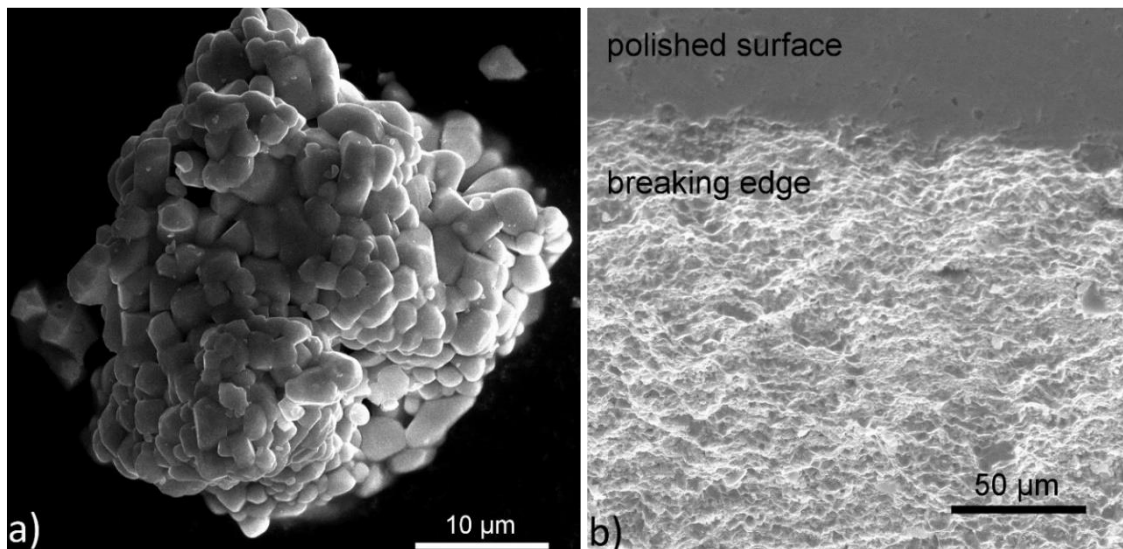


Abbildung 3.2.1: SEM-Aufnahmen des $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pulvers a) und des gesinterten Presslings b).

Zur Bestätigung der homogenen Einlagerung des Indiums in die Skutterudite wurde eine PSM-Charakterisierung an den Oberflächen aller gesinterten Proben durchgeführt. Der Seebeck-Koeffizient reagiert sensitiv auf die Ladungsträgerkonzentration, die mit der Zusammensetzung korreliert. Eine inhomogene Verteilung entweder von Indium als Füller oder der eventuell vorliegenden Defekte würde zu einer signifikanten Änderung des Seebeck-Koeffizienten führen.

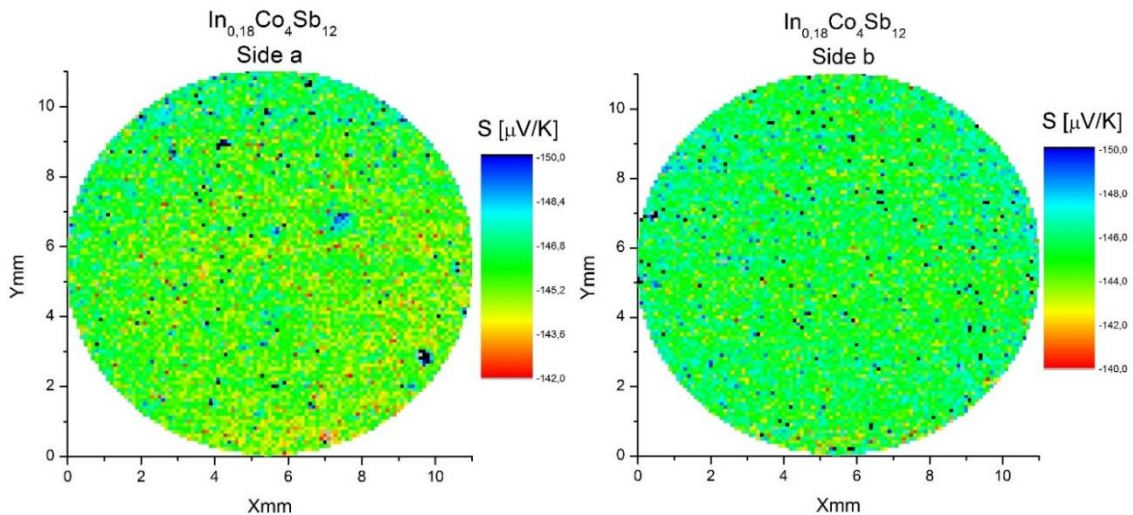


Abbildung 3.2.2: Eine Messung mit der Potential- und Seebeck-Mikrosonde. Links ist die komplette a-Seite und rechts ist die komplette b-Seite der gesinterten Scheibe mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ dargestellt.

Abbildung 3.2.2 zeigt beispielhaft zwei der PSM-Aufnahmen beider Seiten eines Skutterudit-Pellets. Abbildungen 7.5.1 und 7.5.2 in EI zeigen die PSM-Aufnahmen der anderen Füllgrade. Die gleichmäßige und enge Verteilung der Seebeck-Werte demonstriert die hervorragende Probenhomogenität der Verbindungen nach der Zweischritt-Synthese. Abbildung 3.2.3 zeigt die Verteilung der Seebeck-Koeffizienten bei der Messung auf jeweils beiden Seiten der Proben. Die Messungen zeigen einen geringen Unterschied der Seebeck-Koeffizienten $\Delta S < 20 \mu\text{V/K}$. Die geringe Differenz zwischen den gemessenen Werten an den gegenüberliegenden Seiten der Presslinge zeigt den geringen Gradienten in der Zusammensetzung in der Vertikale. Im Vergleich zu den Seebeck-Daten, die mit Hilfe eines HT-S- σ 2-Systems erhalten wurden (Kapitel 3.4.1), sind die Werte von PSM-Messungen etwas kleiner, hervorgerufen durch den systematischen Fehler der PSM-Anlage.

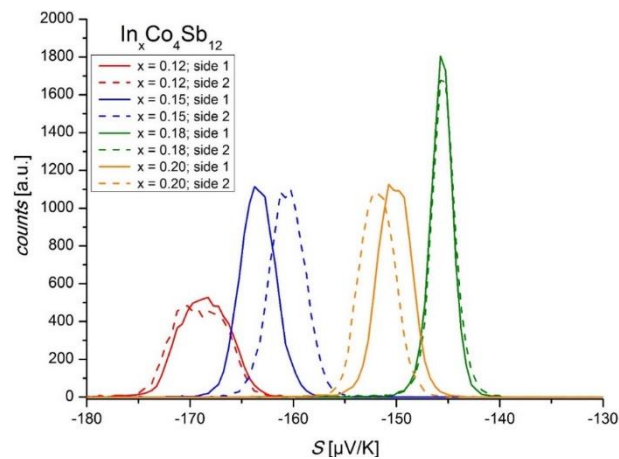


Abbildung 3.2.3: Auf jeweils beiden Seiten der Proben gemessene Verteilung der Seebeck-Koeffizienten der In-gefüllten Skutterudite.

3.3. ^{121}Sb -MÖßBAUER-MESSUNGEN

Die ^{121}Sb -Mößbauer-Spektroskopie ermöglicht eine Erkennung von feinen Veränderungen in den Kernenergieniveaus, die durch die chemische Umgebung des Antimonkerns wie Oxidationsstufe, Komplexierung u.a. vorgegeben werden. ^{121}Sb -Mößbauer-Spektren wurden aufgenommen, um mehr Informationen über das Vorhandensein oder Abwesenheit von InSb als Nebenphase, des Sb-Mangels oder der Substitution des Indiums an den entweder Co- oder Sb-Gitterplätzen zu erhalten, die einen nachweisbaren Unterschied auf die Umgebung von Sb auf der 24g-Wyckoff-Position erzeugen. Zu diesem Zweck wurden Skutterudit-Proben mit der Zusammensetzung $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ vor und nach dem Sintern, sowie nach der thermoelektrischen Charakterisierung und eine ungefüllten Kieftit-Probe, untersucht.

Die erhaltenen Daten sind in *Tabelle 3.1* zusammengestellt. Die zugehörigen Spektren sind in den *Abbildungen 7.4.1 bis 7.4.3* in *EI* enthalten. Die Isomerverschiebung entspricht dem Maximum des Spektrums und ist proportional zum Sb-5s-Beitrag zum Valenzband. Die Quadrupolaufspaltung entspricht der Aufspaltung der Kern-Subniveaus unter dem Einfluss des elektrischen Feldgradienten und steht somit im Zusammenhang mit der Verzerrung aufgrund der lokalen Änderung der Umgebung. Die Isomerverschiebung wurde auf InSb bezogen, die Quadrupolaufspaltung stimmt mit den für CoSb_3 publizierten Ergebnissen überein.[91,131] Ein geringer Anteil von InSb in den $\text{In}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben, der mit Hilfe der hochauflösenden Synchrotron-Röntgenbeugung nachgewiesen wurde (*Kapitel 3.5*), liegt unter der Nachweisgrenze der ^{121}Sb Mößbauer-Spektroskopie von ca. 0,5 %.

Tabelle 3.1: Isomere Verschiebung, Quadrupolaufspaltung, Asymmetrie-Parameter und die Linienbreite der ^{121}Sb -Spektren

Probe	Isomerverschiebung [mm/s]	Quadrupolaufspaltung [mm/s]	Asymmetry- Parameter	Linienbreite [mm/s]
CoSb_3	-0.9(1)	9.6(6)	0.8(2)	3.8(3)
$\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	-1.0(1)	9.8(7)	1.0(2)	3.7(3)
$\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	-1.1(1)	9.0(3)	0.8(1)	3.1(1)
$\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	-1.2(1)	11.6(7)	0.6(3)	3.5(4)
$\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	-1.0(1)	9.2(1)	0.8(1)	3.0(1)

3.4. THERMOELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG

3.4.1 Elektronische Eigenschaften

Die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeiten der In-gefüllten Skutterudite $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12, 0,15, 0,18$ und $0,20$), die zwischen der Zimmertemperatur und 550 °C gemessen wurden, sind in *Abbildung 3.4.1* dargestellt.

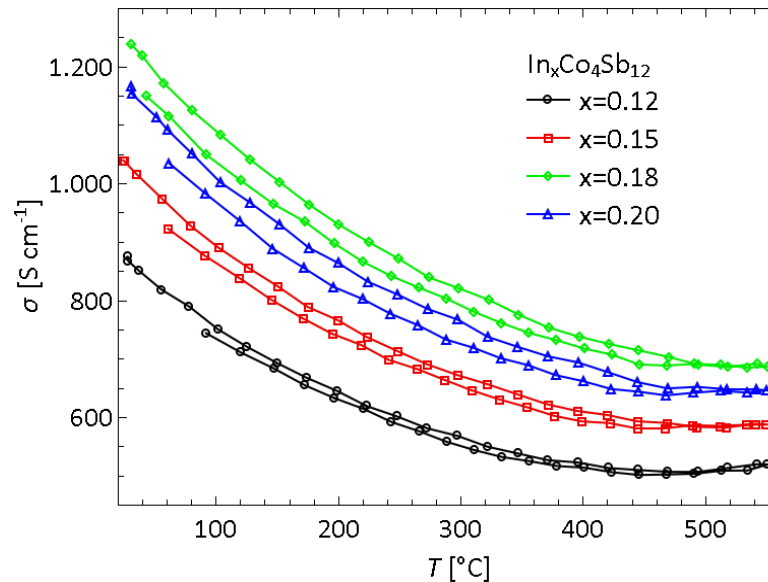


Abbildung 3.4.1: Die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit. Die gemessene Proben haben eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$). Obere Kurven zeigen jeweils die beim Heizen und die untere beim Kühlen erhaltene Datensätze.

Die Daten der elektrischen Leitfähigkeit, die während des Aufheizens gesammelt sind, lagen bis zu 50 S/cm höher als die während des Abkühlens gemessene Werte. Die elektrische Leitfähigkeiten laufen bei $T > 500\text{ °C}$ zusammen. Dies kann auf eine Zersetzung bei erhöhten Temperaturen, die in der Literatur mit einem Gleichgewicht der Indium-gefüllten Skutterudite mit der flüssigen Phase bei 484 °C assoziiert wird [107], oder auf eine Veränderung in der Mikrostruktur hindeuten. Alle gemessenen In-gefüllten Skutterudite wiesen eine elektrische Leitfähigkeit $> 500\text{ S/cm}$ über den gesamten Temperaturbereich auf. Sie nahm mit zunehmender Temperatur leicht ab, wie bei stark dotierten Halbleitern zu erwarten ist. Die Leitfähigkeit stieg mit dem Grad der Füllung, was durch die Elektronendonator-Natur des Indiums erklärt werden kann. Aus einer höheren Füllmenge ergab sich eine höhere Ladungsträgerkonzentration und somit eine höhere elektrische Leitfähigkeit. Die Probe mit der Nennzusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (höchstes wahres Ausmaß der In-Füllung, wie es im *Kapitel 3.5* gezeigt wird) zeigte die

höchste elektrische Leitfähigkeit von 1250 S/cm bei Zimmertemperatur und 700 S/cm bei 550 °C.

Alle In-gefüllte Skutterudite wiesen große negative Seebeck-Koeffizienten auf. Das bedeutet, dass Elektronen als Hauptladungsträger agierten. Der absolute Seebeck-Koeffizient sinkt ab einer bestimmten Temperatur. Das kann durch den Beitrag der bipolaren Leitung erklärt werden. Ähnlich wie bei der elektrischen Leitfähigkeit, reagierte der Seebeck-Koeffizient auf den Grad der In-Füllung. Analog zu der elektrischen Leitfähigkeit konnte auch hier für einige Proben zwischen den beim Aufheizen und beim Abkühlen gesammelten Daten eine geringe Differenz beobachtet werden. Jedoch waren die Unterschiede nicht so ausgeprägt die Verläufe ähneln nicht den der elektrischen Leitfähigkeit. Wahrscheinlich wurden die Unterschiede nicht durch eine Veränderung der Ladungsträgerkonzentration, sondern durch eine Veränderung in der Mikrostruktur hervorgerufen. (Abbildung 3.5.2)

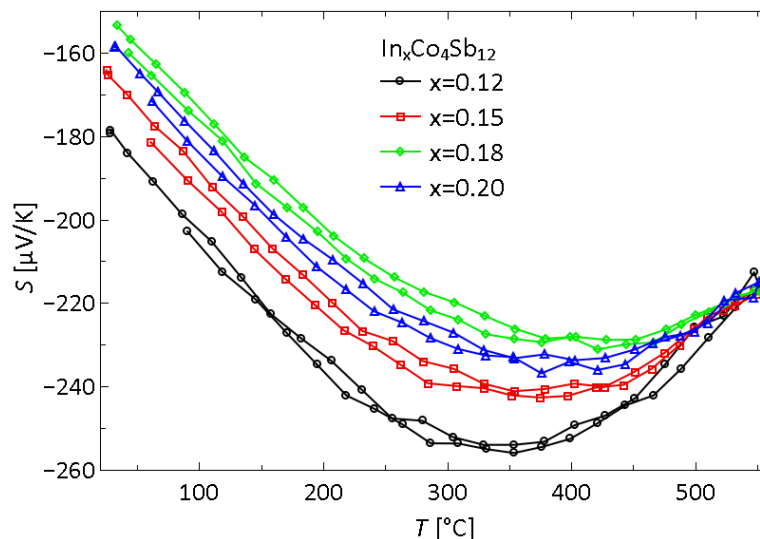


Abbildung 3.4.2: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzungen $In_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$). Obere Kurven zeigen jeweils die beim Heizen und die untere beim Kühlen erhaltene Datensätze.

Hohe elektrische Leitfähigkeiten und hohe absolute Seebeck-Koeffizienten der In-gefüllten Skutterudite $In_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$) führten zu ausgezeichneten Werten des Leistungsfaktors PF . Der PF erhöht sich mit steigender Temperatur aufgrund der Erhöhung der absoluten Werte der Seebeck-Koeffizienten und erreichte ein Maximum bei ungefähr 300 °C mit Werten im Bereich von $35 \mu Wcm^{-1}K^{-2}$ bis $39 \mu Wcm^{-1}K^{-2}$. Die Probe mit der nominellen Zusammensetzung $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$, das beste thermoelektrische Material der Reihe, zeigt den höchsten Leistungsfaktor. (Abbildung 3.4.3)

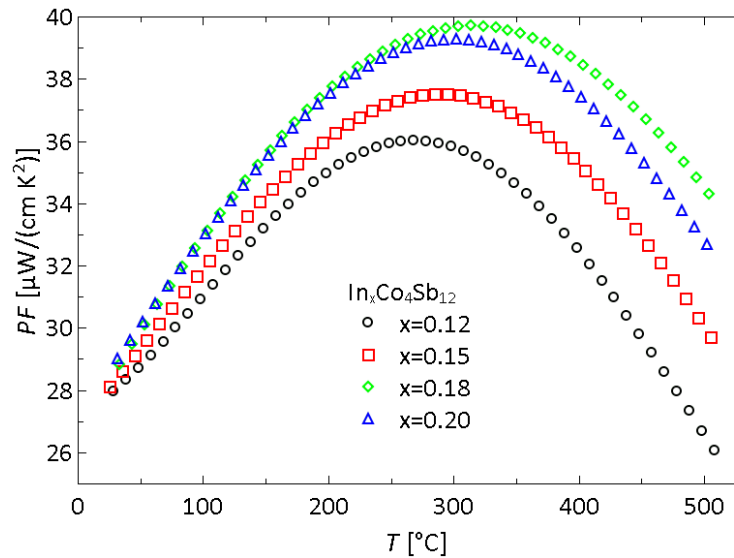


Abbildung 3.4.3: Temperaturabhängigkeit des Leistungsfaktors PF . Die gemessene Proben haben die nominelle Zusammensetzung $In_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).

3.4.2 Thermische Leitfähigkeit

Das Füllen mit Indium hatte nicht nur eine deutliche Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften, sondern führte auch zu einer drastischen Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. *Abbildung 3.4.4* zeigt die thermische Leitfähigkeit für $In_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0,12, 0,15, 0,18, 0,20$) zwischen 25 °C und 550 °C .

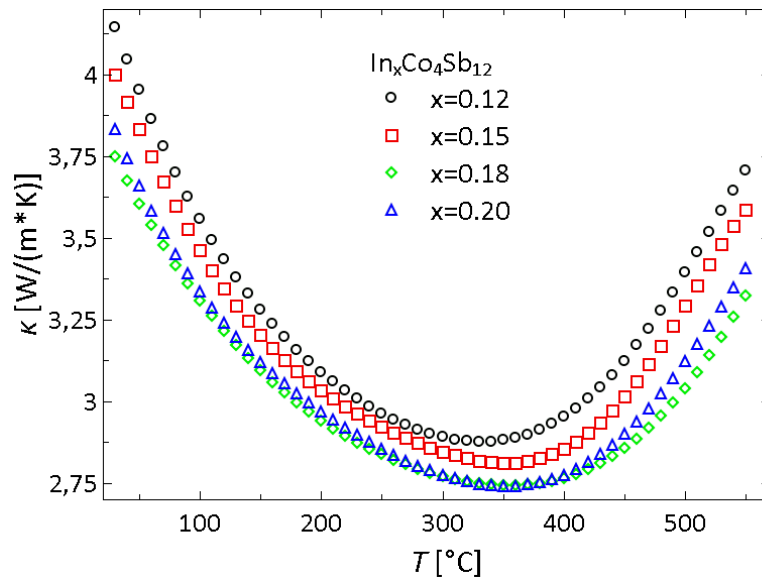


Abbildung 3.4.4: Temperaturabhängigkeit der gesamten thermischen Leitfähigkeit. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzung $In_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).

Im Vergleich zum binären Kieftit, das eine Wärmeleitfähigkeit von $8,4\text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei der Zimmertemperatur hat [122], wurde die thermische Leitfähigkeit aller In-gefüllte

Skutterudite stark reduziert. Die Unterschiede in der thermischen Leitfähigkeit zwischen den verschiedenen Füllgraden waren weniger ausgeprägt, aber es ist deutlich, dass mit dem zunehmenden Grad der Füllung die Wärmeleitfähigkeit von $4,15 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ auf $3,75 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bei Zimmertemperatur und von $2,88 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ auf $2,75 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei ca. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt worden ist. (*Abbildung 3.4.4*).

Die Wirkung der Besetzung der „Rattler-Positionen“ auf die thermische Leitfähigkeit kann durch die Trennung des elektronischen und der thermischen Beiträge der Wärmeleitfähigkeit beurteilt werden, die in *Abbildungen 7.6.1* im Anhang aufgetragen sind. Der temperaturabhängige elektronische Beitrag (*Abbildung 7.6.1 links*) wurde unter Verwendung von dem Modell des einzelnen parabolischen Bandes und den beim Aufheizen gesammelten Daten der elektrischen Leitfähigkeiten und des Seebeck-Koeffizienten ermittelt. Die ladungsinduzierten thermischen Leitfähigkeiten hatten einen annähernd linearen Verlauf mit einer Steigung von ca. $0,3 \text{ mWK}^{-2}\text{m}^{-1}$. Mit zunehmender In-Füllung stieg bei Zimmertemperatur der Ladungsträgeranteil der Wärmeleitfähigkeit κ_{el} von $0,43 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ auf $0,65 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Im Gegensatz dazu verringerte sich die Wärmeleitfähigkeit des Gitters κ_{lat} bei Zimmertemperatur von $3,73 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ auf $3,07 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ mit der steigenden Füllung. Ein In-Atom, das den kristallographischen Hohlraum der Skutterudit-Struktur besetzt, gibt seine Elektronen an das Gitter ab und erhöht dadurch die Anzahl der Ladungsträger und damit die elektrische Leitfähigkeit und den Ladungsträgeranteil der thermischen Leitfähigkeit. Gleichzeitig erniedrigt es durch die Streuung der Phononen den phononischen Anteil der thermischen Leitfähigkeit.

In *Abbildung 3.4.5* ist das Verhältnis des elektrischen κ_{el} zu dem phononischen Anteil κ_{lat} der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit dargestellt. Das Verhältnis dieser Anteile zeigt, ähnlich dem Leistungsfaktor bei den elektronischen Eigenschaften, die Verbesserung der thermischen Eigenschaften des Materials. In einem idealen thermoelektrischen Material soll die Leitung fast ausschließlich über Ladungsträger erfolgen und das Verhältnis $\frac{\kappa_{el}}{\kappa_{lat}}$ möglichst groß sein. Das Verhältnis steigt von der Verbindung mit der eingewogenen Zusammensetzung $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ zu der $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Letztere hatte damit die besten thermischen Eigenschaften in dieser Reihe.

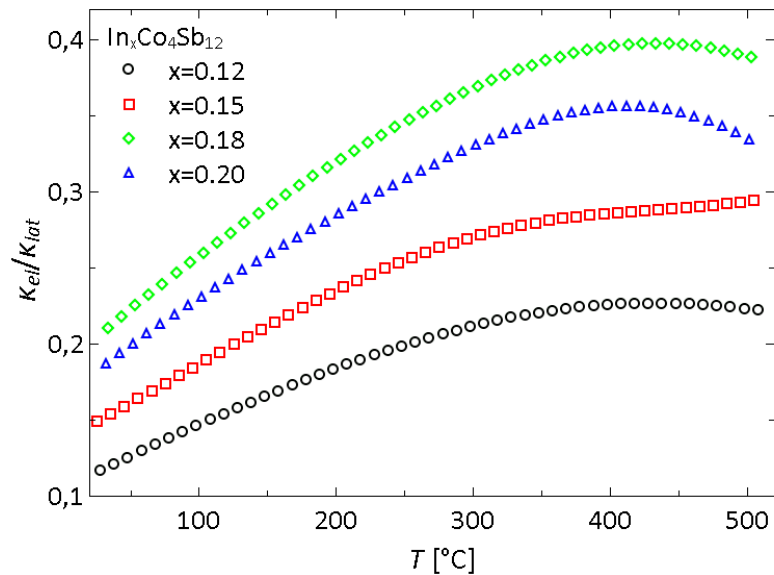


Abbildung 3.4.5: Das Verhältnis des elektrischen κ_{el} zu dem phononischen Anteil κ_{lat} der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit. Die gemessene Proben haben die eingewogenen Zusammensetzungen $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$).

3.4.3 Gütezahl (zT)

Die Gütezahl zT für $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12, 0,15, 0,18$ und $0,20$) wurde durch die Kombination der elektronischen und der thermischen Beiträge ermittelt.

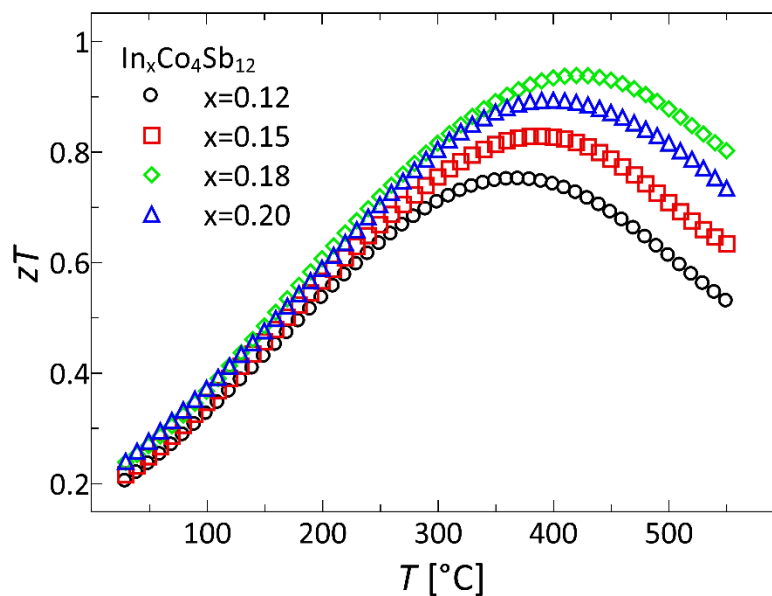


Abbildung 3.4.6: Temperaturabhängigkeit der Gütezahl zT . Die gemessene Proben haben eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18; 0,20$)

Bei Zimmertemperatur ist der Gütefaktor zT bei allen Proben größer als 0,2 und steigt mit erst mit zunehmender Temperatur bis zu einem Maximalwert $zT_{max} = 0,75$ bei 370 $^{\circ}\text{C}$ für

$\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $zT_{max} = 0,94$ bei 420 °C für $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Bei höheren Temperaturen ließ der Beitrag der bipolaren Effekte die zT -Werte wieder kleiner werden. (Abbildung 3.4.6)

Die Probe mit der höchsten Gütezahl zT , dem höchsten Gütefaktor PF und dem höchsten Verhältnis $\frac{\kappa_{el}}{\kappa_{lat}}$ hatte die eingewogene Zusammensetzung von $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und nicht die nominell höchste Zusammensetzung $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Diese Tatsache kann leicht nachvollzogen werden, wenn man die tatsächlichen In-Gehalte der Proben betrachtet, die durch Rietveld-Verfeinerung der Synchrotronbeugungsdaten sehr genau bestimmt werden konnten. Dies wird im folgenden Kapitel erläutert.

3.5. HOCH AUFLÖSENDE DIFFRAKTOMETRIE MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG

3.5.1 Messungen am 11-BM

Hochauflösende Synchrotron-Beugungsdaten von einem Satz aus 8 nicht gepressten Pulvern mit der Zusammensetzung $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$) und Proben mit der Zusammensetzung $x = 0,12$ nach der Sinterung, der ersten vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung (genannt "1. Zyklus") und nach dem zweiten und dritten Zyklus der Messung der elektronischen Transporteigenschaften ("2. Zyklus" und "3. Zyklus") wurden am 11-BM an die Advanced Photon Source (APS) der Argonne National Laboratory (ANL) gemessen. Die Proben wurden ausgewählt, um sowohl den Einfluss des Indium-Füllgrades auf die Struktur, als auch mögliche Änderungen durch die Sinterung und den Temperaturwechsel während der thermoelektrischen Messungen zu untersuchen. Die Daten von 11-BM haben in der Regel hohe Auflösung ($< 0,0002 \Delta Q / Q$), keine oder geringe Probenfluoreszenz und eine geringe Eigenabsorption der Proben.

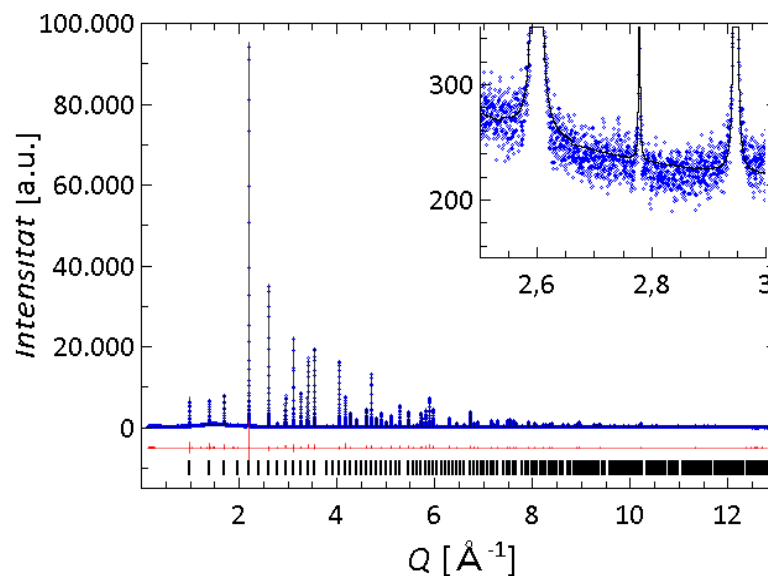


Abbildung 3.5.1: Verfeinerte Synchrotron-Pulverbeugungsdaten für den nominellen $\text{In}_{0.12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (blaue Punkte), einschließlich des berechneten Profils (schwarze durchgezogene Linie) und der Differenz (rote Linie). Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,113$. Die Reflexlagen des Skutteruditen sind durch schwarze Striche markiert.

Das Energieniveau der Sb-L-Kante liegt ca. 30 keV unterhalb der Energie von 11-BM und kann zu einer geringen Absorption von ca. $2,8 \mu\text{R}$ führen. Die Messungen mit einem Gesamtabsorptionswert $< 5 \mu\text{R}$ sind genügend. Um die Daten jedoch weiter zu verbessern, wurden die Proben mit amorphem Siliciumdioxid in einem Molverhältnis 1:1 verdünnt, um den Beitrag der Absorption noch mehr zu verringern. In diesem Kapitel

werden die Resultate der Analyse der ungesinterten Pulver vorgestellt, die Einflüsse der Temperaturbehandlung werden im *Kapitel 3.6* behandelt.

Die Besetzungsparameter wurden in getrennten Zyklen durch orthogonale Regression mit einem festen Skalierungsfaktor abwechselnd mit dem thermischen Ausdehnungsparameter B_{iso} bis zur Konvergenz verfeinert, um Abweichungen von den Idealbesetzungen zu untersuchen. Zusätzlich wurden mehrere Verfeinerungszyklen durchgeführt, um mögliche Substitutionen von In an den Co- oder Sb-Positionen, oder des Antimons in der $2a$ -Position zu prüfen. Die große Fehler der Besetzungsparameter und zu kleine oder zu große Temperaturparameter B_{iso} zeigten, dass die Annahmen der Fehlbesetzung nicht zutrafen. Aus diesem Grund wurden die endgültigen Verfeinerungszyklen unter Verwendung des klassischen Strukturmodells durchgeführt. Die Beugungsdaten mit den angepassten Profilen und den zugehörigen Unterschieden sind in den *Abbildungen 3.5.1 bis 3.5.3* dargestellt. Die Q -Skala wurde für eine bessere Visualisierung der Daten gewählt.

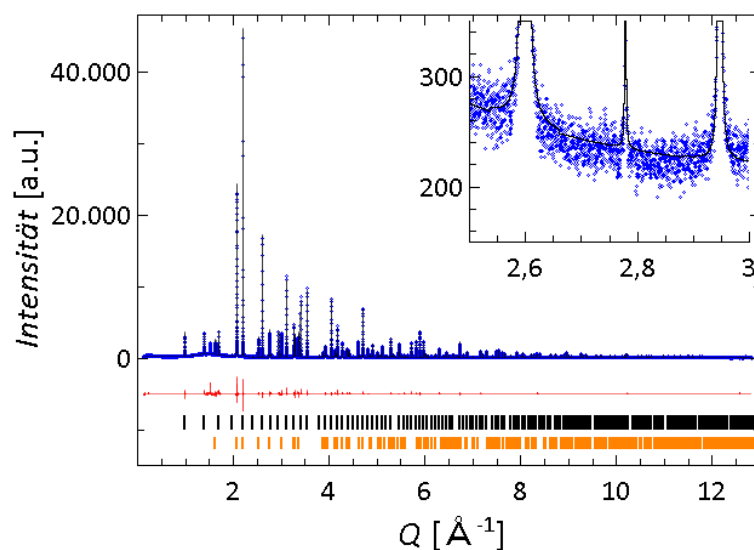


Abbildung 3.5.2: Verfeinerte Synchrotron-Pulverbeugungsdaten für die nominelle $In_{0,15}Co_4Sb_{12}$ -Probe (blaue Punkte) einschließlich des berechneten Profils (schwarze durchgezogene Linie) und der Differenz (rote Linie). Leider wurde diese Probe bei der Probenvorbereitung mit dem Scheuerpulver, dessen Hauptphase Calcit ist, kontaminiert. Das Scheuerpulver wurde für die Reinigung der Mörser vor dem Mischen des Pulvers mit amorphem Siliciumdioxid eingesetzt. Die zusätzliche kristalline Phase überlappt teilweise mit den Reflexen der Skutterudite und verhindert eine ordnungsgemäße Verfeinerung. Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,111$. Aus der linearen Regression der anderen drei Proben konnte der Füllgrad von $x = 0,131$ ermittelt werden. Die Reflexlagen des Skutteruditen sind durch schwarze und der Verunreinigung durch orangene Striche markiert.

Die verfeinerten Daten zeigten deutlich die hohe Qualität (Phasenreinheit und Kristallinität) der durch das Zwei-Schritt-Verfahren synthetisierten In-gefüllten Skutterudit-Materialien. Obwohl die Proben unterschiedliche thermoelektrische

Eigenschaften zeigten, waren die Unterschiede in den Profilen auf den ersten Blick schwer zu identifizieren. Nur die extreme Vergrößerungen, die rechts oben in den *Abbildungen 3.5.1 bis 3.5.3* dargestellt sind, zeigten weitere sehr kleine Bragg-Intensitäten, die bei den nominellen $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Proben mit einem Sternchen gekennzeichnet sind.

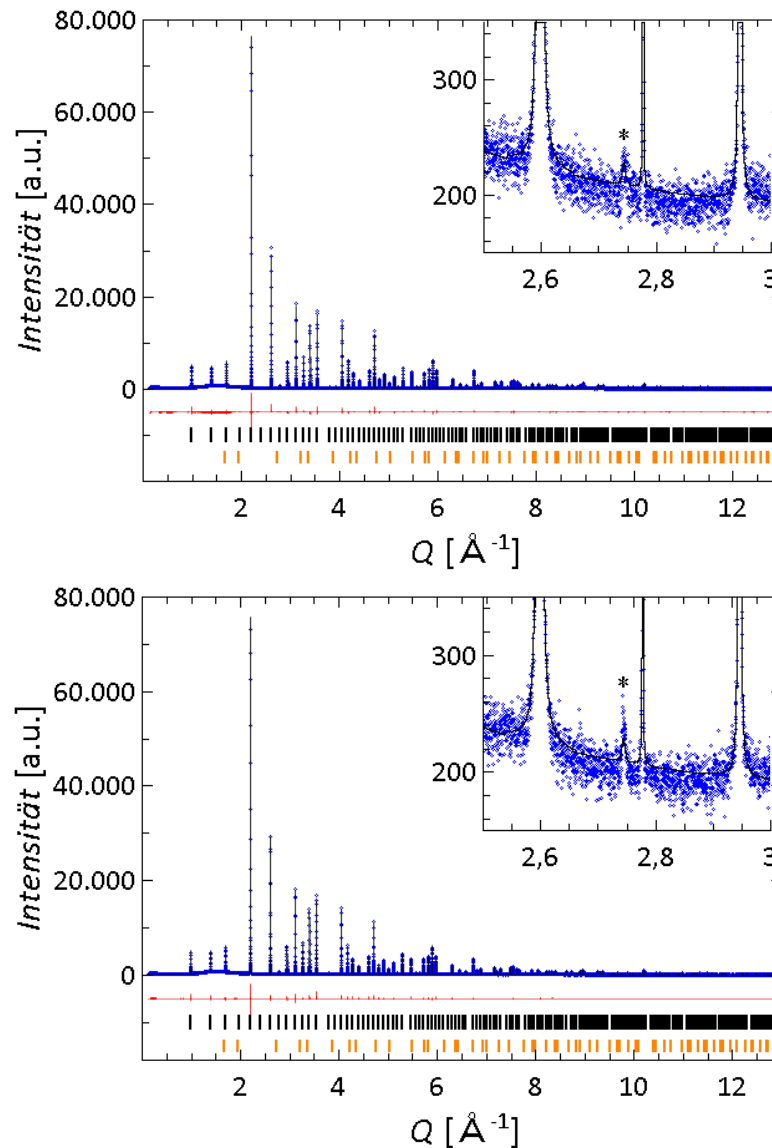


Abbildung 3.5.3: Verfeinerte Synchrotron-Pulverbeugungsdaten der stark In-gefüllten Skutterudite. Die blaue Punkte Zeigen die Messpunkte der $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe (oben) und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe (unten). Die berechneten Profile sind durch schwarze durchgezogene Linien und die Differenz durch rote Linien dargestellt. Die vergrößerten Flächen zeigen die Anwesenheit von der InSb-Nebenphase (gekennzeichnet mit einem Stern). Zu beachten ist der große Unterschied in den Spitzenintensitäten zwischen der Skutterudit- und der InSb-Phase. Die Reflexlagen der Skutteruditen sind durch schwarze und des InSb durch orangene Striche markiert

Tabellen 7.4 und 7.5 in EI zeigen die verfeinerten Parameter: die Gitterkonstante a , y - und z -Koordinaten der $24g$ -Sb-Lage, den prozentuellen Volumenanteil der InSb-Nebenphase, die Besetzung (Occ) und den thermischen Ausdehnungsparameter (B_{iso}) von

In, Co und Sb. Die gewichteten Abweichungen und die Güte der Anpassungen lagen für alle Verfeinerungen unter 6,7 % und 1,1. Wegen der Probenkontamination während der Probenvorbereitung für Synchrotron-Messungen bekam die Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ eine höhere Standardabweichung. Cobalt und Antimon hatten eine vollständige Besetzung der zugehörigen kristallographischen Positionen. B_{iso} -Parameter für In, Co und Sb stimmten mit den Werten aus vergleichbarer Literatur überein.[57] Die großen berechneten thermischen Parameter B_{iso} von Indium zeigten den „Rattler“-Charakter der interstiellen Atome, der für die gefüllte Skutterudite typisch ist. Die verfeinerten Werte stimmen sehr gut mit den Ergebnissen anderer Gruppen überein.[105,124,131].

In zwei Proben mit dem höchsten eingewogenen Gehalt, $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (*Abbildung 3.5.3*), konnte eine Verunreinigung durch den kubischen InSb indiziert werden. Diese zusätzlichen Reflexe konnten nur aufgrund der hohen räumlichen Auflösung und der Kohärenz des Strahlenflusses von 11-BM erkannt werden. Der deutlichste Reflex von InSb bei $Q \approx 2.75 \text{ \AA}^{-1}$ entsprach der zweitstärksten (80 %) Bragg-Intensität (220) des Indiumantimonides. Ihre absolute Intensität zählte nach dem Abzug des Untergrundes immer noch weniger als 100 a.u. Im Vergleich dazu hatte die stärkste Bragg-Intensität des Skutterudits mehr als 70000 a.u. Die Verunreinigungsphase besaß einen sehr kleinen Volumenanteil der Probe von schätzungsweise 0,1 %. Aufgrund der geringen Intensität des Reflexes konnte eine genauere quantitative Analyse von dessen Anteil nicht durchgeführt werden. Die Verunreinigung in dieser Größenordnung ist von dem Standardlaborgerät unter Normalbedingungen nicht detektierbar. Um jedoch einen Vergleich zwischen den Daten des Siemens D5000 und dem 11-BM zu ziehen und auf einem schnellen Weg Röntgenbeugungsdaten in dieser Qualität zugänglich zu haben, wurde die Messzeit des Siemens D5000 so stark verlängert, bis die InSb-Nebenphase im $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pulver sichtbar wurde. Die *Abbildung 7.2.5* in *EI* zeigt das Diffraktogramm einer 42-stündigen Messung. Der Reflex der InSb-Nebenphase konnte erst nach dieser Messzeit detektiert werden.

3.5.3 Bestimmung des wahren Füllgrades

Die wichtigste Information, die aus der Verfeinerung gewonnen werden konnte, ist die Reduktion der tatsächlichen Besetzung des Antimons in der Gastposition des Skutterudit-Wirtsgitters bei den Proben mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Der Verlust des Antimons zu Gunsten der Bildung von ca. 0,1 % des InSb verringerte die Besetzung der Probe mit dem höchsten eingewogenen In-Gehalt um etwa 18 %, also auf den Wert $x = 0,144$. Bei der $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe war dies weniger ausgeprägt, $x = 0,160$. Damit bekam sie den höchsten Füllgrad. Der Grund für eine starke Reduktion ist eine hohe Differenz der auf das Antimon bezogene In-Gehalte der gefüllten Skutterudite (1,5 % für $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) und des InSb (50 %). Die Besetzung der Position des Indiums konnte bei der am wenigsten gefüllten Probe auf $x = 0,113$ verfeinert werden. In *Abbildung 3.5.4* sind die verfeinerte Besetzungsparameter $Occ\ In$ gegen die verfeinerte Gitterparameter a aufgetragen. Der lineare Trend veranschaulicht den Anstieg der Gitterparameter durch die Aufweitung der Elementarzelle, die eine direkte Folge der Füllung in die kristallographische $2a$ -Position darstellt.

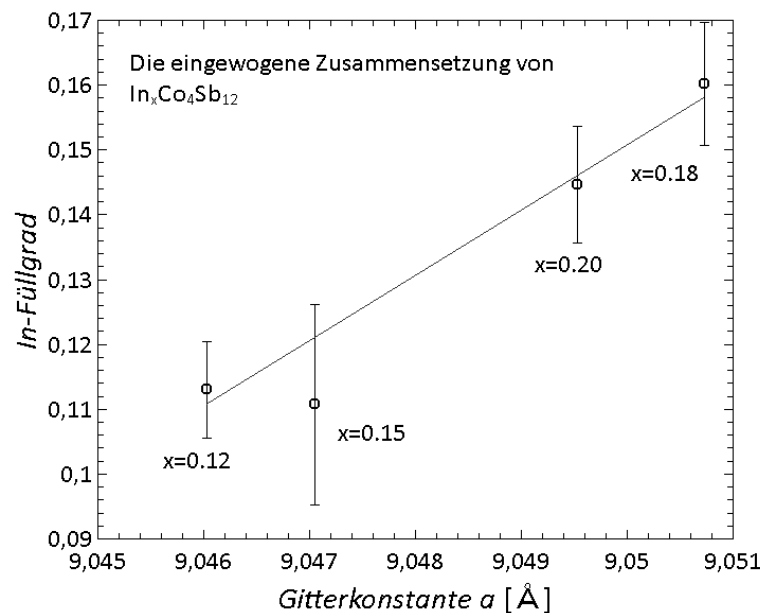


Abbildung 3.5.4: Die verfeinerten In-Füllgrade aufgetragen gegen die Gitterkonstanten a . Der wahre Indiumgehalt der Proben entsprach $x = 0,113$; $0,131$; $0,160$ und $0,144$.

Somit kann der Trend der Transportdaten, die im *Kapitel 3.4* beschrieben wurden, erklärt werden. Die thermische Leitfähigkeit der Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ war am niedrigsten und der PF am höchsten. Die hochaufgelösten Synchrotrondaten zeigen, dass die Gitterkonstante ein sehr empfindlicher Indikator für den Anteil des Füllatoms ist (*Abbildung 3.5.4*). Sie zeigt nicht nur die wahre In-Füllung

sondern kann direkt als Prognose der maximalen zT -Werte verwendet werden (Abbildung 3.5.5), oder als Kontrolle für die Qualität und die Vergleichbarkeit der Messungen der Transporteigenschaften dienen.

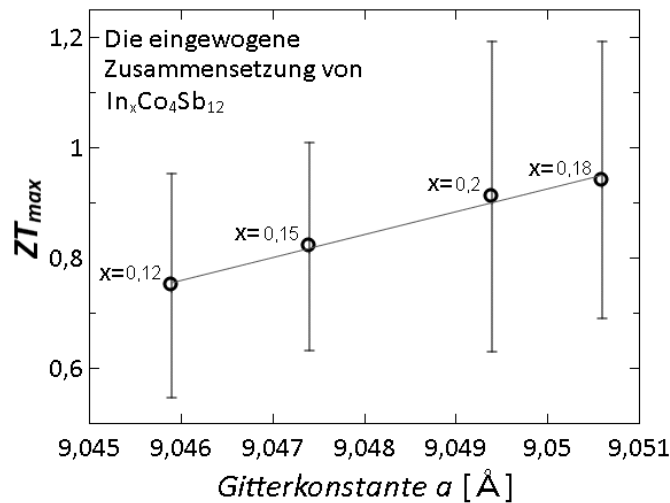


Abbildung 3.5.5: Die Abhängigkeit der maximalen zT -Werte der $In_xCo_4Sb_{12}$ von den Gitterkonstanten a . Der wahre Indiumgehalt der Proben entsprach $x = 0,113, 0,131, 0,160$ und $0,144$.

Die zunehmende Menge des InSb in den Proben mit der nominellen Zusammensetzung $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ und $In_{0,20}Co_4Sb_{12}$ scheint keinen sichtbaren Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit des Gitters zu haben, die ausschließlich mit dem zunehmenden Grad der In-Füllung kleiner wurde. Das kann mit dem sehr kleinen Anteil dieser Phase erklärt werden. Im Gegensatz dazu haben andere Gruppen den Anstieg der Phononenstreuung mit dem Anteil der InSb-Nebenphase [117] oder die Verschlechterung der Gütezahl zT mit dem zunehmenden InSb-Gehalt [135] festgestellt.

Eine wichtige Erkenntnis aus dieser linearen Anpassung ist, dass eine Kalibriergerade aus den verfeinerten hochaufgelösten Daten (Abbildung 3.5.4) leicht die Ermittlung der Besetzung des jeweiligen Füllatoms ermöglicht. Zum Beispiel war die Verfeinerung der wahren Zusammensetzung bei der nominellen $In_{0,15}Co_4Sb_{12}$ -Probe auf Grund der Verunreinigung unmöglich. Die verfeinerte Besetzung entsprach $x = 0,111$, hatte eine große Standardabweichung und passte nicht zu den thermoelektrischen Charakteristiken der Verbindung. Bei der Berechnung des Füllgrades aus der linearen Regression der drei anderen Proben entspricht die Zusammensetzung aber $In_{0,131}Co_4Sb_{12}$. Die Bestimmung der Gitterkonstanten ist auch mit relativ genauen Daten von einem Labordiffraktometer möglich. Es ist zu beachten, dass die Lage der Geraden horizontal verschoben wird, wenn der Skutterudit in anderer Weise hergestellt wurde und somit eine andere Zusammensetzung $CoSb_{3\pm\delta}$ (eine andere Defektkonzentration) besitzt.

He et al. postulierten einen maximalen Füllgrad von $x = 0,22$ für $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (Abbildung 3.5.6 links).[63] Dieser Grad der Füllung konnte in dieser Arbeit nicht erreicht werden. Auch Mallik et al. zeigten für In-gefüllte Skutterudite einen linearen Anstieg der Gitterkonstanten bis $x = 0,15$; danach eine Verringerung der Steigung und gar keine Steigung der Kurve ab $x = 0,20$ (Abbildung 3.5.6 rechts).[136] Das deutet drauf hin, dass der maximale Füllgrad niedriger liegt als zuvor angenommen. Das Problem der wahren Füllung wurde auch zeitgleich von Snyder und Mitarbeitern mit Hilfe von der Elektronenmikroprobe-Analyse (EPMA) erläutert.[134]

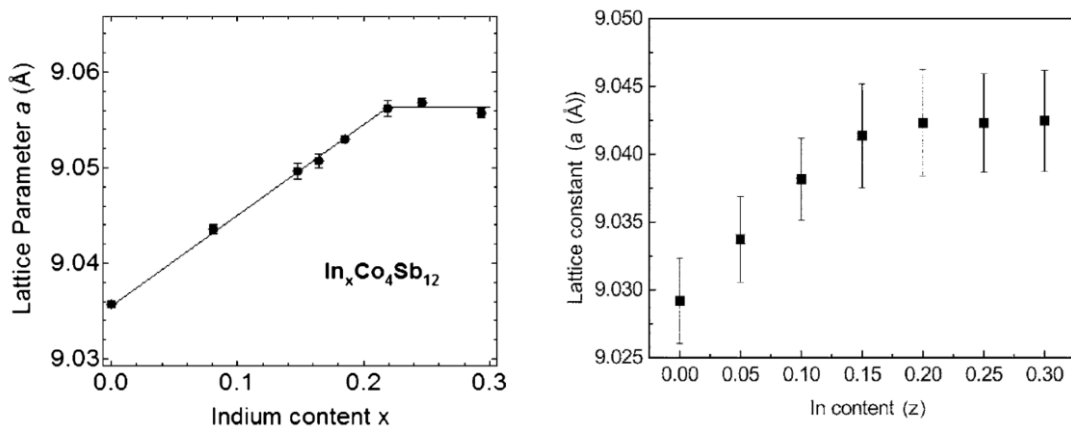


Abbildung 3.5.6: Die Gitterkonstanten a der $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudite aufgetragen gegen die In-Füllgrade. Ermittelt von He et al. (links) [63] und Mallik et al. (rechts) [136].

3.6. LANGZEITSTABILITÄT

Ein anhaltender Verlust von Antimon und / oder Indium bei der Anwendung des Materials würde sicherlich zu einer Veränderung der Eigenschaften führen. Um die vermutete Zersetzung der Skutterudite während der thermischen Behandlung zu untersuchen, wurden die elektronischen Eigenschaften aller $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben mindestens zweimal und der Probe mit der Nennzusammensetzung $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ dreimal charakterisiert. Nach jeder Charakterisierung wurden kleine Stücke aus dem Pressling zur weiteren Strukturanalyse (Synchrotron-Beugung, Mößbauerspektroskopie usw.) abgeschnitten und die verbleibenden Presslinge wurden für den nächsten Charakterisierungszyklus verwendet. Ein Verlust von Antimon würde eine höhere Defektkonzentration und als Folge eine höhere intrinsische Ladungsträgerkonzentration haben. Im Gegensatz dazu würde ein Verlust von Indium zu einem niedrigeren Füllgrad und damit einer niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit und einem höheren Seebeck-Koeffizienten führen.

Die Vergleiche der elektrischen Leitfähigkeiten und der Seebeck-Koeffizienten aller Proben sind in den *Abbildungen 7.6.2 bis 7.6.5* in *EI* aufgetragen. Mit der zunehmenden Zahl der Temperaturbehandlungen konnte eine kleine Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit und eine kleine Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten für alle Proben beobachtet werden. Das kann ein Hinweis auf die Abnahme der Ladungsträger z.B. durch Verlust von In wegen der Bildung vom weiterem InSb sein.

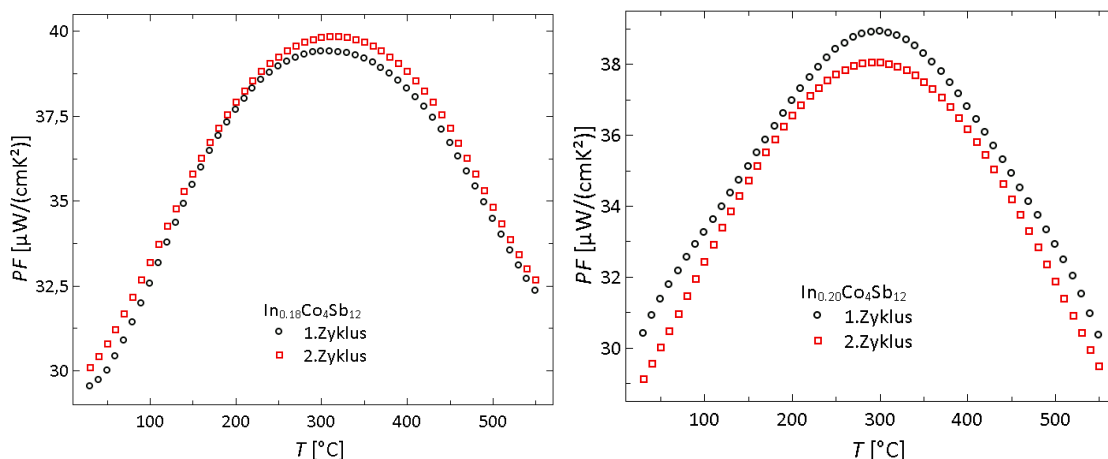


Abbildung 3.6.1: Die Abhängigkeit des Leistungsfaktors von der Anzahl der thermischen Behandlungen. Mit der zunehmenden Zahl der Temperaturbehandlungen kann für $\text{In}_{0,16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (links) eine kleine Verbesserung und für $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (rechts) eine kleine Verschlechterung der elektronischen Eigenschaften beobachtet werden. Der wahre Indiumgehalt der Proben entsprach $x = 0,160$ (linke Abbildung) und $x = 0,144$ (rechte Abbildung).

In *Abbildung 3.6.1* sind die resultierenden Leistungsfaktoren der zwei am stärksten gefüllten Skutterudite nach dem ersten und dem zweiten Messzyklus dargestellt. In *Abbildungen 7.6.6* können die Leistungsfaktoren der anderen zwei Proben angesehen werden. Der berechnete Leistungsfaktor zeigte für die Hälfte der Proben eine sehr geringe Verbesserung (Proben mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) und für die andere Hälfte eine geringe Verschlechterung (Proben mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) der elektronischen Eigenschaften. Die zukünftigen Hochtemperatur-Anwendungen (bei über $480\text{ }^\circ\text{C}$) könnten sich dadurch beschränken. Die Gütezahl zT hat ihren Wendepunkt aber bereits bei $420\text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 3.6.2 zeigt die verfeinerte Gitterkonstanten a in Abhängigkeit von der Anzahl der Wärmebehandlungen für die Probe mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Die Genauigkeit der Verfeinerung lag bei $0,00001\text{ \AA}$.

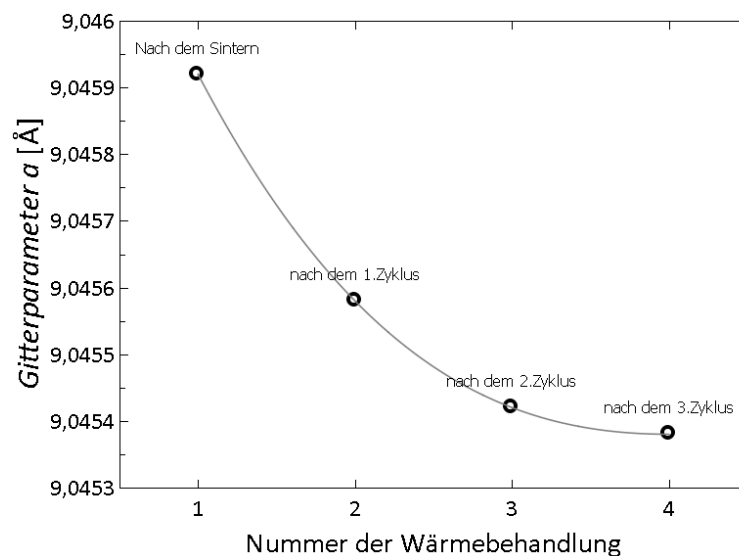


Abbildung 3.6.2: Die Gitterkonstanten der nominellen $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe in Abhängigkeit von der Anzahl der Wärmebehandlungen.

Die Gitterkonstante des gesinterten Materials entspricht in etwa der Gitterkonstante des Pulvers vor dem Pressen ($a = 9,0460$). Mit der zunehmenden Anzahl von Messungen, also einer zunehmenden Anzahl von thermischen Zyklen von Zimmertemperatur bis zu $550\text{ }^\circ\text{C}$, wurden die Gitterkonstanten in einem sehr geringen Ausmaß kleiner. Jedoch wurden keine wesentlichen Änderungen in den Platzbesetzungen durch Rietveld-Verfeinerungen beobachtet (*Tabellen 7.6 und 7.7 in EI*). Die Verringerung der Gitterkonstante ist geringer als die Variation der Gitterkonstanten bei der Herstellung des $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Eduktes. Die kleine Abnahme der Gitterkonstante könnte mit einem Verlust

von Antimon und/oder der Indium-Füllung erklärt werden. Für die Verringerung der In-Füllung würde der Unterschied $\Delta x \approx 0,005$ (nach 3 Zyklen) ergeben. Dieser ist jedoch bei der Genauigkeit der verfeinerten Füllgrade nicht signifikant. SEM/EDX-Aufnahmen (*Abbildungen 3.2.1 und 7.3.5*), ^{121}Sb -Mößbauer-Messungen (*Abbildungen 7.4.2 und 7.4.3*) oder Verfeinerung der 11-BM-Beugungsdaten (*Tabellen 7.6 und 7.7*) konnten keine Unterschiede in den Proben zeigen. Außerdem verringert sich die Stärke der Abnahme der Gitterkonstante mit jedem Zyklus, was auf eine Einstellung des Gleichgewichtes nach einigen Zyklen hindeuten kann. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen ist eine längere Temperaturbehandlung notwendig. Basieren auf der gewählten Methode, bei der nach jeder Messung ein Stück von dem Pressling abgeschnitten wurde, war eine weiterführende Untersuchung leider nicht möglich.

4. SKUTTERUDITE MIT ANDEREN FÜLLATOMEN

4.1. AUSWAHL DER PROBEN

Die im Kapitel 3 vorgestellte Synthesemethode sollte nicht nur für die Herstellung der In-gefüllten Skutteruditen Anwendung finden, sondern sich für unterschiedliche Füllelemente eignen. Zu diesem Zwecke wurde sie an jeweils einem Füllatom der ersten und zweiten Hauptgruppe (Natrium und Barium), sowie an gleichzeitig zwei Füllatomen (Natrium + Indium) durchgeführt. Die Syntheseparameter mussten für das Füllen mit unterschiedlichen Elementen angepasst werden.

Im diesen Kapitel werden die Synthesen der Barium- und Natrium-gefüllter $\text{CoSb}_{3-\delta}$ -basierten Skutterudite, sowie die Charakterisierung der Produkte vorgestellt. Hierbei wurde nicht das Ziel verfolgt, das jeweils bessere thermoelektrische Material mit dem jeweiligen Füllatom herzustellen, sondern vielmehr die Grenzen der Synthesemethode zu erforschen. Zu diesem Zwecke wurde eine zureichende Menge des ungefüllten Skutterudits $\text{CoSb}_{3-\delta}$ synthetisiert und auf die Reinheit mittels PXRD geprüft. (Abbildung 4.1.1). Dieses wurde homogenisiert, aufgeteilt und mit unterschiedlichen Füllelementen zur Reaktion gebracht. Dabei konnten auch wichtige Erkenntnisse zur Stabilität dieser Verbindungen gewonnen werden.

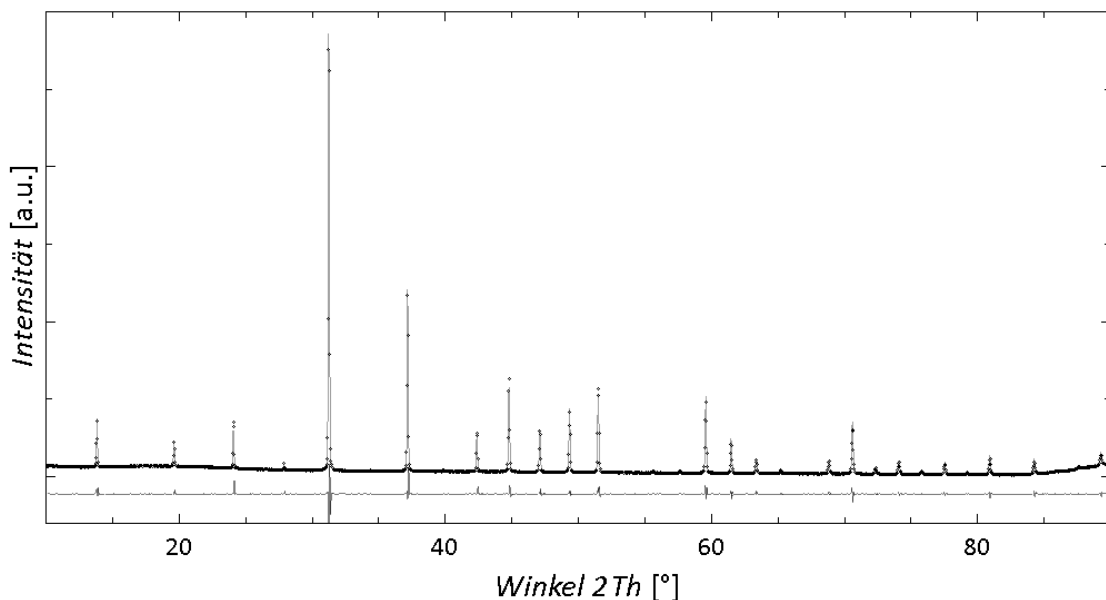


Abbildung 4.1.1: Das Diffraktogramm des $\text{CoSb}_{3-\delta}$ für die Synthese der Ba- und Na-gefüllten Skutterudite. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene schwarze Linie und die Differenz durch die untere graue Linie dargestellt.

4.2. BARIUM-GEFÜLLTE SKUTTERUDITE

4.2.1 Füllen mit Barium

In der Literatur gibt es Beispiele für Barium-gefüllte Skutterudite des n-Typs bis zu einem Füllgrad von $x = 0,44$. [137] Es wurde deswegen $Ba_xCo_4Sb_{12}$ -Skutterudite mit den Nominalzusammensetzungen $x = 0,25$; $0,35$; $0,45$; $0,55$ und $0,65$ synthetisiert. Die Reaktionsbedingungen abgesehen von der Reaktionstemperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$ sind den bereits beschriebenen (Kapitel 3.1) gleich geblieben. Die Bariumstücke (Alfa Aesar, Stücke unter Öl, 99,2 %) wurden klein geschnitzt, mit n-Hexan (Acros Organics, 99+ %, mit Natrium getrocknet) gewaschen und mit dem $CoSb_{3-\delta}$ -Edukt zusammen vermischt. In *Abbildung 4.2.1* ist das Diffraktogramm des $CoSb_{3-\delta}$ -Eduktes dargestellt. Alle Arbeitsschritte erfolgten in der Glovebox unter N_2 -Athmosphäre.

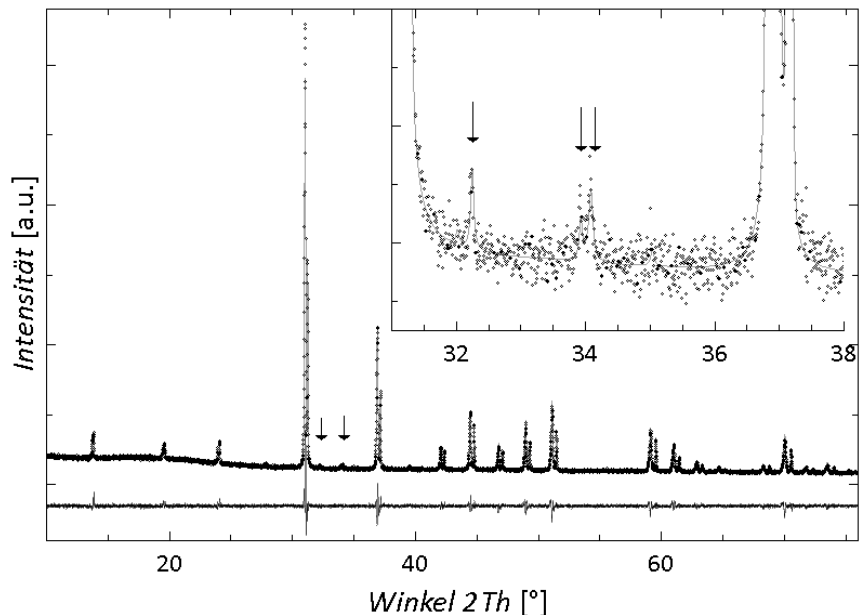


Abbildung 4.2.1: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $Ba_{0,25}Co_4Sb_{12}$. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie dargestellt und die Differenz durch die untere schwarze Linie. Es liegen zwei Phasen der Skutterudite vor: eine ungefüllte und eine mit dem Füllgrad von $x = 0,17$. Die Pfeile zeigen die Reflexe der $CoSb_2$ -Nebenphase.

Nach der Reaktion wurden Diffraktogramme der pulverisierten Produkte mit dem Labordiffraktometer Siemens D5000 aufgenommen. Diese zeigten nicht nur die Anwesenheit von $Ba_xCo_4Sb_{12}$ -Phasen, sondern auch kleine Mengen von $CoSb_2$ - und $CoSb$ -Randphasen $< 2,5\%$. Es ist wichtig anzumerken, dass die Skutterudit-Verbindungen in jeder Probe in zwei Phasen vorlagen: Eine annähernd ungefüllte und eine mit Barium gefüllte Phase. Ein Beispiel in *Abbildung 4.2.1*, sowie die weiteren

Diffraktogramme in *Abbildungen 7.2.6 bis 7.2.9 in EI* zeigen alle Skutterudit-Reflexe doppelt. Die Besetzung der $2a$ -Position konnte mit den Messdaten des Labordiffraktometers nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Es war aber möglich diese aus den Gitterkonstanten zu berechnen, weil die Beziehung zu dem Füllgrad von einer anderen Arbeitsgruppe durch eine EPMA-Untersuchung der Ba-gefüllten Skutterudite ermittelt wurde.[137] Als Nullpunkt wurde die Gitterkonstante des Eduktes (des ungefüllten Kieftits) genommen. Die Berechnungen zeigen, dass der Füllgrad von $x = 0,52$ erreicht werden konnte. Der berechnete Füllgrad liegt immer unter dem eingewogenen, weil es zu Verlusten des Füllmetalls durch Nebenreaktionen gekommen ist. Ausgenommen der am stärksten gefüllten Probe, die eine CoSb-Randphase aufwies, lag bei anderen Proben jeweils CoSb₂ als nachweisbare Randphase vor. Die berechneten Füllgrade der synthetisierten Proben können der *Tabelle 7.8 in EI* entnommen werden.

Zwei Proben aus der Reihe wurden thermoelektrisch charakterisiert: das eingewogene Ba_{0,35}Co₄Sb₁₂-Pulver (Diffraktogramm *Abbildung 7.2.6 in EI 1*), das eine günstige Anzahl der Ladungsträger und damit einen hohen zT -Wert besitzen sollte, und das nominelle Ba_{0,55}Co₄Sb₁₂-Pulver (Diffraktogramm in *Abbildung 7.2.8 in EI*), das nominell höher gefüllt gewesen ist, als laut Literatur [138] thermodynamisch stabil sei. Ihre aus den Gitterkonstanten berechneten Füllgrade entsprachen den Werten $x = 0,33$ und $x = 0,52$ (*Tabelle 7.8 in EI*).

4.2.2 Thermoelektrische Charakterisierung

Die Ba_xCo₄Sb₁₂-Pulver mit $x = 0,33$ und $x = 0,52$ wurden wie in *Kapitel 2.2.1* geschrieben gesintert. Die resultierenden Scheiben hatten eine theoretische Dichte von 90,1 % und 89,4 %, die aus der Masse der Scheibe nach dem Archimedes-Verfahren bestimmt wurde.

Im Vergleich zu den In-gefüllten Skutteruditen sind die elektrische Leitfähigkeiten hoch und die Seebeck-Koeffizienten sehr niedrig. *Abbildung 4.2.2* zeigt die elektrischen Leitfähigkeiten der Barium-gefüllten Proben. Die elektrische Leitfähigkeit beim ersten Aufheizen der Probe mit $x = 0,52$ zeigte metallisches Verhalten. Sie sank während der ersten Temperaturbehandlung von einem sehr hohen Wert > 2700 S/cm auf einen Wert nahe 1000 S/cm, der sich dann beim Abkühlen und dem zweiten Heizen nicht mehr änderte. Das ist ein Zeichen für die thermische Instabilität und die Abnahme der Füllung,

die in theoretischen Arbeiten [138] für Proben mit $x > 0,44$ ermittelt wurde. Die Werte der $\text{Ba}_{0,35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe liegen zwischen 1800 S/cm bei Zimmertemperatur und 1200 S/cm bei 500 °C. Die Daten der elektrischen Leitfähigkeit dieser Probe, die während der Erwärmung gesammelt worden sind, lagen bis zu 200 S/cm höher als die während des Abkühlens. Jedoch laufen die Leitfähigkeiten über 350 °C zusammen. Das Verhalten ähnelt dem der Indium-gefüllten Skutterudite.

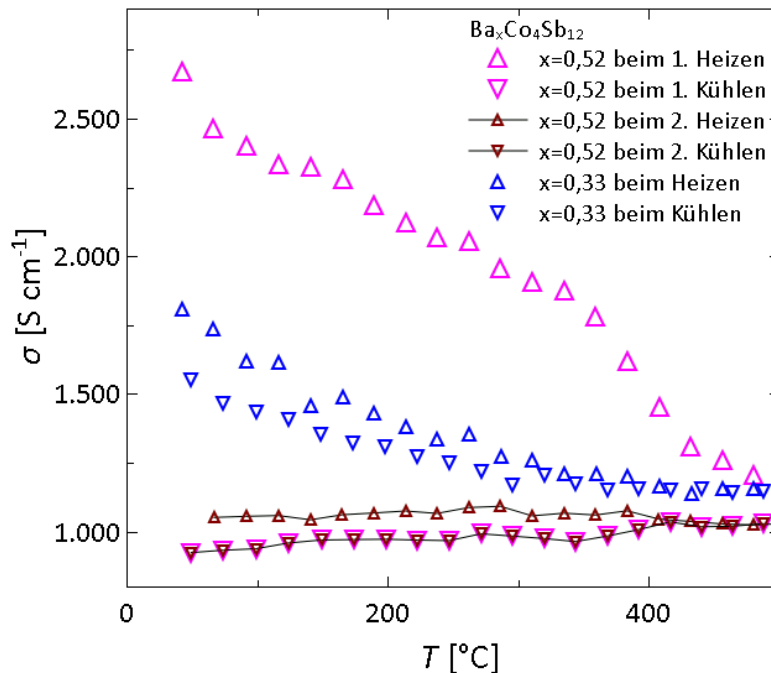


Abbildung 4.2.2: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten der $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben mit den ausgerechneten Zusammensetzungen $x = 0,33$ und $0,52$. Die nach oben zeigende Dreiecke stehen jeweils für die beim Heizen und die nach unten zeigende beim Kühlen erhaltene Datensätze.

Die Werte der thermischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten (Abbildung 7.6.7 in EI) ähnelten den Werten aus der Literatur.[137] Analog zu der elektrischen Leitfähigkeit konnte auch beim Seebeck-Koeffizient zwischen den beim Aufheizen und beim Abkühlen gesammelten Daten eine geringe Differenz beobachtet werden. Jedoch waren die Unterschiede nicht so ausgeprägt wie bei der elektrischen Leitfähigkeit. Die Seebeck-Koeffizienten stiegen von ca. $-65 \mu\text{V/K}$ bei Zimmertemperatur auf $-120 \mu\text{V/K}$ bei 500 °C. Die absoluten Seebeck-Koeffizienten der weniger gefüllten Verbindung waren im gesamten Temperaturbereich um ca. $5 \mu\text{V/K}$ kleiner. Die thermische Leitfähigkeit sank bei der $\text{Ba}_{0,33}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe von ca. $4,4 \text{ W/Km}$ auf ca. $3,2 \text{ W/Km}$ mit der Temperatur. Die thermische Leitfähigkeit der $\text{Ba}_{0,52}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe hatte eine geringere Temperaturabhängigkeit: von $4,13 \text{ W/Km}$ zu $3,68 \text{ W/Km}$.

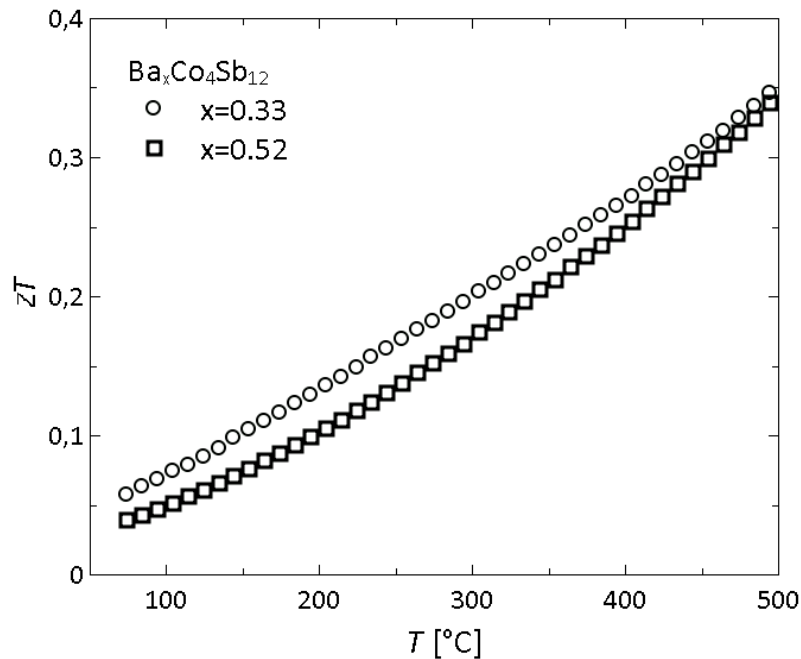


Abbildung 4.2.3: Temperaturabhängigkeit der Gütezahl zT der $Ba_xCo_4Sb_{12}$ -Proben mit den ausgerechneten Zusammensetzungen $x = 0,33$ und $0,52$.

Die elektrische Leitfähigkeiten beider Verbindungen waren im Vergleich zu den Literaturwerten [137] sehr niedrig (Abbildung 4.2.2), was zu kleinen zT -Werten (Abbildung 4.2.3) geführt hat. Der Grund hierfür ist vermutlich die Abwesenheit des Nickels im eingesetzten Cobalt. Dieses wurde für die Synthese des Eduktes gewählt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den zuvor synthetisierten Indium-gefüllten Verbindungen nicht zu verfälschen. Nickelverunreinigungen würden zu höheren Ladungsträgerkonzentrationen und damit zu höheren elektrischen Leitfähigkeiten führen.[137] Außerdem könnten schlechte Dichten der Presslinge die elektrische Leitfähigkeit zu stark beeinflusst haben. Der Einfluss der Aufteilung des Skutteruditen auf zwei Phase ist nicht bekannt und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden.

4.2.3 Strukturelle Untersuchung nach der thermoelektrischen Charakterisierung

Die gesinterten und thermoelektrisch charakterisierten Proben wurden einer strukturellen Untersuchung mittels PXRD und SEM unterzogen.

Die Diffraktogramme dieser Proben wurden abweichend mit einem D8 Advance Diffraktometer von Bruker AXS mit einer Messzeit von acht Stunden und einer Schrittlänge von $4 \cdot 10^{-3}^\circ$ in 2θ aufgenommen (Abbildung 7.2.12 in EI). Die Reflexe der

CoSb_x-Nebenphasen konnten aufgrund der geringen Auflösung nicht identifiziert werden. Das Diffraktogramm des pulverisierten nominellen Ba_{0,35}Co₄Sb₁₂-Presslings zeigt eine zu 78,4 % vorliegende gefüllte Phase mit $a = 9,10573(52)$ und eine zu 21,6 % vorliegende ungefüllte Phase mit $a = 9,04478(55)$. Die großen Standardabweichungen resultieren aus der ungenügenden Auflösung der Messung. Es konnte jedoch eine Zunahme des berechneten mittleren Füllgrades während der thermoelektrischen Charakterisierung von 0,33 auf ca. 0,37 detektiert werden. Dies entspricht im Rahmen der Genauigkeit dem eingewogenen Füllgrad. Hiermit wurde die Unvollständigkeit der Füllung durch den Prozess des Sinterns und der thermischen Behandlung während der thermoelektrischen Messung aufgehoben.

Das Diffraktogramm des nominellen Ba_{0,55}Co₄Sb₁₂-Pulvers zeigt nur eine Phase des Skutterudits mit der Gitterkonstante $a = 9,10593(36)$. Damit verringerte sich der Füllgrad von 0,52 auf ca. 0,46. Das unterstreicht das Verhalten der Probe bei der ersten Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit sank während der ersten Temperaturbehandlung, beim Abkühlen und zweiten Heizen konnte anschließend keine weitere Änderung beobachtet werden. Der Grund für die rapide Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit liegt in der Abnahme des Füllgrades und damit der Anzahl der Ladungsträger. Hiermit konnte diese theoretische Vorhersage des maximalen Füllgrades von $x = 0,44$ [136] im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt werden.

Die SEM-Aufnahmen der Bruchstücke der gesinterten Proben und die zugehörigen EDX-Messungen sind in *Abbildungen 7.3.6 bis 7.3.14 in EI* dargestellt. Bei den Untersuchungen konnten keine Verunreinigungen durch Fremdatome beobachtet werden. Die Verhältnisse der Elemente in den untersuchten Proben stimmten auf den ersten Blick nicht mit der Zusammensetzung überein (*Tabellen 7.9 bis 7.15 in EI*). Die Anteile von Antimon sind generell stark erhöht. Der wahrscheinliche Grund hierfür ist das Verdampfen von Antimon unter dem Einfluss des Elektronenstrahls. Bei einer SEM-Untersuchung der Bruchstücke ist eine Differenzierung der unterschiedlichen Phasen durch ihre Leitfähigkeit aufgrund der nicht planaren Ausrichtung des untersuchten Bereiches nicht möglich. Aus diesem Grund wurden für die EDX-Analyse Bereiche mit unterschiedlichen Morphologien ausgesucht.

Sauerstoff wird bei der EDX-Untersuchung der Proben, die der Luft ausgesetzt waren, immer detektiert (*Tabellen 7.9 bis 7.15 in EI*). Ein kleiner Anstieg der Konzentrationen von Sauerstoff und Barium im Bereich der geringeren Kristallinität (linker Bereich in

Abbildung 7.3.6 in *EI*) lässt Bariumoxid-Nebenphasen bei dem nominellen $\text{Ba}_{0,35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pressling vermuten. Die EDX-Untersuchung der $\text{Ba}_{0,55}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Bruchstücke zeigte das richtige Verhältnis von Barium zum Cobalt von $x = 0,47$ im Bereich der hohen Kristallinität (oberer Bereich in *Abbildung 7.3.9* in *EI*). Der Bereich mit kleinen Kristalliten (mittlerer Bereich in *Abbildung 7.3.9* in *EI*) und die Analyse eines einzelnen kleinen Partikels (unterer Bereich in *Abbildung 7.3.9* in *EI*) zeigten stark erhöhte Werte für das Verhältnis von Ba zu $\text{Co}/4$ und des Sauerstoffs. Die simultane Erhöhung der Konzentration von Sauerstoff und Barium im Vergleich zum Bereich der hohen Kristallinität deutet hier auf die Bildung von Bariumoxid-Nebenphasen hin. Bei dieser Probe ist der vermutete Anteil des Oxids aufgrund der Überschreitung des thermodynamisch stabilen Füllgrades bei der Pulverherstellung und der Freisetzung des Bariums durch thermische Behandlung höher als bei der Probe mit einem geringeren Barium-Füllgrad.

4.3. NATRIUM- UND MEHRFACH GEFÜLLTE SKUTTERUDITE

4.3.1 Füllen mit Natrium

Es wurde sowohl eine Na-gefüllte Probe mit der eingewogenen Zusammensetzung $\text{Na}_{0,50}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ wie auch eine doppelt gefüllte nomineller $\text{In}_{0,15}\text{Na}_{0,45}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudit hergestellt. Natrium streut Phononen in der kristallografischen $2a$ -Position weniger effektiv als die schweren Elemente, erzeugt aber hohe Mobilitäten und damit große Leistungsfaktoren. Ein bekanntes Beispiel ist $\text{Na}_{0,48}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, das den höchsten zT der Na-gefüllten Skutteruditen in der Literatur besitzt.[139] Das Füllen mit zwei Atomen wurde durchgeführt, weil es bereits gezeigt wurde, dass bei mehrfach gefüllten Skutteruditen sehr hohe zT -Werte erreicht werden können.[140]

Natrium (Chempur, Stücke unter Öl, 99,95 %) wurde in kleine Stückchen geschnitten und mit sauberem n-Heptan (Acros Organics, 99+ %, mit Natrium getrocknet) gewaschen. Danach wurden Natrium, Indium und ungefüllter Skutterudit zusammen gemörsert. Die Reaktionsbedingungen wurden gegenüber der in Kapitel 3.1 beschriebenen wie folgt verändert: die Reaktionstemperatur $T = 90\text{ °C}$ wurde zwölf Stunden gehalten, damit Natrium langsam reagiert und dann für zwölf Stunden auf 700 °C erhöht, damit das Füllen mit Indium erfolgt und eine Homogenisierung der Proben stattfindet. Die Diffraktogramme der Produkte sind in *Abbildungen 7.2.10* und *7.2.11* in *EI* dargestellt.

Ähnlich wie bei den Barium-gefüllten Proben wies auch die Natrium-gefüllte Probe zwei Skutterudit-Phasen auf. Mit Hilfe des theoretisch ermittelten Zusammenhangs zwischen der Gitterkonstante und dem Grad der Füllung [141] konnte der Füllgrad der Na-gefüllten Probe von $\text{Na}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ermittelt werden. Zu 31,3 % bestand der Skutterudit aus der Phase mit der Gitterkonstante $a = 9,0846\text{ Å}$ ($x = 0,59$) und zu 68,7 % aus der Phase mit $a = 9,0450\text{ Å}$ ($x = 0,07$). GOF betrug 1,961 und R_{wp} 6,095. Die doppelt gefüllte Probe hatte eine Skutterudit-Phase mit der Gitterkonstante $a = 9,05463\text{ Å}$. GOF betrug 1,499 und R_{wp} 5,164. Eine vollständige Einlagerung von Natrium würde bereits ohne Indium zu Gitterkonstanten führen, die größer wäre als die verfeinerte Gitterkonstante. Leider war es mit vorliegenden Daten unmöglich, die Belegung der Position für beide Füllatome simultan zufriedenstellend zu verfeinern. Ausgehend von der vollständigen Einlagerung von Indium wurde aus der zusätzlichen Erhöhung der Gitterkonstante anfangs eine Zusammensetzung von $\text{In}_{0,148}\text{Na}_{0,124}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ vermutet, wobei die Bildung der InSb-Nebenphase von 0,1 % berücksichtigt wurde.

4.3.2 Thermoelektrische Charakterisierung

Die Pulver der $\text{In}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ - und $\text{Na}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben wurden unter den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Bedingungen gesintert. Die resultierenden Scheiben hatten eine theoretische Dichte von 95,3 % bei der doppelt und 98,1 % bei der einfach gefüllten Probe.

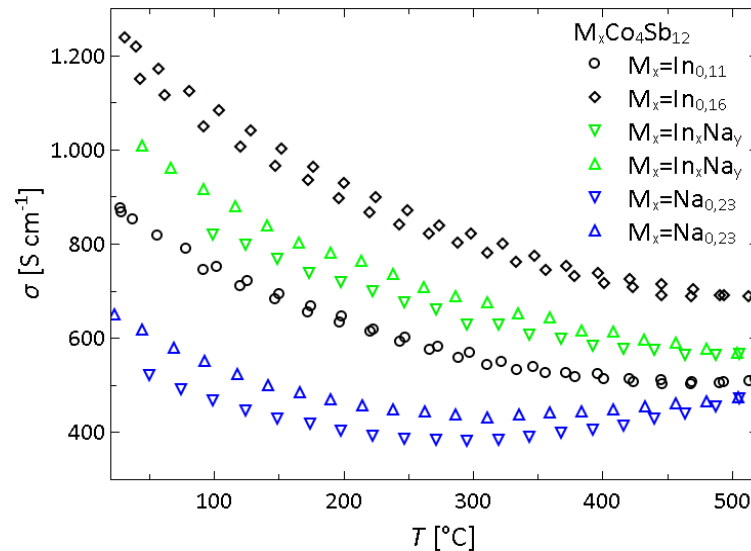


Abbildung 4.3.1: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Na- und In-gefüllten Skutterudite mit den Zusammensetzungen $\text{In}_{0,11}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{In}_{0,16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Na}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Die oberen Punkte zeigen jeweils die beim Heizen und die untere beim Kühlen erhaltene Datensätze. Für In-Verbindungen wurden gemittelte Daten benutzt.

Die doppelt gefüllte Probe zeigte im Vergleich zu der Na-gefüllten deutlich bessere thermoelektrische Eigenschaften. Für eine bessere Übersicht sind die Daten der thermoelektrischen Charakterisierung der Na-, sowie der Na- und In-gefüllten Probe neben den Daten der besten (mit der verfeinerten Zusammensetzung $\text{In}_{0,16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) und der schlechtesten Probe (mit der verfeinerten Zusammensetzung $\text{In}_{0,11}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) aus der Reihe der Indium-gefüllten Skutterudite aufgetragen.

$\text{Na}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ zeigte sowohl eine niedrige elektrische Leitfähigkeit, wie auch einen unerwartet niedrigen Seebeck-Koeffizient. (Abbildungen 4.3.1 und 4.3.2) Zusammen mit der hohen thermischen Leitfähigkeit (Abbildung 4.3.3 oben) führt es zu zT -Werten von ca. 0,1 im nahezu gesamten Temperaturbereich (Abbildung 4.3.3 unten). Ein Vergleich mit der Literatur zeigt eine Ähnlichkeit mit den Eigenschaften des ungefüllten Skutterudits.[122] Es ist unbekannt, welche Reaktionen zu dem Verlust des Natriums geführt haben. Eine Verringerung des absoluten Seebeck-Koeffizienten und eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit ab ca. 220 °C zeigen einen frühen Anstieg der bipolaren Leitung und damit auch eine geringe Dotierung der Probe.

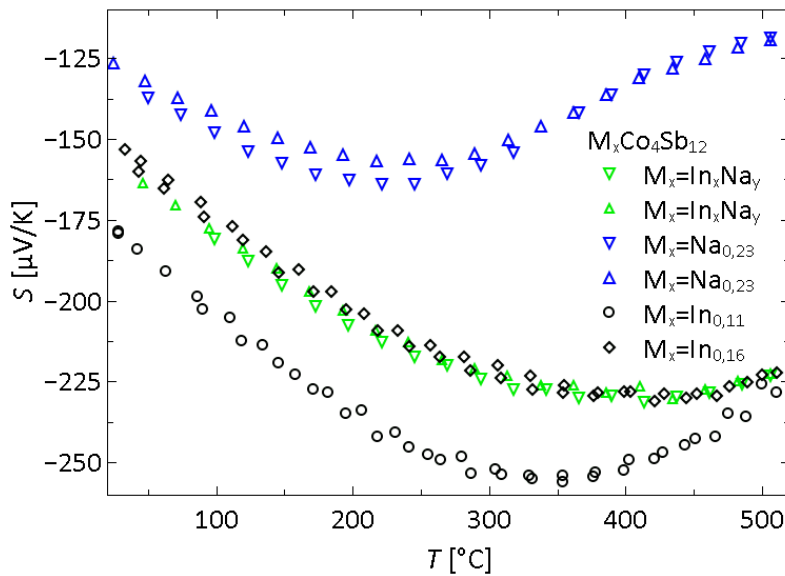


Abbildung 4.3.2: Vergleich der Seebeck-Koeffizienten der Natrium- und Indium-gefüllten Skutterudite. Die verfeinerte Zusammensetzungen sind $\text{In}_{0,11}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{In}_{0,16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Na}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Die nach oben zeigenden Dreiecke zeigen jeweils die beim Heizen und die nach unten zeigende beim Kühlen erhaltene Datensätze. Für In-Verbindungen wurden gemittelte Daten benutzt.

Die elektrische Leitfähigkeit und der absolute Seebeck-Koeffizient lagen bei der doppelt gefüllten Probe viel höher, als bei der Na-gefüllten Probe. Allerdings lag die elektrische Leitfähigkeit der doppelt gefüllten Probe niedriger und der absolute Seebeck-Koeffizient nur wenig höher als bei $\text{In}_{0,16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. (Abbildungen 4.3.1 und 4.3.2.). Bei den zuvor ausgerechneten Füllgraden müsste die Anzahl der Ladungsträger der $\text{In}_{0,148}\text{Na}_{0,124}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Verbindung größer sein und zu höheren Leitfähigkeiten führen. Es wurde auch erwartet, dass die Anwesenheit von Natrium als Füllelement die Mobilität der Ladungsträger positiv beeinflussen würde. Das Einfügen der neuen Schwingungsmoden bei $\text{In}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ im Vergleich zu den Skutteruditen mit einem Füllatom führte zu einer deutlichen Verringerung der thermischen Leitfähigkeit im ganzen Temperaturbereich (Abbildung 4.3.3 oben). Die Wirkung der Besetzung der „Rattler“-Positionen auf die thermische Leitfähigkeit kann durch die Trennung des elektronischen und der thermischen Beiträge der Wärmeleitfähigkeit beurteilt werden. Abbildung 7.6.8 in EI zeigt, dass die Verringerung der thermischen Leitfähigkeit durch eine Erhöhung der Phononenstreuung hervorgerufen wird. Der elektronische Anteil der thermischen Leitfähigkeit der doppelt gefüllten Probe lag leicht unter dem κ_{el} von $\text{In}_{0,13}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, während κ_L unter den Werten aller anderen Na- oder In-gefüllten Verbindungen lag.

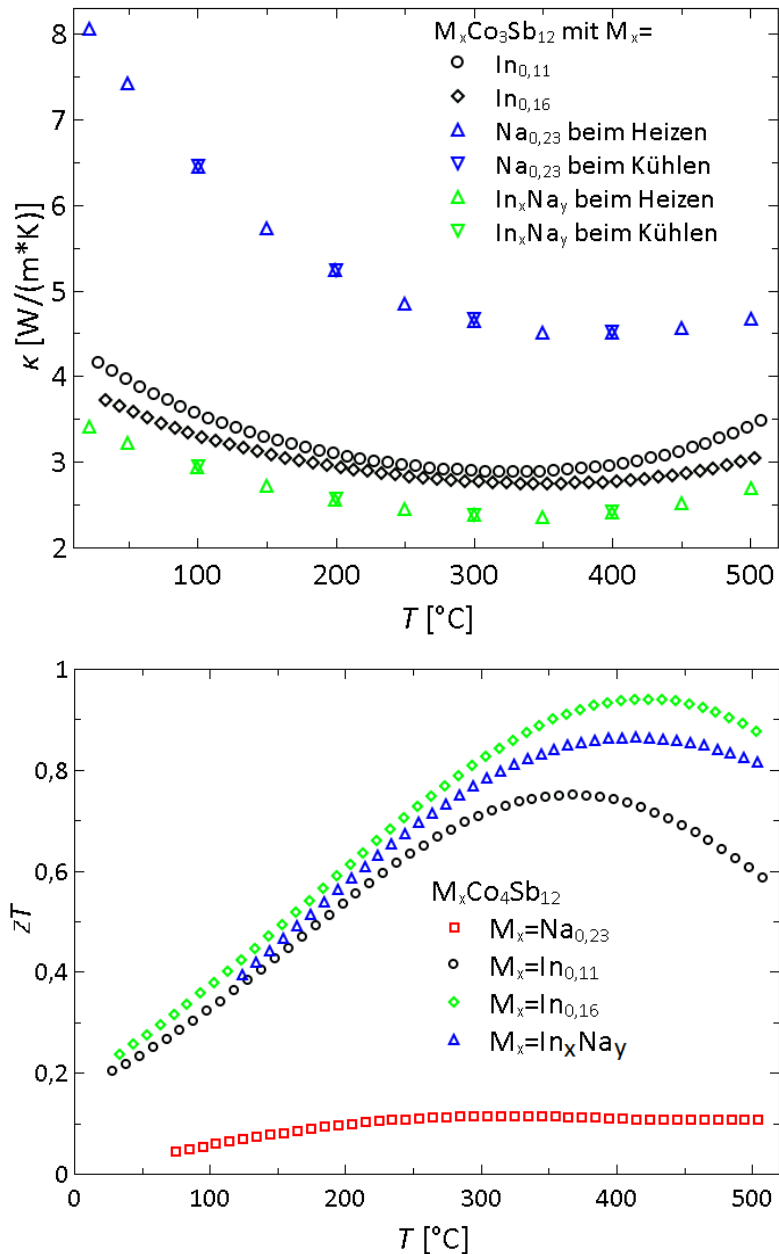


Abbildung 4.3.3: Vergleich der thermischen Leitfähigkeiten (oben) und der zT -Werte (unten) der Natrium- und Indium-gefüllten Skutterudite. Die ermittelte Zusammensetzungen sind $\text{In}_{0,11}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{In}_{0,16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Na}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

Die Gütezahl zT der Na- und In-gefüllten Proben wurde durch die Kombination der elektronischen und der thermischen Beiträge ermittelt (Abbildung 4.3.3 unten). Die kleinen zT -Werte der Natrium-gefüllten Probe werden durch den kleinen Grad der Füllung hervorgerufen. Die Skutterudit-Probe mit zwei Füllatomen erreicht höhere zT -Werte, die allerdings nicht an die Werte der besten In-gefüllten Probe reichen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung nicht der vermuteten $\text{In}_{0,148}\text{Na}_{0,124}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ entspricht, sondern der tatsächliche Füllgrad von Natrium höher und von Indium niedriger lag. Der berechnete Gitteranteil der thermischen Leitfähigkeit ist

kleiner als bei $\text{In}_{0,16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, und der elektronische Anteil liegt etwas niedriger als bei $\text{In}_{0,13}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (*Abbildung 7.6.8 in EI*). Das kann durch einen höheren Grad der Füllung als bei $\text{In}_{0,16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, verbunden mit einer kleineren Anzahl der Ladungsträger als bei $\text{In}_{0,13}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ erklärt werden. Aus diesem Grund wird eine Verdrängung des Indiums durch Natrium vermutet.

4.3.3 Strukturelle Untersuchung nach der thermoelektrischen Charakterisierung

Die gesinterten und thermoelektrisch charakterisierten Proben des Natrium- und des doppelt-gefüllten Skutterudites wurden einer strukturellen Untersuchung mittels PXRD und SEM unterzogen.

Die Diffraktogramme zeigen keine detektierbaren Reflexe von CoSb_x -Nebenphasen oder sonstiger Verunreinigungen (*Abbildungen 7.2.13 und 7.2.14 in EI*). Beide Proben bestanden aus jeweils einer Phase des Skutterudites. Die Gitterkonstante der Natrium-gefüllten Proben wurde auf den Wert $a = 9,03676(29)$ und der doppelt gefüllten auf $a = 9,06180(12)$ verfeinert. Die Berechnung des Füllgrades aus der Gitterkonstante ergab bei der Natrium-gefüllten Probe einen Füllgrad nahe null, wodurch auch die schlechten thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindung erklärt werden können. Eine Berechnung des Natriumfüllgrades ausgehend von der In-Füllung $x = 0,148$ ergibt die Zusammensetzung der doppelt gefüllten Probe von $\text{In}_{0,148}\text{Na}_{0,218}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Ausgehend von den thermoelektrischen Eigenschaften konnte dieser Grad der Füllung allerdings nicht vorliegen, eine Verdrängung des Indiums durch Natrium ist hier wahrscheinlicher.

Die SEM-Aufnahmen der Bruchstücke der gesinterten Proben und die zugehörigen EDX-Messungen sind in *Abbildungen 7.3.13 bis 7.3.19 in EI* dargestellt. Bei der Untersuchung konnten keine Verunreinigungen durch Fremdatome außer der für die Probenkammer typischen Signale des Siliciums beobachtet werden. Die Anteile von Antimon sind überall stark erhöht. Der wahrscheinliche Grund hierfür ist das Verdampfen von Antimon unter dem Einfluss des Elektronenstrahls. Bei einer SEM-Untersuchung der Bruchstücke ist eine Differenzierung der unterschiedlichen Phasen aufgrund ihrer unterschiedlichen Leitfähigkeit nicht möglich. Aus diesem Grund wurden für die EDX-Analyse Bereiche mit unterschiedlichen Morphologien ausgesucht. Die Ergebnisse sind in *Tabellen 7.16 bis 7.18 in EI* aufgelistet.

Eine Aufnahme eines großen Bereiches des nominellen $\text{Na}_{0,5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Bruchstücks ergab ein Verhältnis von Na zu Co/4 gleich 2,63 verbunden mit einer stark erhöhten Konzentration von Sauerstoff (*Abbildung 7.3.15* in *EI*). Bei der Untersuchung von unterschiedlich kristallinen Bereichen konnte für keine der drei Stellen (*Abbildung 7.3.13* in *EI*) ein Signal von Natrium gefunden werden. Das unterstreicht die Aussage, die sowohl bei der Berechnung des Füllgrades aus der Gitterkonstantem, als auch bei der Analyse der thermoelektrischen Eigenschaften getroffen wurde, dass der Füllgrad x der Probe nach den thermischen Behandlungen nahe null gewesen ist. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils um 200 % im Bereich, in dem Natrium detektiert wurde, deutet darauf hin, dass die Probe instabil in Hinblick auf eine thermoelektrische Charakterisierung an der Luft gewesen ist und Natriumoxide als Nebenprodukte entstanden sein könnten.

Die EDX-Untersuchung des zweifach gefüllten Skutterudites zeigt ein deutlich anderes Bild. Der Bereich mit kleinen Kristalliten in *Abbildung 7.3.18* in *EI* hat ein Verhältnis von Na zu Co/4 nahe null (*Tabelle 7.19* in *EI*) und der Bereich der hohen Kristallinität ein Verhältnis von 0,44 (*Tabelle 7.20* in *EI*). Die Signale des Indiums wurden von denen des Antimons stark überlagert und sind unzuverlässig (*Abbildungen 7.3.19* und *7.3.20* in *EI*). Das Diffraktogramm zeigt nur eine Phase des Skutterudites, das dem hoch kristallinen Bereich entspricht und ein starkes Na-Signal im EDX aufweist. Das bekräftigt die Aussage der thermoelektrischen Eigenschaften, dass ein Teil von Indium durch Natrium in der $2a$ -Position im Gitter ersetzt wurde. Die kleinen Kristallite stellen dabei die bei der PXRD nicht detektierbare Nebenprodukte dar.

5. NANOSTRUKTURIERUNG DER INDIUM-GEFÜLLTEN SKUTTERUDITE

5.1. METHODENWAHL

Kapitel 1.3.4 behandelt verschiedene publizierte Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln sowie die Auswirkung der Nanostrukturierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Materialien. Die nasschemischen Nanopartikel-Synthesen haben den Vorteil einer guten Kontrolle der Größe und der Form der erhaltenen Kristallite. Sie bringen jedoch einige Nachteile mit sich, wie eine schwierige Skalierbarkeit und die Verwendung von funktionellen Liganden, die nur schwer entfernt werden können. Diese an der Oberfläche haftenden, meist organischen Moleküle stören stark eine spätere Pulververarbeitung, weil sie sich während des Sinterprozesses bei hohen Temperaturen zu Verunreinigungen zersetzen oder mit dem thermoelektrischen Material reagieren.

Ein anderer Weg zur Nanostrukturierung beginnt mit der Synthese des kristallinen Materials, das anschließend vermahlen wird. Wenn man die Bedingungen entsprechend anpasst, bleibt die Probenhomogenität und Phasenreinheit des Ausgangsstoffes erhalten. Hier ist jedoch die Kontrolle der Größe und der Form der Partikel meistens nicht gegeben. Für die thermoelektrische Anwendung werden Pulver gepresst, was in der Regel mit einem gewissen Kornwachstum einhergeht. Außerdem ist eine breite Verteilung der Kristallitgrößen für die Verringerung der thermischen Leitfähigkeit von Vorteil, weil Phononen verschiedener Frequenzen gestreut werden können. Damit wird bei der Synthese die Kontrolle der Form und der Größe der Nanopartikeln in der Regel überflüssig. Aus diesem Grund wurde für die Nanostrukturierung der Skutteruditen diese Methode gewählt.

In diesem Kapitel werden sowohl die Synthese, wie auch die strukturellen und die thermoelektrischen Charakterisierungen der teilweise zu Nanopartikel vermahlenden Indium-gefüllten Skutterudite mit einer nominellen Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ behandelt. In diesem Zusammenhang wurden Untersuchungen zur optimalen Konzentration der Korngrenzen, also zum idealen Grad der Nanostrukturierung für Skutterudite, durchgeführt.

5.2. NANOSTRUKTURIERUNG

5.2.1 Mahlparameter

Die für die Zersetzung der Skutterudite benötigte Temperaturen werden während des Mahlprozesses nicht erreicht, jedoch entstehen bei der Vermahlung in einer Planeten-Kugelmühle punktuell durch Zusammenstöße der Kugeln sehr große Energien [142], die zu unerwünschten Reaktionen führen können. Um eine Phasenreinheit der Skutterudit-Materialien zu behalten ist eine Kolloidvermahlung notwendig, damit eine bessere Energiedissipation während des Mahlprozesses gefördert und die entstehende Energie schnell abgeführt wird. Die Energieaufnahme des Materials kann durch die Masse, die Geschwindigkeit und die Konzentration der Mahlkugeln gesteuert werden. Um aus zersetzbaren Verbindungen nanostrukturierte Pulver zu erhalten, werden in der Regel kleine Mahlkugeln benutzt, damit die Energie der Zusammenstöße gering bleibt.

Der Durchmesser der benutzten Kugeln betrug 5 mm. Es wurde ein 100 ml Becher aus dem gehärteten Stahl zu je einem Drittel mit dem Edukt und den Mahlkugeln beladen und dann mit dem Lösungsmittel aufgefüllt, das bei der Vermahlung als Wärmevermittler diente. Diese Menge der Kugeln und des Skutteruditen wurde gewählt, damit die Zahl der Stöße zwischen den Mahlkugeln und den Partikeln, sowie den Partikel mit dem Mahlbecher maximal wird, und die Zahl der Stöße der Kugeln aneinander und an den Wänden des Bechers gering bleibt. Um die Oxidation der Nanoteilchen zu vermeiden, wurde der Mahlbecher in einer N₂-Glovebox beladen und verschlossen. Als Lösungsmittel diente frisch mit Natrium getrocknetes, destilliertes und entgastes n-Hexan. Nach dem Mahlvorgang wurden die erhaltenen Pulver in der Glovebox getrocknet und dort unter einer kontrollierten Atmosphäre gelagert.

Die Drehgeschwindigkeit musste angepasst werden, um genügend Energie für die Zerkleinerung zur Verfügung zu stellen, aber zu keinen unerwünschten Reaktionen zu führen. Es wurden einige Versuche mit ungefüllten Skutteruditen in einer Planetenkugelmühle vom Typ PM100 der Firma Retsch durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die kleinsten Nanopartikel phasenrein bei einer gesamten Mahldauer von 30 Stunden und einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min erhalten wurden. Die Gesamtmahldauer bestand aus Einheiten der Vermahlung von je 15 Minuten und den dazwischen liegenden Pausen von ebenfalls 15 min. Die Zeit, in der die Vermahlung stattfand, belief sich also auf 15 Stunden. Die resultierenden Pulver haben eine sehr breite

Größenverteilung von ca. 10 nm bis zu kaum verkleinerten Kristalliten von wenigen Mikrometern. *Abbildung 5.2.1* gibt einen Überblick über die Größe und Beschaffenheit der kleinsten CoSb_3 -Nanopartikel des Produkts. Die Partikel sind stark agglomeriert, jedoch lassen sich aufgrund der Unterschiede im Kontrast Partikeln im Bereich weniger Nanometer erkennen.

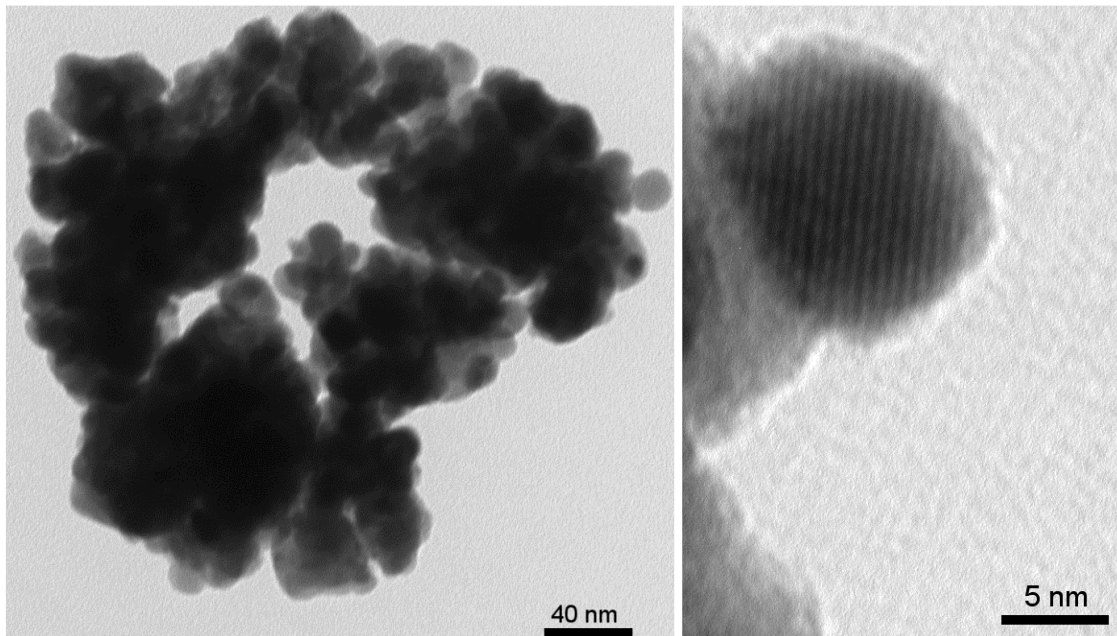


Abbildung 5.2.1: TEM-Aufnahmen des vermahlenden CoSb_3 -Pulvers.

5.2.2 Herstellung der $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Nanopartikeln

Nachdem die optimalen Mahlbedingungen ermittelt waren, wurde eine Menge von ca. 60 g des $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pulvers, wie bereits in *Kapitel 3.1* beschrieben worden ist, synthetisiert. Die Hälfte des $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Eduktes wurde in einer Planetenkugelmühle PM100 von Retsch bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min in einem 100-ml Mahlbecher mit einer reinen Mahldauer von 10 Stunden vermahlen. Die Länge der Mahleinheiten wurde auf 10 min reduziert und die Pausen von 15 min beibehalten, weil die Neigung zur Zersetzung bei den gefüllten Skutteruditen höher ist. Der Becher und die Kugeln waren aus gehärtetem Stahl, die Durchmesser der Kugeln betragen ebenfalls 5 mm. Die andere Hälfte von $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ wurde wie synthetisiert belassen, um Mischungen mit verschiedenen Anteilen der Nanopartikeln und des unbehandelten Materials herstellen zu können.

Das bei der Vermahlung erhaltene Pulver wurde durch Röntgenbeugung, sowie mit Bildgebenden Verfahren der TEM und SEM gekoppelt mit EDX analysiert.

Abbildungen 7.2.15 und 7.2.16 in den EI zeigen jeweils das Diffraktogramm des zuerst hergestellten kristallinen („Bulk“) und des vermahlenden nanopartikulären Materials. Mit Hilfe einer 42-stündigen Messung am Siemens D5000 wurde dabei die Abwesenheit der Fremdphasen nach der Vermahlung bestätigt. Eine deutliche Reflexverbreiterung aufgrund der Verkleinerung der kohärent streuenden Domänen nach der Vermahlung ist deutlich zu erkennen. Ferner kann eine Überlagerung der schmalen und der breiten Beugungsreflexe beobachtet werden, was auf eine breite Teilchengrößenverteilung hinweist. Dies wurde auch durch die Ergebnisse der Verfeinerung der Größen der kohärent streuenden Bereiche bestätigt, wobei bei einer Vorgabe von zwei Kristallitgrößen diese zu 20 nm (60 %) und 100 nm (40 %) konvergierten. Im Gegensatz dazu liegt die Kristallgröße des unbehandelten Pulvers bei ca. 400 nm.

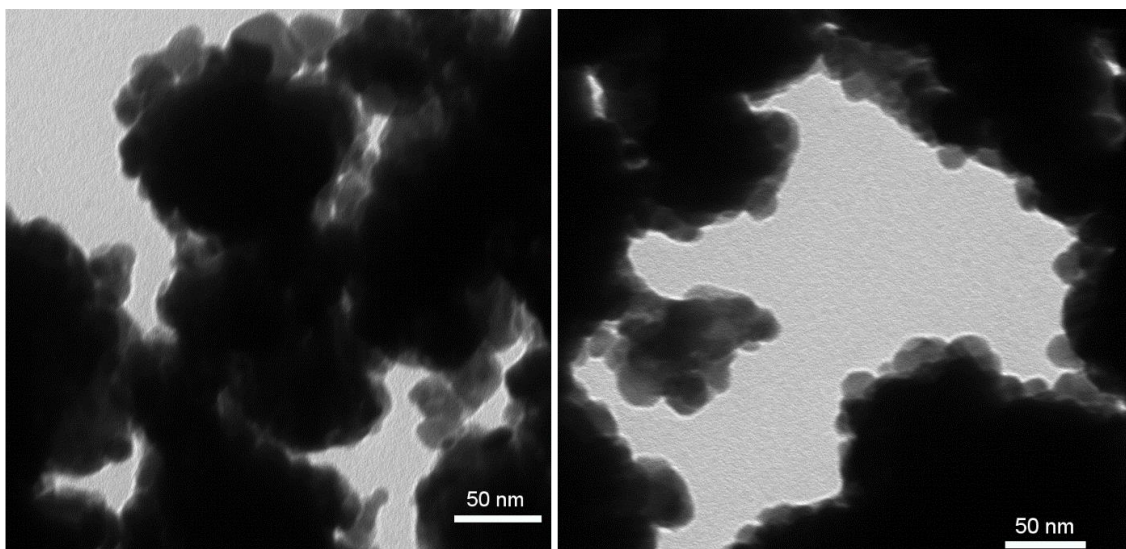


Abbildung 5.2.2: TEM-Aufnahmen des vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{CoSb}_3$ -Pulvers.

TEM-Aufnahmen der $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Nanopartikel (Abbildung 5.2.2) bestätigen die Ergebnissen der Beugungsuntersuchungen an Pulvern. Obwohl die erhaltenen Teilchen stark agglomeriert sind, kann aufgrund eines schwachen Kontrastes innerhalb der Agglomerate die Ansammlung von sehr polydispersen kleinen Partikeln erkannt werden. Auch eine SEM-Analyse zeigt polydisperse kleine Partikel von $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ mit relativ großen und auch vielen kleinen Kristalliten (Abbildung 7.3.20 in EI). Bei einer EDX-Messung konnte kein Eisen im Produkt entdeckt werden, das durch den Abrieb der Kugeln und des Bechers entstanden ist und vor der Analyse und der Verwendung des Produktes mit Hilfe eines Neodym-Magnetes entfernt wurde (Abbildung 7.3.21 in EI).

5.2.3 Sintern des nanoskalierten Pulvers

Es wurden Sinterversuche mit dem erhaltenen Pulver durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass es im Gegensatz zum Bulk-Material an der Luft sehr schnell oxidiert und sogar eine Rauchentwicklung stattfindet. Aus diesem Grund wurden die SPS-Matrizen bei weiteren Versuchen in der Glovebox befüllt. Die Aufheizrate betrug 60 K/min. Die Maximaltemperatur von 590 °C und der Druck von 60 MPa wurden für 10 min aufgebracht, bevor der Druck abgelassen wurde. Danach wurde die Probe unkontrolliert abgekühlt. Die resultierenden Scheiben hatten eine Dichte von ca. 98 %, diese wurde aus der Masse der Scheibe nach dem Archimedes-Verfahren bestimmt.

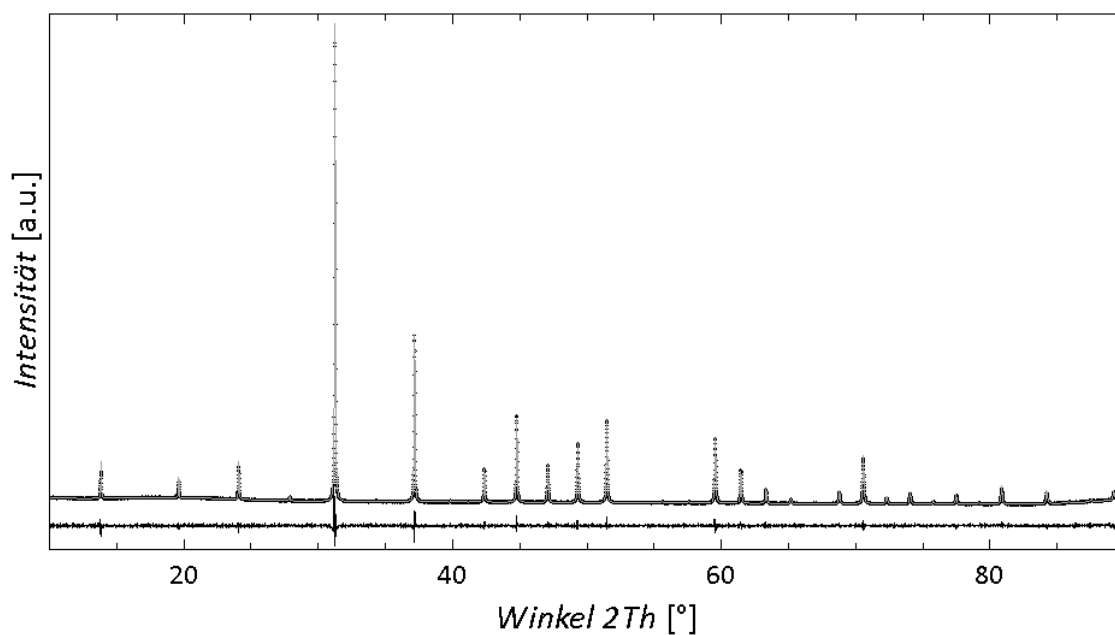


Abbildung 5.2.3: Das Diffraktogramm des gesinterten nanostrukturierten $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Presslings. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Es liegt eine Skutterudit-Phase vor. Es wurden die Größen der kohärent streuenden Bereiche von 185 nm (80 %) und 290 nm (20 %) verfeinert.

Das Diffraktogramm in *Abbildung 5.2.3* zeigt eine Verengung der Reflexe aufgrund des Wachstums der Kristallite während der Temperaturbehandlung gegenüber dem Pulver vor dem Sinterprozess. Die mittlere verfeinerte Größe der kohärent streuenden Bereiche betrug nach dem Sintern ca. 218 nm. Wie theoretisch im *Kapitel 1.3.5* erläutert wurde, reicht eine Nanostrukturierung in diesem Ausmaß bereits für die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit des Materials. Auch eine anschließende SEM-Untersuchung zeigte die Zunahme der Kristallinität gegenüber dem nicht gepressten Pulver. Es sind zwar kleine Domänen erkennbar gewesen, jedoch verhinderte eine Aufladung der Probe eine genauere Untersuchung (*Abbildung 5.2.4*).

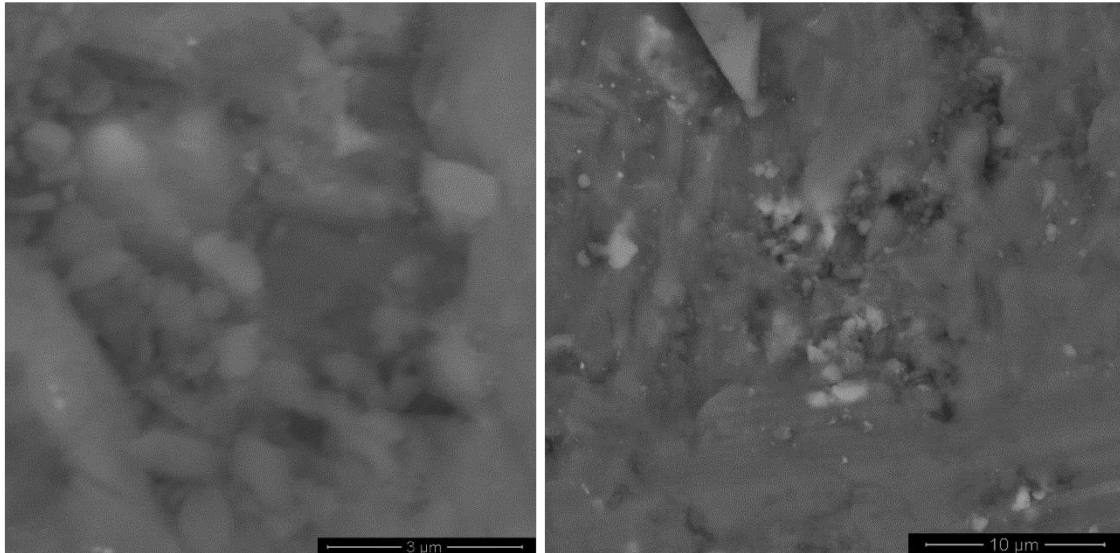


Abbildung 5.2.4: SEM-Aufnahmen der Bruchkante des Presslings aus dem vermahlenden $In_{0,18}CoSb_3$ -Pulver.

5.2.4 Erste Reihe der gesinterten Nano-Bulk-Komposite

Die Möglichkeit, qualitativ hochwertige große Mengen des Indium-gefüllten Skutterudits zu synthetisieren und diese Pulver weiter zu kompakten Bauteilen zu verarbeiten, ermöglichte eine Untersuchung des Einflusses der Korngrenzenstreuung in diesen Materialien. Zu diesem Zweck wurden Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen des vermahlenden Pulvers gesintert und charakterisiert.

Tabelle 5.1: Die Anteile des eingesetzten $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Nanopulvers in den Presslingen, die resultierende durchschnittliche verfeinerte Größe der kohärent streuenden Bereiche und die zugehörige Gitterkonstanten, sowie die Güteparameter der Verfeinerung der Proben der ersten Reihe der thermoelektrisch charakterisierten Nano-Bulk-Komposite.

Anteil des zugefügten Nanopulvers [vol%]	Durchschnittliche verfeinerte Größe der kohärent streuenden Bereiche [nm]	Spannung	a [Å]	R_{wp}	GOF
0%	408(4)	0,03282(28)	9,04886	5,109	3,630
2%	333(2)	0,03138(30)	9,04414(3)	4,596	1,486
10%	314(3)	0,03026(37)	9,04750(4)	5,448	1,341
50%	282(1)	0,03360(25)	9,04661(2)	3,579	2,068
100%	218(1)	0,04160(26)	9,04471(3)	3,173	2,287

Tabelle 5.1 zeigt die Anteile des eingesetzten $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Nanopulvers in den Presslingen der ersten Versuchsreihe, die resultierende durchschnittliche verfeinerte Größe der kohärent streuende Bereiche dieser Proben und die zugehörigen Gitterkonstanten. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in *Abbildung 7.2.17* in *EI*

dargestellt. Mit dem steigenden Anteil des vermahlenden Pulvers sinkt wie erwartet die mittlere Größe der Kristallite. Wenn man von der 2%-igen Probe absieht, kann eine Verkleinerung der Gitterkonstanten mit dem Anteil des Nanopulvers im Gemisch festgestellt werden.

Die SEM-Untersuchungen der Bruchstücke der Nano-Bulk-Komposite zeigen eine Besonderheit der Probe mit dem 50 %-igen Anteil des Nanopulvers. Die *Abbildungen* 5.2.5 bis 5.2.8 zeigen einige Aufnahmen, die bei der Analyse der Komposite gemacht wurden. Sowohl bei kleinen Anteilen des Nanopulvers im Gemisch (*Abbildungen* 5.2.5 und 5.2.6) wie auch bei dem Anteil von 100 % (*Abbildungen* 5.2.4) besteht die Probe aus sehr großen kristallinen Bereichen. Aufgrund der *Abbildungen* ist anzunehmen, dass dies für große Teile der Probe charakteristisch ist. Daneben liegen kleine Partikel mit einer runden Form und einer Größe < 120 nm vor. Es ist anzunehmen, dass beim Sintern eine Größenselektion stattgefunden hat und sehr kleine und sehr große Partikel mit dem Bulk verschmolzen sind. Das Verschwinden der kleinsten Kristallite kann dabei durch Oswald-Reifung erklärt werden. Die Probe mit gleichen Anteilen von Nano- und Bulk-Pulvern (*Abbildungen* 5.2.7) unterscheidet sich deutlich von den anderen. Denn die Partikel haben eine sehr inhomogene Größenverteilung und auch inhomogene Form. Diese starke Polydispersität ist in dieser Reihe nur bei einer Probe zu finden.

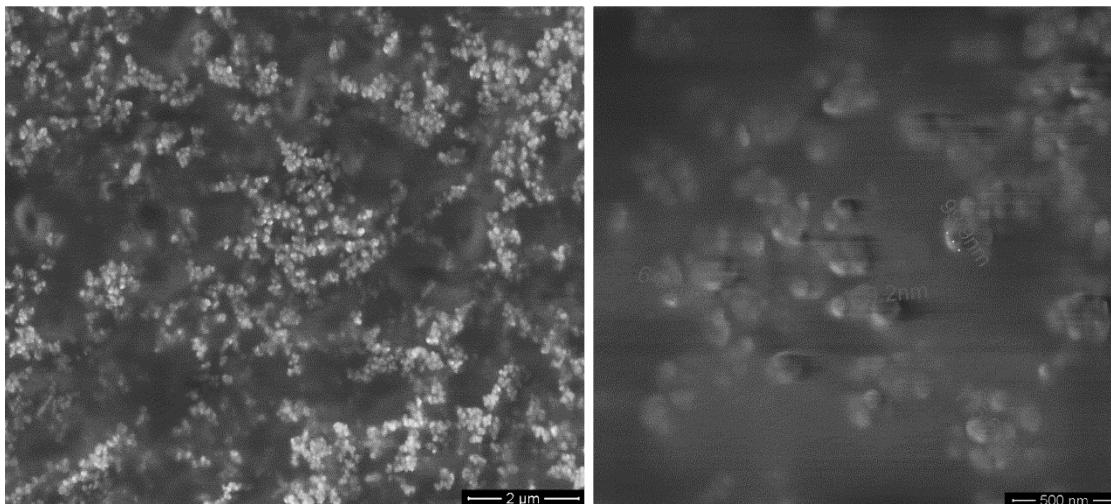


Abbildung 5.2.5: SEM-Aufnahmen der Bruchstücke des Presslings aus 2% des nano-vermahlenden $In_{0,18}CoSb_3$ -Pulvers vermischt mit dem zugehörigen Bulk.

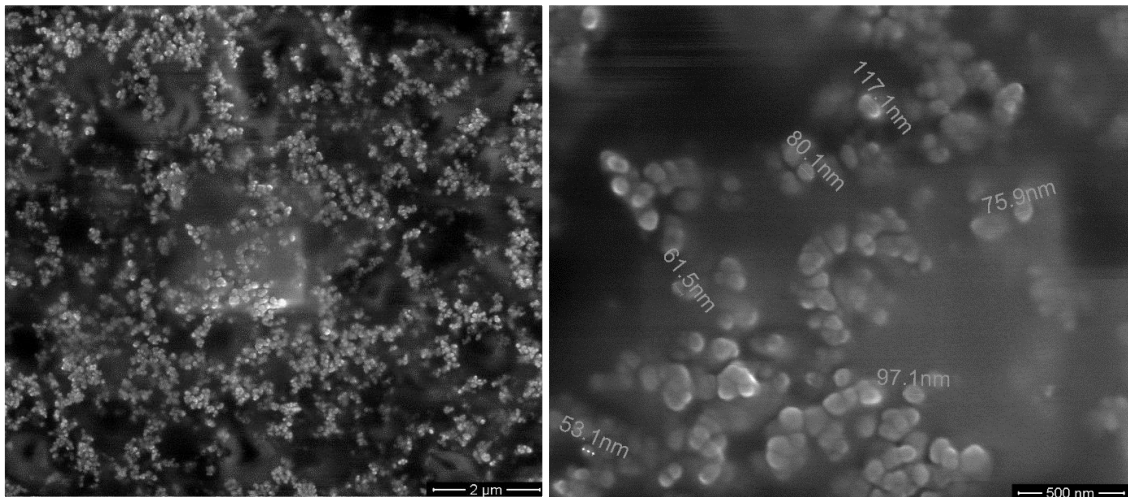


Abbildung 5.2.6: SEM-Aufnahmen der Bruchstücke des Presslings aus 10% des vermahlenden $In_{0,18}CoSb_3$ -Pulvers vermischt mit dem zugehörigen Bulk.

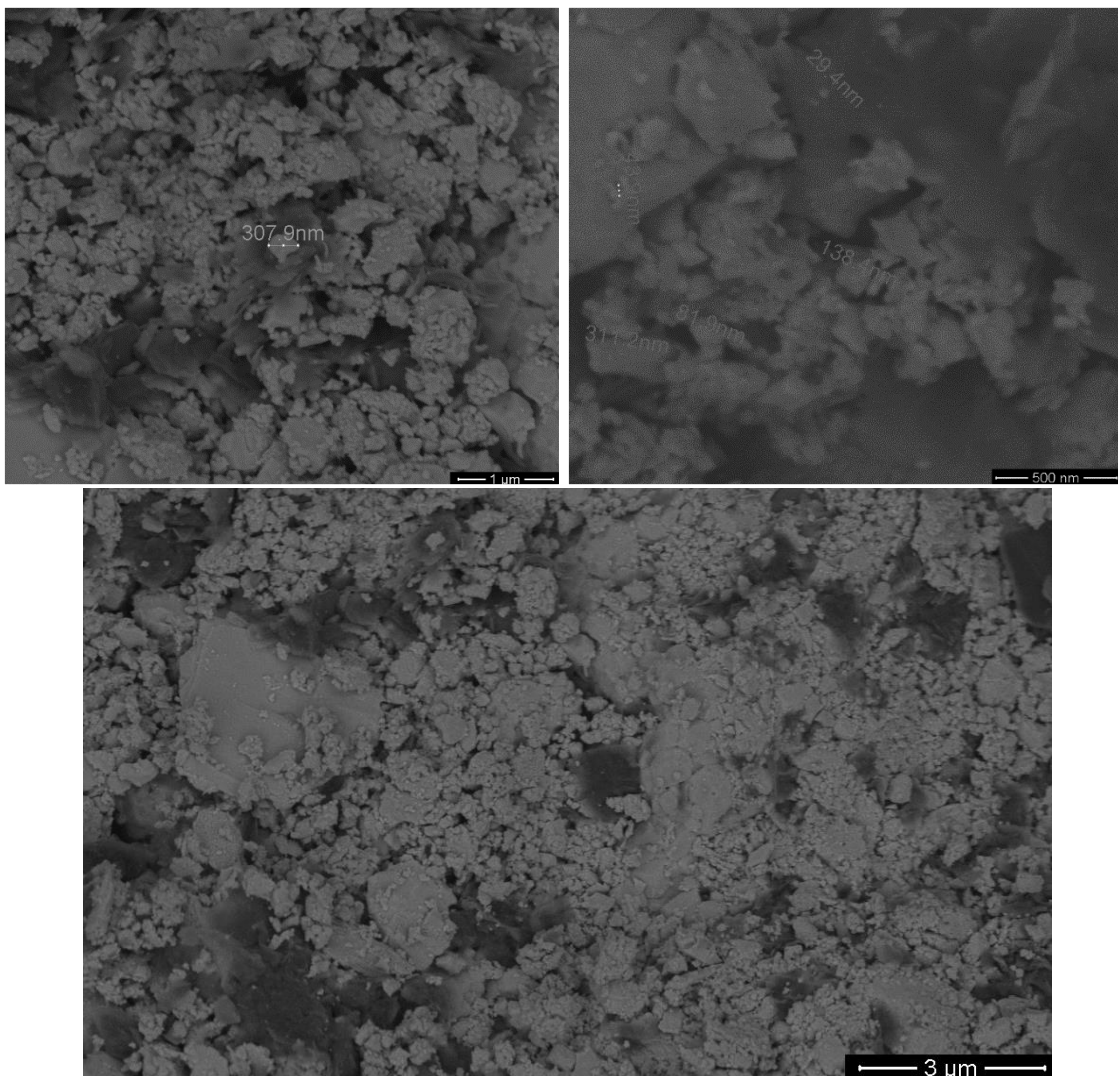


Abbildung 5.2.7: SEM-Aufnahmen der Bruchstücke des Presslings aus 50% des vermahlenden $In_{0,18}CoSb_3$ -Pulvers vermischt mit dem zugehörigen Bulk.

5.2.5 Zweite Reihe der gesinterten Nano-Bulk-Komposite

Für die genauere Untersuchung der Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Konzentration der Korngrenzen und die Bestätigung der positiven Ergebnisse aus der ersten Reihe wurden noch vier Proben thermoelektrisch charakterisiert. (Tabelle 5.2)

Tabelle 5.2: Die Anteile des eingesetzten $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Nanopulvers in den Presslingen, die resultierende durchschnittliche verfeinerte Größe der kohärent streuenden Bereiche und die zugehörige Gitterkonstanten, sowie die Güteparameter der Verfeinerung der Proben der zweiten Reihe der thermoelektrisch charakterisierten Nano-Bulk-Komposite.

Anteil des zugefügten Nanopulvers [vol%]	Durchschnittliche verfeinerte Größe der kohärent streuenden Bereiche [nm]	Spannung	a [Å]	R _{wp}	GOF
25%	252(2)	0,04995(45)	9,04393(5)	5,261	1,630
50%	246(2)	0,05000(43)	9,04535(5)	5,028	1,473
75%	226(2)	0,05000(50)	9,04205(5)	5,538	1,670
100%	192(1)	0,04998(47)	9,05216(5)	4,623	1,428

Die zugehörigen Diffraktogramme (Abbildung 7.2.18 in EI) zeigen wie erwartet eine Abnahme der mittleren Größe der Kristallite mit steigendem Anteil des vermahlenden Pulvers. Der Vergleich mit den 50 % und 100 % Proben der ersten Reihe zeigt, dass die kohärent streuenden Bereiche der Proben der zweiten Reihe kleiner sind, jedoch unter höherer Spannung stehen. Die kristallographische Spannung ist nach dem Sintern in der SPS oft vorhanden. Es konnte im Gegensatz zu der ersten Reihe kein Trend im Verlauf der Gitterkonstanten festgestellt werden.

Die SEM-Untersuchungen der Bruchstücke der zweiten Reihe der Nano-Bulk-Komposite (Abbildung 5.2.8) zeigten wegen einer guten Auflösung das Vorhanden der Nanopartikel mit Durchmessern < 100 nm. Die Kristallinität der Proben erhöht sich deutlich und Anzahl der Nanokristallite verkleinert sich mit steigendem Anteil des nanostrukturierten Pulvers. Dies stimmt mit dem Trend in der ersten Reihe überein. Die Mischungen mit 25 % und 50 % des Nanopulvers sind polykristalliner verglichen mit den 75 %- oder 100 %-Proben.

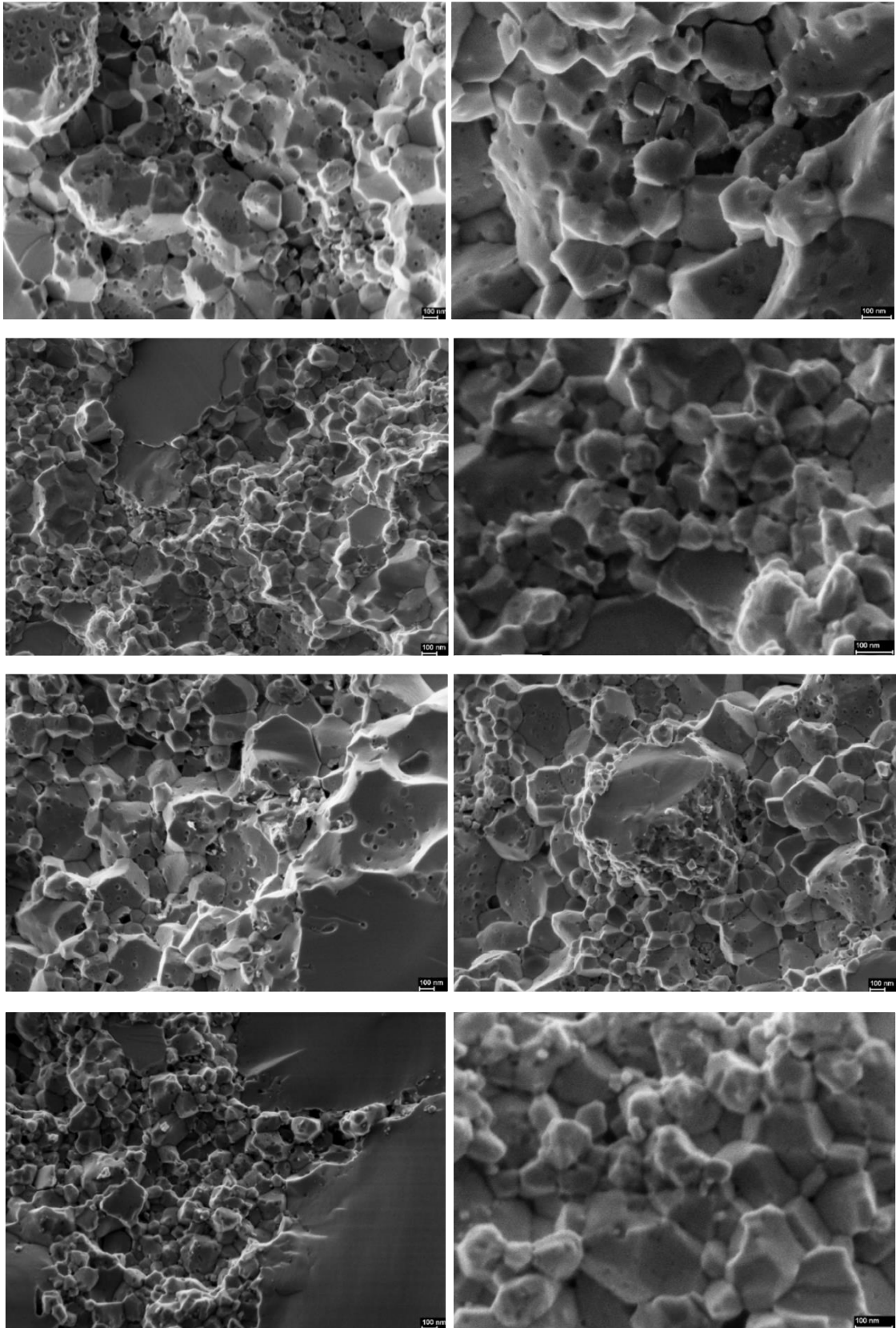


Abbildung 5.2.8: SEM-Aufnahmen der Bruchstücke des Presslings aus der zweiten Messreihe. Der Anteil des Nanopulvers beträgt von oben nach unten 25%, 50%, 75% und 100%. Der Sinterprozess der 75%-Probe musste wegen Bruch zwei Mal durchgeführt werden. Aus diesem Grund ist die Kristallinität dieser Probe höher als bei anderen drei.

5.3. THERMOELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG DER ERSTEN MISCHREIHE

5.3.1 Elektronische Eigenschaften

Die gesinterten Scheiben wurden einer vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung zwischen Zimmertemperatur und 450 °C unterzogen.

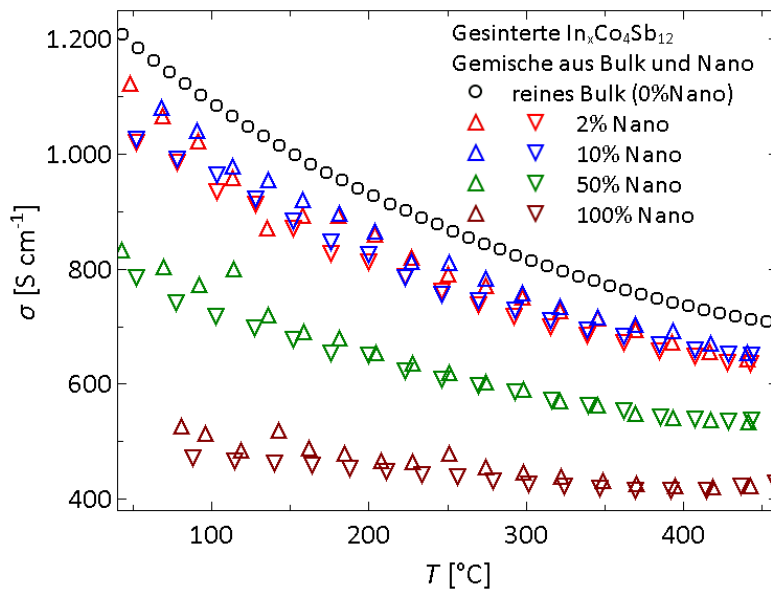


Abbildung 5.3.1: Die elektrischen Leitfähigkeiten der Nano-Bulk-Gemische der ersten Reihe. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Die nach oben zeigende Dreiecke gehören zu den beim Heizen und die nach unten zeigenden beim Kühlen erhaltenen Datensätzen. Für die Bulk-Probe wurden gemittelte Daten genommen.

Die Daten der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 5.3.1), die während der Erwärmung gesammelt worden sind, lagen bei wenig nanostrukturierten Proben bis zu 70 S/cm höher als die während des Abkühlens. Bei Proben mit einem höheren Anteil des vermahlenden Pulvers war der Unterschied weniger ausgeprägt. Alle gemessenen Proben wiesen eine elektrische Leitfähigkeit > 400 S/cm über den gesamten Temperaturbereich auf. Sie nahm mit zunehmender Temperatur, wie bei stark dotierten Halbleitern zu erwarten ist, ab. Die Temperaturabhängigkeit der Abnahme ist für die Komposite mit großen Anteilen des Nanopulvers weniger ausgeprägt. Der Unterschied zwischen den Proben mit den Anteilen von 2 % und 10 % des Nanopulvers war nicht signifikant. Ansonsten sank die Leitfähigkeit erwartungsgemäß mit dem Grad der Nanostrukturierung, was durch die Streuung der Elektronen an den Grenzflächen erklärt werden kann.

Alle Proben wiesen große negative Seebeck-Koeffizienten auf (Abbildung 5.3.2), das bedeutet, dass Elektronen als Hauptladungsträger fungieren. Der absolute Seebeck-Koeffizient sank ab einer bestimmten Temperatur durch den Beitrag der bipolaren

Leitung. Analog zur elektrischen Leitfähigkeit konnte auch hier für einige Proben zwischen den beim Aufheizen und beim Abkühlen gesammelten Daten eine geringe Differenz beobachtet werden. Die Unterschiede waren jedoch im Vergleich zur elektrischen Leitfähigkeit weniger ausgeprägt. Der Seebeck-Koeffizient reagierte deutlich auf den Grad der Nanostrukturierung. Der Unterschied zwischen den Proben mit 2 %- und 10 %-Anteilen des Nanopulvers war nicht signifikant. Ansonsten kann man einen starken Anstieg des Seebeck-Koeffizienten von der Bulk-Probe hin zu 2 %-Nano-Probe beobachten. Bei Proben mit 2 % bis 50 % Anteil Nanopulver ist der Unterschied kleiner. Die Probe aus 100 % Nanopulver hatte mit Abstand den höchsten absoluten Seebeck-Koeffizient von ca. $-260 \mu\text{V/K}$.

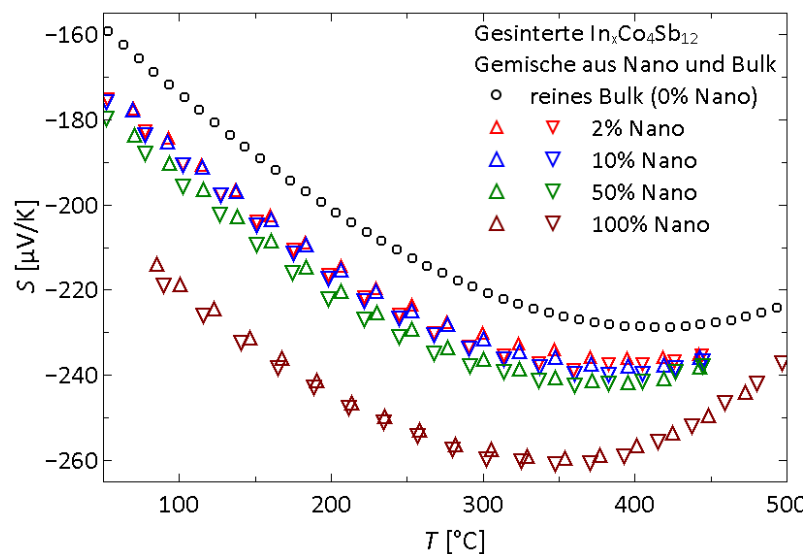


Abbildung 5.3.2 Temperaturabhängige Seebeck-Koeffizienten der Nano-Bulk-Gemische der ersten Reihe. Die gemessene Proben haben eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Die nach oben zeigenden Dreiecke gehören zu den beim Heizen und nach unten zeigende beim Kühlen erhaltenen Datensätzen. Für die Bulk-Probe wurden gemittelte Daten genommen.

Die elektrische Leitfähigkeit nahm mit der steigenden Anzahl der Grenzflächen in den Nano-Bulk-Kompositen ab. Der absolute Seebeck-Koeffizient wurde zwar mit der Zunahme der Nanostrukturierung größer, dieser Effekt ist aber schwächer ausgefallen als bei der elektrischen Leitfähigkeit. Das führte zu einer Verringerung des Leistungsfaktors PF mit der Höhe des Anteils des nanostrukturierten Pulvers. Der PF der wenig nanostrukturierten Proben (2 % und 10 % Nanopulver) unterschied sich eher in der Lage des Maximums als in den Werten von der Bulk-Probe. Mit einem höheren Anteil des vermahlenden Pulvers sank der PF_{max} jedoch deutlich von ca. $0,004 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ auf ca. $0,003 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ (Abbildung 5.3.3).

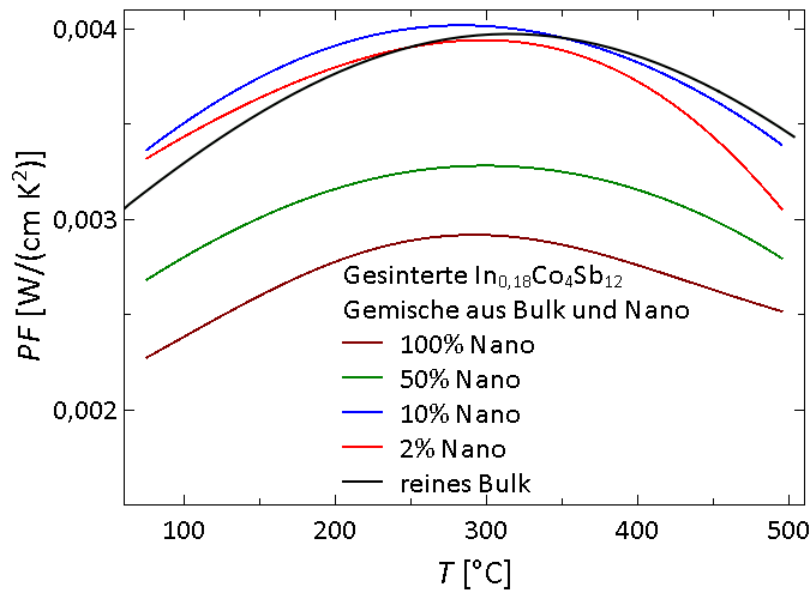


Abbildung 5.3.3: Die Leistungsfaktoren der Nano-Bulk-Gemische der ersten Reihe. Die gemessene Proben haben eine eingewogene Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Für die Berechnung des PFs wurden die Abkühlraten verwendet.

5.3.2 Thermische Leitfähigkeit

Die Nanostrukturierung hatte nicht nur eine deutliche Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften, sondern führte auch zu einer drastischen Verringerung der Wärmeleitfähigkeit.

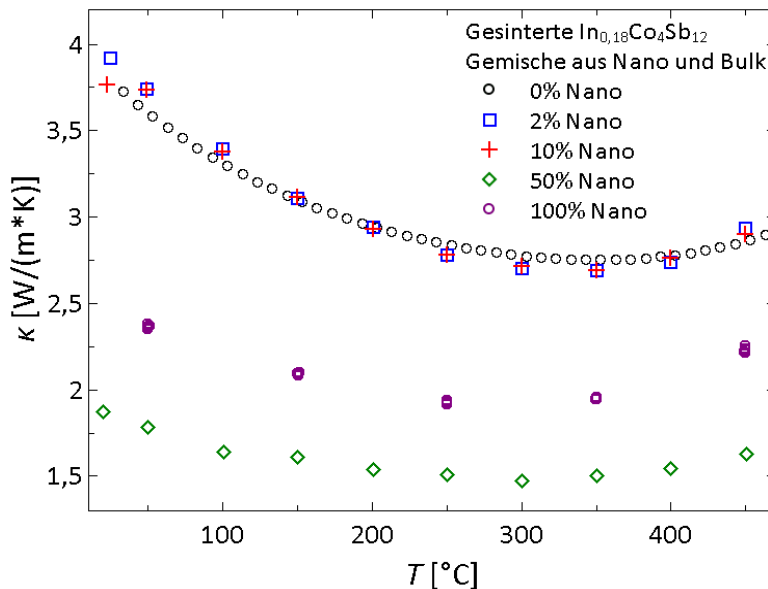


Abbildung 5.3.4: Die thermischen Leitfähigkeiten der Proben der ersten Nano-Bulk-Mischreihe. Die gemessene Proben haben eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

Abbildung 5.3.4 zeigt die thermische Leitfähigkeit κ für die nanostrukturierten $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudite zwischen Zimmertemperatur und 450 °C. Die thermischen

Leitfähigkeiten der Proben mit verschiedenen Anteilen des Nanopulvers zeigten keinen eindeutigen Trend. Die Proben mit kleinen Anteilen von Nanopulver (2 % und 5 %) hatten eine ähnliche Leitfähigkeit wie die unbehandelte Probe. Die Probe, die nur aus dem vermahlenden Pulver gesintert war, zeigte eine Reduktion der Leitfähigkeit auf ca. $1,9 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei ca. $250 \text{ }^\circ\text{C}$, das entspricht einer Verbesserung um mehr als 40 %. Jedoch lag die thermische Leitfähigkeit der Probe mit gleichen Anteilen von Bulk- und Nanopulver noch um 25 % tiefer bei ca. $1,5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Die Wirkung der Anzahl der Grenzflächen auf die thermische Leitfähigkeit kann durch die Trennung des elektronischen (Abbildung 7.6.9 in EI) und der thermischen Beiträge (Abbildung 5.3.5) der Wärmeleitfähigkeit besser beurteilt werden. Der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit wurde unter Verwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes (Gleichung 1.14) berechnet. Als Lorenz-Zahl wurde ein Wert von $L = 2,0 * 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ genommen, der oft für Skutterudite verwendet wird.[143] Die elektronischen Beiträge zu κ haben einen analogen Verlauf wie die elektrische Leitfähigkeit. Die Probe aus 100 % des vermahlenden Pulvers hat wegen der Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen die niedrigste elektronische Leitfähigkeit.

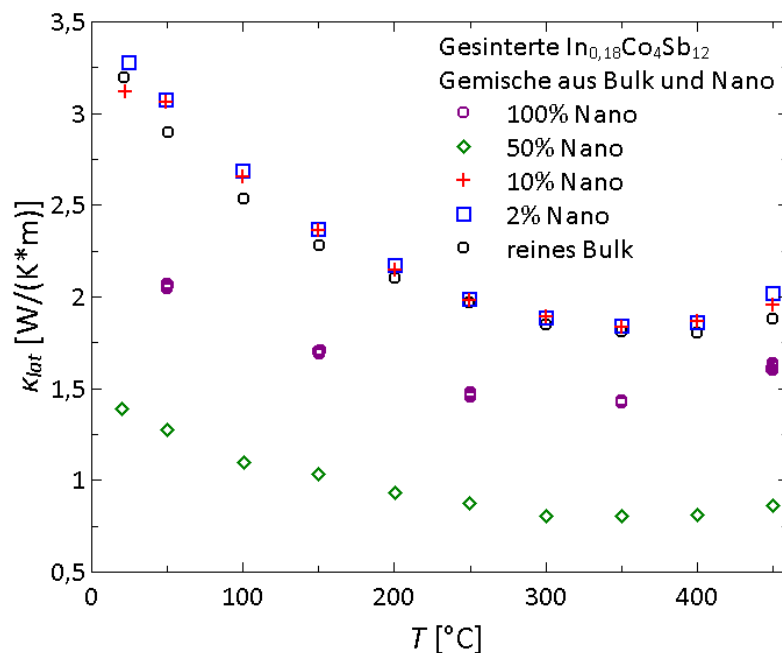


Abbildung 5.3.5: Die Phononische Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit der Proben der ersten Nano-Bulk-Mischreihe. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

Im Gegensatz dazu verringerte sich die Wärmeleitfähigkeit des Gitters κ_{lat} von $3,1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen an der Bulk-Probe auf einen Wert von $0,8 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$

bei 300 °C gemessen an der Probe mit gleichen Anteilen von Bulk- und Nanopulver. (Abbildung 5.3.5)

In *Abbildung 5.3.6* ist das Verhältnis des elektrischen κ_{el} zu dem phononischen Anteil κ_{lat} der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit dargestellt. Das Verhältnis sinkt mit dem Anteil des Nanopulvers, was auf eine Verschlechterung der thermischen Eigenschaften hinweist. Jedoch liegt die Probe mit dem 50 %-igen Anteil außerhalb des Trends. Sie hat eine sehr geringe gesamte thermische Leitfähigkeit, daher erfolgte die thermische Leitung zu einem sehr hohen Anteil über die Ladungsträger. Durch die Nanostrukturierung konnte bei einer Probe mit 50 %-igem Anteil des Nanopulvers der Wert $\frac{\kappa_{el}}{\kappa_{lat}} = 0,9$ erreicht werden. Bei den unbehandelten Skutteruditen erfolgt die Leitung maximal zu einem Drittel durch die Ladungsträger.

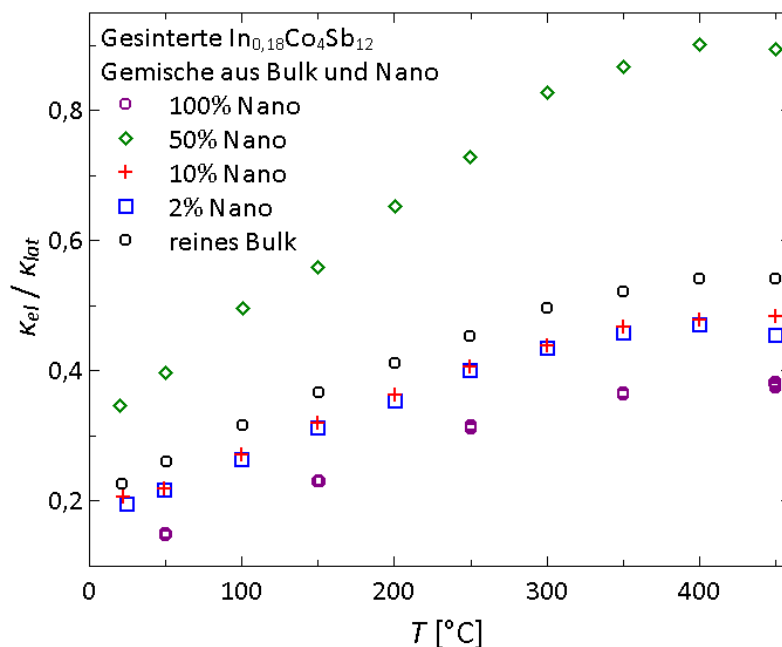


Abbildung 5.3.6: Das Verhältnis der elektronischen zu den phononischen Anteilen der thermischen Leitfähigkeit der der Proben der ersten Nano-Bulk-Mischreihe. Alle gemessene Proben besitzen die eingewogene Zusammensetzungen $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$.

5.3.3 Gütezahl (zT)

Die Gütezahl zT für $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Proben mit unterschiedlichen Anteilen des vermahlenden Skutterudits und des Bulk-Pulvers (*Abbildung 5.3.7*) wurde durch die Kombination der elektronischen und der thermischen Beiträge ermittelt. Bereits bei Temperaturen über 50 °C liegen zTs bei allen Proben über dem Wert von 0,3 und steigen mit zunehmender Temperatur bis zu einem Maximalwert $zT_{max} = 1,39$ bei 375 °C. Leider

zeigt nur eine Probe (mit 50 % des nanostrukturierten Pulvers) diese starke Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften gegenüber dem Bulk-Edukt. Die zT -Werte aller Gemische außer der 50/50-Probe liegen in der gleichen Größenordnung wie die Werte der Bulkverbindung.

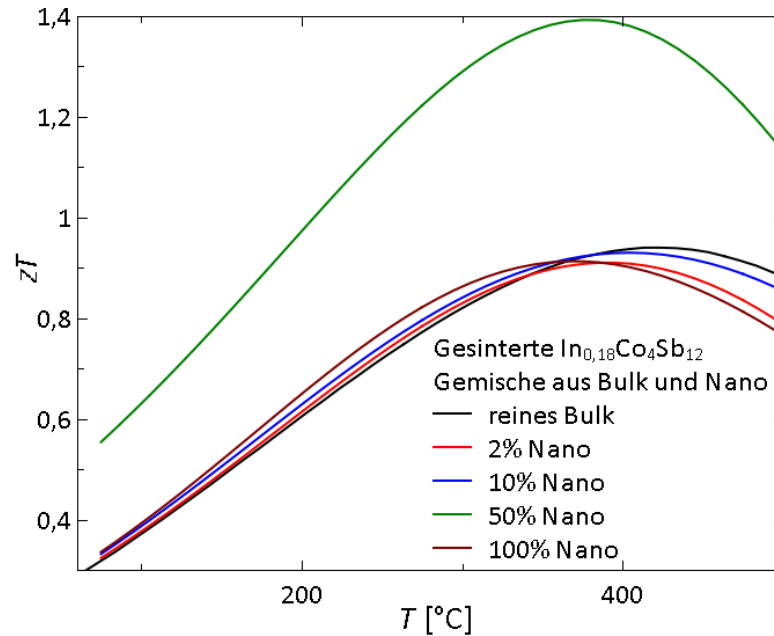


Abbildung 5.3.7: Die Gütezahlen zT der Proben der ersten Nano-Bulk-Mischreihe. Die gemessene Proben haben eingewogene Zusammensetzungen $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$. Für die Berechnung des zTs wurden die Abkühlraten verwendet.

Die Temperatur, bei der zT_{max} erreicht wurde, wurde mit dem Grad der Nanostrukturierung zu etwas geringeren Werten verschoben. Die Vergrößerung des relevanten Bereichs ist in *Abbildung 7.6.10* in *EI* dargestellt und zeigt die Verschiebung des Maximums. Dieser Effekt kann für die Anpassung des thermoelektrischen Materials an die zukünftigen Arbeitsbedingungen genutzt werden.

5.4. THERMOELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG DER ZWEITEN MISCHREIHE

5.4.1 Elektronische Eigenschaften

Die gesinterten Scheiben der zweiten Mischreihe wurden ebenfalls einer vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung zwischen Zimmertemperatur und 450 °C unterzogen.

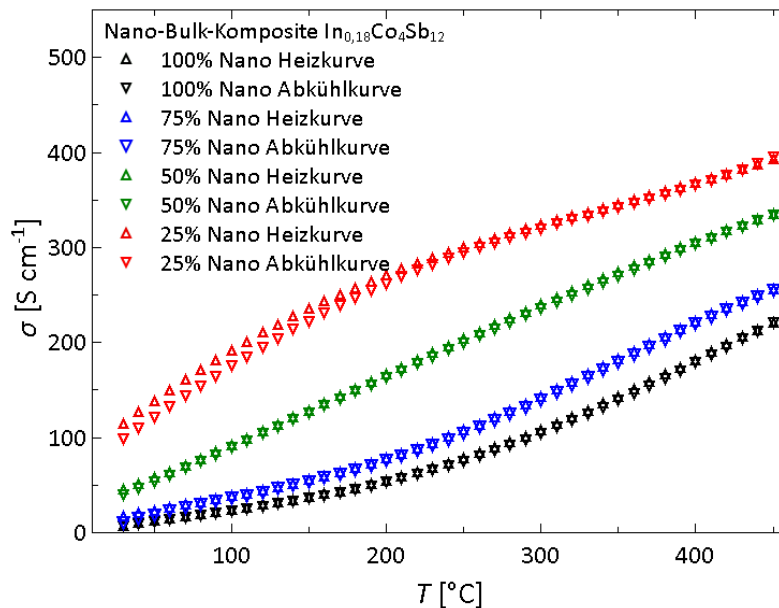


Abbildung 5.4.1: Die elektrischen Leitfähigkeiten der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe. Die gemessene Proben haben eine eingewogene Zusammensetzungen $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$. Die nach oben zeigende Dreiecke gehören zu den beim Heizen und die nach unten zeigende beim Kühlen erhaltenen Datensätzen.

Die Heiz- und Abkühlkurven der elektrischen Leitfähigkeit sind annähernd deckungsgleich. Nur bei der am wenigsten nanostrukturierten Probe lagen die elektrischen Leitfähigkeiten während des Heizens zwischen der Raumtemperatur und 200 °C etwas höher als während des Abkühlens. Alle gemessenen Proben wiesen eine elektrische Leitfähigkeit < 400 S/cm über dem gesamten Temperaturbereich auf. Damit war die elektrische Leitfähigkeit deutlich niedriger als bei der ersten Mischreihe. Sie nahm mit zunehmender Temperatur zu, was neben der schwachen Leitfähigkeit ein Zeichen für schwach dotierte Halbleiter ist. Die Steigung ist für alle Komposite annähernd identisch, Erwartungsgemäß sink hier die Leitfähigkeit mit der Zunahme des nanostrukturierten Pulvers im Gemisch. (Abbildung 5.4.1)

Alle Proben wiesen Seebeck-Koeffizienten mit einem für stark dotierte Halbleiter untypischen Verlauf auf. Der Seebeck-Koeffizient sank ab einer bestimmten Temperatur,

die für stark dotierte Halbleiter zu tief ist, um durch den Beitrag der bipolaren Leitung erklärt werden zu können. Diese Verschlechterung der Werte zeigt sich für Proben mit höherem Anteil des nanostrukturierten Pulvers bereits bei niedrigen Temperaturen und hat zudem insgesamt einen stärkeren Abfall. Analog zur elektrischen Leitfähigkeit zeigt sich auch hier kein signifikanter Unterschied zwischen Aufheiz- und Abkühlkurven. (Abbildung 5.4.2)

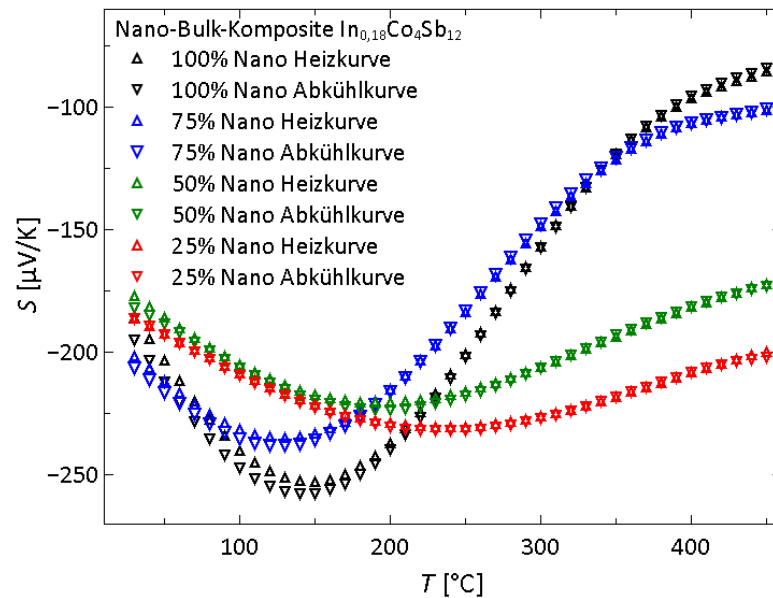


Abbildung 5.4.2: Die Seebeck-Koeffizienten der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe. Die gemessene Proben haben eine eingewogene Zusammensetzung $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$. Die nach oben zeigende Dreiecke gehören zum beim Heizen und die nach unten zeigenden beim Kühlen erhaltenen Datensätzen.

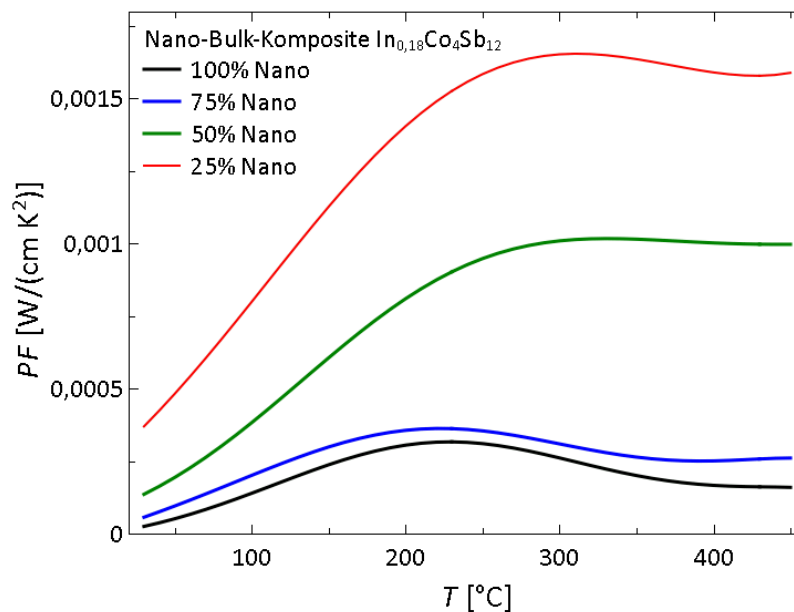


Abbildung 5.4.3: Temperaturabhängigkeit des Leistungsfaktors der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzung $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$. Für die Berechnung des PFs wurden die gemittelten Werte der Aufheiz- und der Abkühlkurven verwendet.

Die niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten und die absoluten Seebeck-Koeffizienten führten zu einem kleinen Leistungsfaktor PF (Abbildung 5.4.3). Die PF s der wenig nanostrukturierten Proben (25 % und 50 % Nanopulver) unterschieden sich in der Lage des Maximums und waren deutlich höher als bei den Proben mit einem höheren Anteil des Nanopulvers.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhaltens kann durch den Vergleich mit einer Probe, die vor dem Sintern der Luft ausgesetzt war und dabei eine Rauchentwicklung zeigte, erfolgen. Die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient dieser Probe sind in der Abbildung 5.4.4 zu sehen (für die thermische Leitfähigkeit und den zT -Wert siehe Abbildung 7.6.12). Sie zeigen ähnliche Werte und Verläufe der Kurven wie die Proben mit den hohen Anteilen (75 % und 100 %) des Nanopulvers der zweiten Reihe der Nano-Bulk-Komposite.

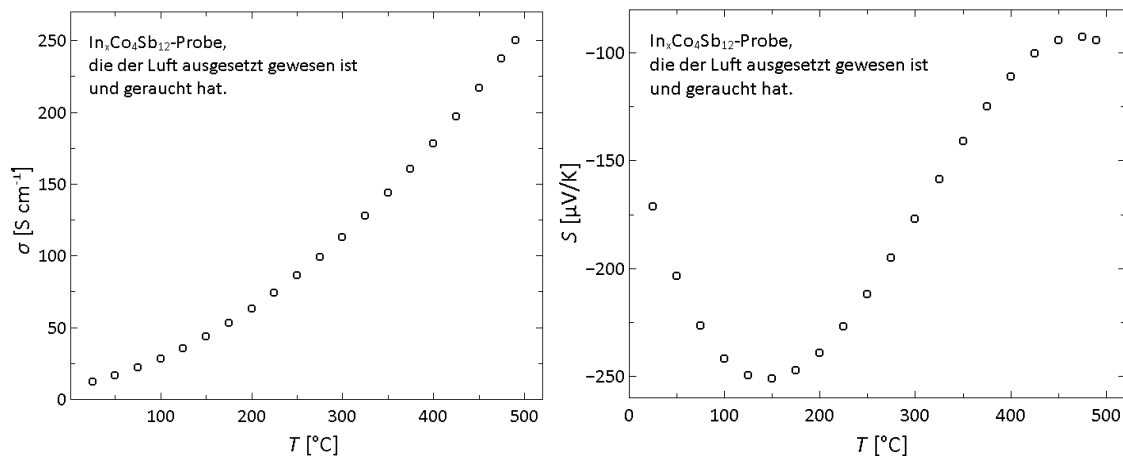


Abbildung 5.4.4: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten (links) und des Seebeck-Koeffizienten (rechts) der nanostrukturierten Probe, die der Luft ausgesetzt war und dabei eine Rauchentwicklung zeigte. Die gemessene Probe hatte eine eingewogene Zusammensetzung $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$.

Die Luftempfindlichkeit der Nanopartikel ist bekannt. Aus diesem Grund wurden alle Arbeitsschritte mit Ausnahme des Transports der Matrize von der Glovebox zu dem SPS-Gerät (ebenso wie bei der ersten Messreihe) unter Schutzgas durchgeführt. Um die Ursache der Verunreinigung zu finden, wurden noch zwei Proben mit den Anteilen des Nanopulvers von 25 % und 50 % unter besonderer Sorgfalt gesintert (die Pulver wurden in der Glovebox in der Matrize vorgepresst und sehr schnell in der SPS-Anlage eingeschlossen). Ihre elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient wurden gemessen. Diese zeigen den gleichen Verlauf. Das bedeutet eine Kontamination der Glovebox mit Sauerstoff oder eine Alterung des Pulvers nach einer langen Lagerzeit bei einer kontrollierten aber nicht idealen Atmosphäre.

5.4.2 Thermische Leitfähigkeit

Die elektronischen Eigenschaften sind wegen der Kontamination für einen Vergleich mit der ersten Messreihe nicht nützlich gewesen. Aber nur eine Nebenreaktion, die zur Bildung der Ausscheidungen geführt hätte, würde den Trend bei dem phononischen Anteil der thermischen Leitfähigkeit beeinflussen. *Abbildung 7.6.11* in *EI* zeigt die thermische Leitfähigkeit für die zweite Reihe der nanostrukturierten $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudite gemessen zwischen Zimmertemperatur und 450 °C. Die thermischen Leitfähigkeiten der Proben mit verschiedenen Anteilen des Nanopulvers zeigten eine Verbesserung der Eigenschaften mit der Verringerung des Anteils an nanostrukturiertem Pulver. Die Probe mit 75 % des Nanopulvers musste wegen eines Bruchs zwei Mal gesintert werden und kann deswegen für die Betrachtung des Trends nicht herangezogen werden.

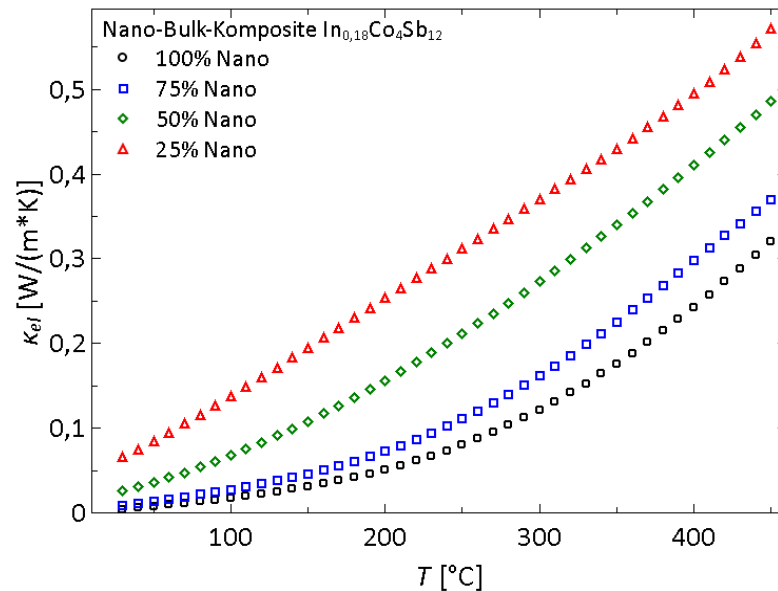


Abbildung 5.4.5: Die elektronische Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe.

Die Auswirkung der Grenzflächen auf die thermische Leitfähigkeit kann durch die Trennung des elektronischen (*Abbildung 5.4.5*) und der thermischen Beiträge (*Abbildung 5.4.6*) der Wärmeleitfähigkeit besser beurteilt werden. Der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit wurde durch die Verwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes (*Gleichung 1.55*) berechnet. Als Lorenz-Zahl wurde der Wert $L = 2,0 * 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ genommen, welcher oftmals für Skutterudite verwendet wird.[143] Die elektronischen Beiträge haben den gleichen Verlauf wie die elektrische Leitfähigkeit. Ein

starker Anstieg mit der Temperatur, eine kaum vorhandene Leitung bei Zimmertemperatur und der Anstieg der Leitfähigkeit mit der Abnahme des Nanopulveranteils in dem Gemisch deuten auf die Reduktion der Ladungsträgeranzahl aufgrund von Oxidation oder einer anderen Nebenreaktion hin.

Im Gegensatz dazu verringerte sich die Wärmeleitfähigkeit des Gitters κ_{lat} bei Zimmertemperatur von $2,9 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 280 °C gemessen an der Probe mit 100% des nanostrukturierten Pulvers auf einen Wert $2,3 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 330 °C gemessen an der Probe mit 25% des Nanopulvers (Abbildung 5.4.6). Die Nebenphasen, die durch die Nebenreaktion entstehen könnten, würden zu einer Punkstreuung und einem umgekehrten Trend führen, weil diese Reaktionsfreudigkeit mit dem Anteil des Nanopulvers steigen würde. In dieser Reihe verringert sich aber κ_{lat} mit der Verringerung des Anteils des Nanopulvers.

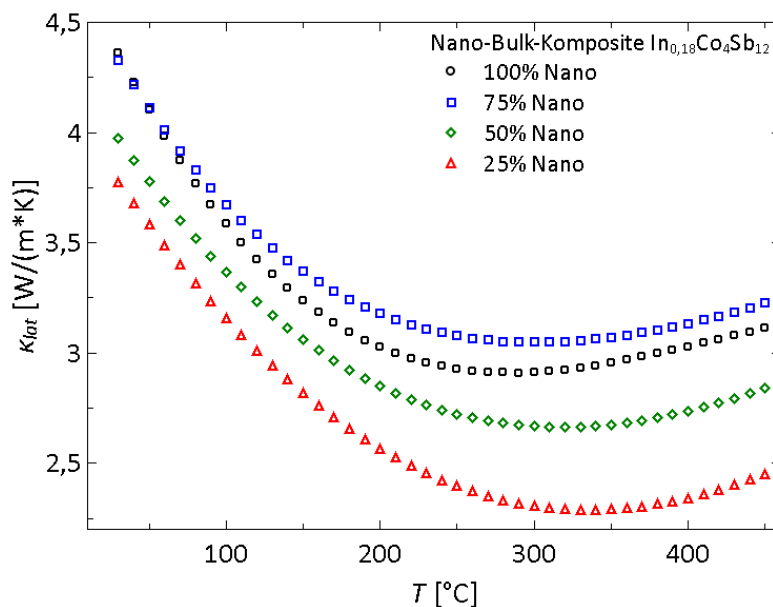


Abbildung 5.4.6: Die Phononische Beiträge der thermischen Leitfähigkeit der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe.

5.4.3 Gütezahl (zT)

Die Gütezahl zT für die zweite Reihe der nanostrukturierten $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Proben mit unterschiedlichen Anteilen des vermahlenden Skutterudits und des Bulk-Pulvers wurde berechnet und ist der Abbildung 5.4.7 zu entnehmen. Die zT -Werte sind sehr niedrig, bei Zimmertemperatur sind die Werte nahe null. Sogar bei hohen Temperaturen liegen die zTs bei allen Proben unter dem Wert von $0,25$. Der Grund dafür sind die niedrigen Leistungsfaktoren. Eine Verbesserung der Werte der Proben mit 50% und 25% des

Nanopulvers ähnlich der Verbesserung der 50 %-Probe in der ersten Reihe zeigt die Wirkung der Nanostrukturierung auf den phononischen Anteil der thermischen Leitfähigkeit bei den Proben mit dem richtigen Anteil des vermahlenden Pulvers.

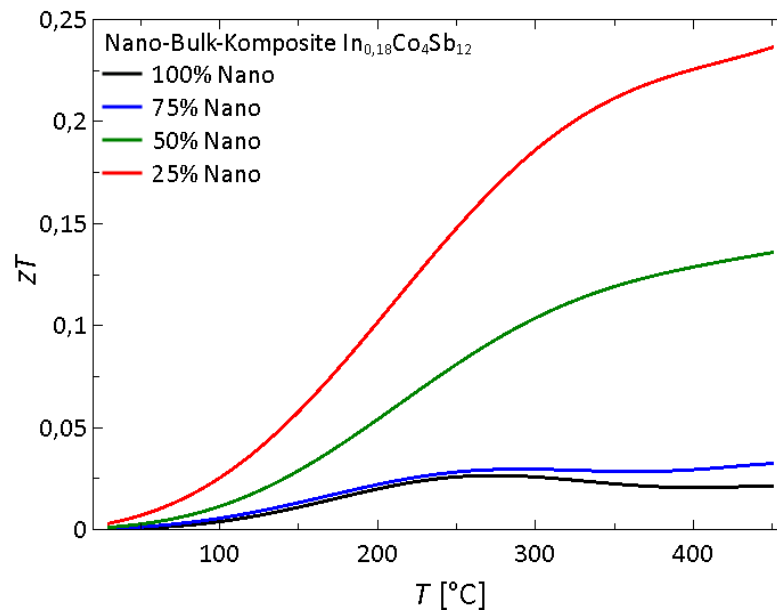


Abbildung 5.4.7: Temperaturabhängigkeit des zT -Wertes der zweiten Nano-Bulk-Mischreihe. Die gemessene Proben haben eine eingewogene Zusammensetzungen $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$. Für die Berechnung der ZT s wurden die gemittelten Werte verwendet.

Es stellt sich die Frage, warum die zT -Werte der Proben mit dem Anteil des nanostrukturierten Pulvers von 25 % und 50 % bessere Eigenschaften besitzen. Der einzige signifikante Unterschied wurde im Kapitel 5.2.5 mit Hilfe der SEM-Untersuchungen verdeutlicht. Die Anzahl der Nanopartikel ist bei dem Gemisch mit 25 % Nano deutlich höher als bei den anderen Proben und die des 50 %-Gemisches höher als bei Proben mit 75 % und 100 %.

5.5. ERKENNTNISSE AUS DER NANOSTRUKTURIERUNG

Der hohe zT -Wert der Probe aus der ersten Reihe der Nano-Bulk-Gemische mit dem Anteil des Nanopulvers von 50 % konnte wegen der Kontamination der zweiten Reihe leider nicht bestätigt oder verbessert werden. Jedoch konnte die Wichtigkeit der richtigen Größenverteilung der Kristallite vor dem Sinterprozess verdeutlicht werden.

Die Probe mit dem Anteil des nanostrukturierten Pulvers von 50 % in der ersten Mischreihe hatte herausragende thermoelektrische Eigenschaften, die anderen Proben stellten hingegen kaum eine Verbesserung gegenüber dem Bulk-Material dar. Der einzige signifikante Unterschied der 50 %-Probe ist eine inhomogene Größenverteilung und auch inhomogene Form der Domänen im Pressling (*Abbildung 5.2.6*). Dadurch wird die Streuung der Phononen unterschiedlicher Wellenlängen möglich und das führt zu einer starken Verringerung der Phononenleitfähigkeit (*Abbildung 5.3.4*). In Verbindung mit der geringen Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit führt es zu einer Erhöhung des zT -Wertes. Die Proben mit kleinen Anteilen des nanostrukturierten Pulvers und auch die 100 %-Nano-Probe sind aus sehr großen kristallinen Bereichen aufgebaut. Neben den hochkristallinen Netzwerken liegen kleine Partikel mit einer homogenen Größenverteilung und verringern erst bei der Probe mit 100 %-Nanopulver das κ_{lat} , reduzieren hier aber auch die elektrische Leitfähigkeit. In der zweiten Mischreihe sind es auch die Proben mit einem Anteil von 50 % und 25 % des Nanopulvers, die kleinere Gitterwärmeleitfähigkeiten aufweisen und nicht die Proben mit einem höheren Anteil (75 % und 100 %). Damit konnte belegt werden, dass bessere Eigenschaften der Probe in der ersten Reihe nicht aus einer statistischen Unregelmäßigkeit bei dem Prozess des Sinterns oder aus einem Fehler beim Mischen der Pulver resultierten.

Eine mögliche Erklärung der Ursache der Entstehung der gewünschten Struktur ist die Begünstigung der Bedingungen des Sinterprozesses durch die richtige Konzentration des vermahlenden Pulvers. Bereits durch den Druck vor dem Heizprozess könnte die Probe mit einer breiten Verteilung der Partikelgrößen besser verdichtet und deswegen für den Sinterprozess elektrisch leitender werden. Liegt die Bulk-Phase in einem zu geringen Anteil vor, könnten wegen des Grenzflächenwiderstandes punktuell hohe Temperaturen entstehen, was zu der Verschmelzung der Partikel führen würde. Bei zu kleinen Anteilen des nanovermahlenden Pulvers läuft das Sintern wahrscheinlich analog zum reinen Bulk, wobei kleine Anteile der Nanopartikeln das Verhalten des Netzwerkes nur unzureichend beeinflussen.

6. FAZIT UND AUSBLICK

6.1. NEUE SYNTHESMETHODE UND INDIUM-GEFÜLLTE SKUTTERUDITE

Es wurde eine zweistufige Synthese entwickelt, um Skutterudit-Phasen in hoher Reinheit und Homogenität zu synthetisieren. Im Vergleich zu der in der Literatur verwendeten Synthese, die über das Aufschmelzen und anschließendes langes Tempern erfolgt, verläuft bei dem entwickelten zweistufigen Verfahren die Bildung des Kieftits getrennt von der topotaktischen Insertion mit den Füllatomen. Dies ermöglicht nicht nur Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Reaktionszeiten, sondern unterdrückt auch die Bildung unerwünschter Nebenphasen.

Das Verfahren wurde verwendet, um Indium-gefüllte Skutterudite $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ mit einer nominellen Konzentration der Füllatome $x = 0,12; 0,15; 0,18$ und $0,20$ zu synthetisieren. Die Struktur- und Mikrostrukturanalyse der erhaltenen Pulver und der gesinterten Presslinge mit Hilfe von SEM / EDX, PXRD und ^{121}Sb -Mößbauer-Spektrometrie zeigten ein homogenes einphasiges Skutterudit-Material. Eine sehr gute Probenhomogenität konnte durch eine enge Verteilung der Messwerte des Seebeck-Koeffizienten bei den Messungen mit der Potential-Seebeck-Mikrosonde an den Oberflächen der Presslinge veranschaulicht werden. Das Sintern und der Temperaturwechsel während der thermoelektrischen Charakterisierung hatten keinen signifikanten Einfluss auf die erhaltene Mikrostruktur und die Phasenzusammensetzung. SEM-/EDX-Untersuchungen, ^{121}Sb -Mößbauer-Spektroskopie und die Standard-Röntgenbeugung mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung konnten keine Fremdphasen zeigen, dafür aber die Verfeinerung der hochauflösenden Synchrotron-Daten von 11-BM (APS) des Argonne National Laboratory. Geringe Volumenanteile an InSb (ca. 0,1 %) konnten durch Rietveld-Verfeinerungen der Synchrotron-Daten in den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ nachgewiesen werden. Es konnte ein linearer Trend zwischen dem Grad der Füllung und den Gitterkonstanten festgestellt werden. Eine genaue Bestimmung der Gitterkonstanten kann somit verwendet werden, um den tatsächlichen Füllgrad in Skutteruditen zu berechnen, wenn die Qualität der Beugungsdaten für eine Verfeinerung der Besetzung der $2a$ -Position ungenügend ist.

Aufgrund der hohen Qualität der erhaltenen Materialien konnte der Einfluss des tatsächlichen Füllgrads auf die Transporteigenschaften ohne signifikante Störungen

durch Nebenphasen ermittelt werden. Mit der zunehmenden Füllung verbesserten sich die elektrische Leitfähigkeit und der thermische Widerstand. Dies führte zu einem zT -Wert nahe eins bei 420 °C für die Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Diese Verbesserung ist auf das Einfügen von Indium in die Struktur des Kieftits und die daraus erzeugte zusätzliche Streuung der Phononen zurückzuführen. Die Berechnung der Gitterbeiträge zur Wärmeleitfähigkeiten zeigt einen klaren Trend der Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit mit der Zunahme des wahren In-Gehaltes. Die elektrische Leitfähigkeit verbesserte sich und der Seebeck-Koeffizient verringerte sich aufgrund des Elektronendonator-Charakters des Füllatoms. Die Anwesenheit von geringen Mengen der InSb-Nebenphase hatte keinen direkten Einfluss auf die Transporteigenschaften. Allerdings war der tatsächliche Grad der Füllung eine unmittelbare Folge der Bildung von InSb und hatte wiederum einen dramatischen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften. Bei der Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ führte die Anwesenheit von ca. 0,1 % InSb zu einer Reduktion des Füllgrades um 18 % auf den Wert $x = 0,144$ und zur damit verbundenen Verringerung der thermoelektrischen Effizienz. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit um die Kenntnis des tatsächlichen Füllgrades der Verbindungen dieser Klasse.

Eine Untersuchung der Langzeitstabilität zeigte eine leichte Abnahme der Gitterparameter verbunden mit der Änderung der elektronischen Transporteigenschaften der Proben mit zunehmender Anzahl von thermischen Behandlungen. Es könnte zwar ein Hinweis auf eine Zersetzung bei Temperaturen über 480 °C sein, die die zukünftigen Hochtemperatur-Anwendungen beschränken könnte, diese Veränderungen sind jedoch sehr klein. Es wurde außerdem keine weitere Änderung in der Struktur oder Mikrostruktur gefunden, die eine Auswirkung der thermischen Behandlungen erklären würde. Es sind Temperaturbehandlungen über längere Zeiten notwendig, um die zugrunde liegende Prozesse zu verstehen.

6.2. BARIUM-UND NATRIUM-GEFÜLLTE SKUTTERUDITE

Es wurden Barium-gefüllte Skutterudite $Ba_xCo_4Sb_{12}$ synthetisiert. Die Struktur- und Mikrostrukturanalyse der erhaltenen Pulver mit Hilfe der Röntgenbeugung zeigten kleine Mengen von Verunreinigungen ($CoSb_2$ - und $CoSb$ -Nebenphasen) im Bereich $< 2,5 \%$. Die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $Ba_{0,35}Co_4Sb_{12}$ und $Ba_{0,55}Co_4Sb_{12}$ wurden mittels SPS in Scheiben gepresst und einer thermoelektrischen Charakterisierung unterzogen. Aus den Gitterkonstanten berechnete Füllgrade dieser Proben vor dem Sintern entsprachen den Füllgraden $x = 0,33$ und $x = 0,52$. Die beiden Skutterudit-Verbindungen lagen jeweils zweiphasig vor. Die Temperaturbehandlung während des Sinterprozesses und der thermoelektrischen Charakterisierung hatte einen starken Einfluss auf die Phasenzusammensetzung der $Ba_{0,52}Co_4Sb_{12}$ -Probe, deren Füllgrad nach der Pulversynthese über dem maximaler stabilen Wert von $x = 0,44$ lag. Aus diesem Grund fand während der Messung der elektrischen Leitfähigkeit eine Zersetzung statt. Die elektrische Leitfähigkeit sank während der ersten Temperaturbehandlung von einem hohen Wert über 2700 S/cm auf einen Wert nahe 1000 S/cm , der sich dann beim Abkühlen und dem zweiten Heizen nicht mehr änderte. Anschließend konnte durch die Verkleinerung der Gitterkonstante eine Verringerung des Füllgrads von $x = 0,52$ auf $x \approx 0,46$ nach der thermoelektrischen Charakterisierung beobachtet werden. Während der Temperaturbehandlung fand auch bei $Ba_{0,35}Co_4Sb_{12}$ eine Einstellung des Gleichgewichtes statt. Durch die Strukturanalyse konnte eine kleine Erhöhung des Füllgrades auf den Wert nahe der eingewogenen Zusammensetzung beobachtet werden. Das bedeutet, dass nach dieser Synthesemethode hergestellte Pulver in Bezug auf ihren Füllgrad metastabil sind, in der SPS erfolgt die Vervollständigung der Reaktion. Die Werte der thermischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten beider Proben ähnelten den Werten aus der Literatur. Die elektrischen Leitfähigkeiten beider Verbindungen waren im Vergleich zu der Literatur sehr niedrig, woraus sich kleine zT -Werte resultieren.

Darüber hinaus wurde eine Natrium-gefüllte Skutterudit-Probe mit der eingewogenen Zusammensetzung $Na_{0,50}Co_4Sb_{12}$ und eine doppelt gefüllte Probe mit einer nominellen Zusammensetzung $In_{0,15}Na_{0,45}Co_4Sb_{12}$ hergestellt, gesintert und thermoelektrisch charakterisiert. Der mittlere Zusammensetzung von $Na_{0,23}Co_4Sb_{12}$ wurde ermittelt. Die Na-gefüllte Skutterudit-Probe zeigte sowohl eine niedrige elektrische Leitfähigkeit, wie auch einen niedrigen Seebeck-Koeffizienten. Zusammen mit der geringen Reduktion der

thermischen Leitfähigkeit führt es zu zT -Werten nahe 0,1 im betrachteten Temperaturbereich. Die Berechnung des Füllgrades aus der Gitterkonstante der Probe nach der thermoelektrischen Charakterisierung ergab einen Füllgrad nahe null, was die Ähnlichkeit der thermoelektrischen Eigenschaften zu denen des ungefüllten Kieftits erklärt.

Gleiche Reaktionsbedingungen wurden zur Synthese des mit gleichzeitig Indium und Natrium gefüllten Skutterudites verwendet. Die Skutterudit-Probe mit zwei Füllatomen erreicht hohe zT -Werte, die allerdings nicht an die Werte der Probe mit maximalem Indium-Füllgrad reichten. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung nicht der vermuteten $\text{In}_{0,148}\text{Na}_{0,124}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ entsprach. Die Analyse der Leitfähigkeiten deutete auf eine Verdrängung des Indiums durch Natriumionen hin. Das Diffraktogramm des Produktes zeigte nur eine Phase des Skutterudits, die dem hoch kristallinen Bereich bei der SEM-Untersuchung entsprach und ein starkes Na-Signal im EDX aufwies. Es wird davon ausgegangen, dass ein Teil des Indiums durch Natrium an der $2a$ -Position im Gitter ersetzt worden ist.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Barium- und Natrium-gefüllten Verbindungen sind nicht herausragend, jedoch konnte die Möglichkeit des topotaktischen Füllens für unterschiedliche Atomsorten und auch für mehrfach gefüllte Skutterudite demonstriert werden. Das Füllen der Skutterudite mit Barium oder Natrium nach der vorgestellten Synthesemethode führt wegen der hohen Reaktivität und schlechter Vermischung der Edukte zur Bildung der Randphasen. Dies kann jedoch in der Zukunft mit einer Synthese, die von den Antimoniden dieser Elemente ausgeht, umgangen werden.

6.3. NANOSTRUKTURIERTE SKUTTERUDITE

Die in dieser Arbeit vorgestellte Synthese wurde genutzt, um Indium-gefüllte Skutterudite mit einer nominellen Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ herzustellen und diese zu phasenreinen Nanopartikeln in einer Planetenkugelmühle zu vermahlen. Das Nanopulver bestand hauptsächlich aus Teilchen mit Kristallitgrößen im Bereich von 20 nm und 100 nm. Die Größe der Partikel und ihre Verteilung wurden durch Pulver-Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie ermittelt. Zwei Reihen mit verschiedenen Anteilen des synthetisierten Bulk- und Nanopulvers wurden gesintert und anschließend sowohl einer strukturellen, als auch einer thermoelektrischen Charakterisierung unterzogen, um die optimale Konzentration der Korngrenzen zu finden.

Die Anteile des nanostrukturierten Pulvers in den Proben der ersten Reihe betragen jeweils pro Pressling 2 %, 5 %, 10 %, 50 % und 100 %. Die Ergebnisse wurden untereinander und mit der Bulk-Probe der gleichen Zusammensetzung verglichen. Der Unterschied zwischen den Proben mit den Anteilen von 0 %, 2 % und 10 % des Nanopulvers war nicht signifikant. Alle gemessenen Proben wiesen eine elektrische Leitfähigkeit von $> 400 \text{ S/cm}$ über den gesamten Temperaturbereich auf. Die elektrische Leitfähigkeit in der gesamten Reihe sank wie erwartet mit dem Grad der Nanostrukturierung. Es konnte auch ein Anstieg des Seebeck-Koeffizienten mit dem Anteil des nanostrukturierten Pulvers festgestellt werden. Die Nanostrukturierung führte zu einer drastischen Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. Jedoch sank die Wärmeleitfähigkeit nicht wie erwartet mit zunehmendem Anteil an Nanopulver. Die kleinste thermische Leitfähigkeit von $1,5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ und den höchsten zT_{max} -Wert von 1,4 besaß die Probe mit gleichen Anteilen von Bulk und Nanopulver. SEM-Untersuchungen zeigten neben der Zunahme der Kristallinität, eine weitere Besonderheit in der Probe mit einem Nanopulver-Anteil von 50 %. Während die anderen Presslinge zum größten Teil aus großen homogenen, stark kristallinen Bereichen und einer kleineren Menge von Nanopartikeln an deren Korngrenzen bestanden, wies die Probe mit 50 % Nanopulver eine inhomogene Größenverteilung und unregelmäßige Form der Domänen auf.

Die Anteile des nanostrukturierten Pulvers in den Proben der zweiten Reihe betragen jeweils pro Pressling 25 %, 50 %, 75 % und 100 %. Alle gemessenen Proben wiesen eine wesentlich niedrigere elektrische Leitfähigkeit von $< 400 \text{ S/cm}$ über den gesamten Temperaturbereich auf. Die Proben der Reihe hatten Seebeck-Koeffizienten mit einem

für stark dotierte Halbleiter untypischen Verlauf, die mit denen einer stark oxidierten Probe übereinstimmen. Die Oxidation des ursprünglichen Pulvers wurde durch die Charakterisierung von zwei weiteren Proben untermauert. Eine Kontamination der Glovebox mit Sauerstoff oder eine Alterung des Pulvers nach einer langen Lagerung bei einer nicht idealen Atmosphäre sind die wahrscheinlichen Gründe für die Verunreinigung. Die thermischen Leitfähigkeiten der Proben mit verschiedenen Anteilen des Nanopulvers zeigten eine Verbesserung der Eigenschaften mit der Verringerung des Anteils des nanostrukturierten Pulvers. Die Wärmeleitfähigkeit des Gitters κ_{lat} ist bei der Probe mit 25 % am geringsten, gefolgt von der Gitterwärmeleitfähigkeit der 50 % Probe. Die SEM-Untersuchungen der Bruchstücke zeigten Nanopartikel mit Durchmessern kleiner als 100 nm. Die Mischungen mit 25 % und 50 % Nanopulver waren stärker polykristallin als Mischungen mit 75 % oder 100 %. Eine weitere strukturelle Untersuchung ist durch die Oxidation der zweiten Reihe und damit eine gestörte Vergleichbarkeit der Proben an dieser Stelle nicht sinnvoll.

Für das Erzielen hoher zT -Werte und die Feststellung der genauen Ursache des Phänomens ist hier eine weitere Mischreihe aus dem frisch hergestellten Skutterudit mit den Nanopulverkonzentrationen im Bereich von 20 bis 50 % nötig.

7. ERGÄNZENDE INFORMATIONEN

7.1. TABELLEN

Tabelle 7.1: Liste der Gitterkonstanten von CoSb_3 und der zugehörigen Literaturquellen.

<u>Quelle</u>	<u>Verfeinerte Gitterkonstante a [Å]</u>
Transportreaktion mit Iod als Transportagent Schmidt, T.; Kliche, G.; Lutz, H. <i>Acta Cryst Sect. C</i> 1987 , C43, 1678–1679	9,0775
Transportreaktion mit Chlor als Transportagent Schmidt, T.; Kliche, G.; Lutz, H. <i>Acta Cryst Sect. C</i> 1987 , C43, 1678–1679	9,0385
Unsere Synthesemethode: 12 Stunden Reaktion plus 12 Stunden Aufreinigung	9,03167
12 Stunden Reaktion dann 5 mal Mörsern und 12 Stunden Aufreinigung	9,03216
Klassische Melt-Quench-Tempering Synthese: Aufschmelzen bei 1100°C dann Tempern bei 600°C	9,03753
Nach der 12-stündigen Entfernung von Sb-Überschuß nach der Schmelzkugel-Synthese	9,03279
Caillat, T.; Borshchevsky, A.; Fleurial, J.-P. <i>J. Appl. Phys.</i> 1996 , 80, 4442	9,0345
Kawaharada, Y.; Kurosaki, K.; Uno, M.; Yamanaka, S. <i>J. Alloys Compd.</i> 2001 , 315, 193–197.	9,026

Tabelle 7.2: Eine Auswahl der verfeinerten Parameter der Produkte bei der Optimierung der Reaktionszeit bei $T = 700\text{ °C}$.

Reaktionszeit	a [Å]	InSb [vol%]	Bemerkungen zu der Beschaffenheit des Reaktionsproduktes
1 Stunde Reaktion	9,04212	5,6	sehr harter Klumpen
3 Stunden Reaktion	9,04517	5,8	sehr harter Klumpen
5 Stunden Reaktion	9,04561	5,8	sehr harter Klumpen
7 Stunden Reaktion	9,04060	6,0	sehr harter Klumpen
10 Stunden Reaktion	9,03848	7,8	brüchiges Gebilde
10 St. Reaktion plus 2 St. Aufreinigung	9,03343	0	lockeres Pulver
10 St. Reaktion plus 3 St. Aufreinigung	9,03318	0	lockeres Pulver
10 St. Reaktion plus 3 St. Aufreinigung, danach 12 Stunden mit Indium	9,04451	0	lockeres Pulver

Tabelle 7.3: Eine Auswahl der verfeinerten Parameter der Umsetzungsprodukte mit Indium bei unterschiedlichen Temperaturen.

Reaktionstemperatur	InSb [vol%]	a [Å]	Weitere Nebenphase
Vor dem Füllen	0.0	9,03772	keine
200	1.0	9,04255	keine
250	1.2	9,03984	0.2% CoSb
350	1.3	9,03794	unbekannt
500	1.1	9,04116	keine
600	0.7	9,02984	keine
700	0.0	9,04736	keine
800	0.5	9,05194	keine

Tabelle 7.4: Aus den Synchrotronmessungen am 11-BM verfeinerte gewichtete Abweichungen (R_{wp}), Güte der Anpassung (GOF), Gitterparameter a , y und z Koordinaten von Sb und der Anteil (vol%) der InSb-Nebenphase aller untersuchten In-gefüllten Skutterudite.

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der verfeinerten Daten an.

Probe	R_{wp} [%]	GOF	a [Å]	y. (Sb)	z. (Sb)	InSb [vol%]
In _{0.12} Co ₄ Sb ₁₂	0.05896	1.104	9.04615(0)	0.15798(2)	0.33525(2)	0
In _{0.15} Co ₄ Sb ₁₂	0.09063	1.373	9.04756(0)	0.15836(5)	0.3353(5)	0
In _{0.18} Co ₄ Sb ₁₂	0.06574	1.052	9.05078(0)	0.15788(3)	0.3351(3)	0.087(18)
In _{0.20} Co ₄ Sb ₁₂	0.06627	1.066	9.04958(0)	0.15779(3)	0.33498(3)	0.116(20)

Tabelle 7.5: Aus den Synchrotronmessungen am 11-BM verfeinerte Besetzung (Occ) und der thermische Ausdehnungsparameter (B_{iso}) von In, Co und Sb aller untersuchten In-gefüllten Skutterudite.

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der verfeinerten Daten an.

Probe	Occ In	Occ Co	Occ Sb	B_{iso} In [Å ²]	B_{iso} Co [Å ²]	B_{iso} Sb [Å ²]
In _{0.12} Co ₄ Sb ₁₂	0.113(2)	1.000(1)	1.000(1)	1.83(13)	0.28(7)	0.482(2)
In _{0.15} Co ₄ Sb ₁₂	0.111(3)	1.003(3)	0.985(3)	1.78(26)	0.28(1)	0.470(5)
In _{0.18} Co ₄ Sb ₁₂	0.160(2)	1.009(2)	1.000(1)	3.00(13)	0.37(8)	0.463(3)
In _{0.20} Co ₄ Sb ₁₂	0.144(2)	1.005(1)	1.000(1)	1.63(12)	0.28(8)	0.442(3)

Tabelle 7.6: Aus den Synchrotronmessungen am 11-BM verfeinerte gewichtete Abweichungen (R_{wp}), Güte der Anpassung (GOF), Gitterparameter a , sowie die y und z Koordinaten von Sb der In_{0.12}Co₄Sb₁₂-Probe nach der unterschiedlichen Anzahl der thermischen Behandlungen.

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der verfeinerten Daten an.

Probe	R_{wp} [%]	GOF	a [Å]	y. von Sb	z. von Sb
In _{0.12} Co ₄ Sb ₁₂ -Pulver	0.05896	1.017	9.04603(0)	0.15801(2)	0.33529(2)
In _{0.12} Co ₄ Sb ₁₂ nach dem Sintern	0.05571	1.034	9.04606(0)	0.15796(2)	0.33517(2)
In _{0.12} Co ₄ Sb ₁₂ nach dem 1. Zyklus	0.06111	1.097	9.04572(0)	0.15823(3)	0.33545(3)
In _{0.12} Co ₄ Sb ₁₂ nach dem 2. Zyklus	0.05801	1.064	9.04557(0)	0.15772(2)	0.33548(3)
In _{0.12} Co ₄ Sb ₁₂ nach dem 3. Zyklus	0.06380	1.005	9.04550(0)	0.15809(3)	0.33546(3)

Tabelle 7.7: Aus den Synchrotronmessungen am 11-BM verfeinerte Besetzungen (Occ) und die thermische Ausdehnungsparameter (B_{iso}) von In, Co und Sb der $In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ -Probe nach der unterschiedlichen Anzahl der thermischen Behandlungen.

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der verfeinerten Daten an.

Probe	Occ In	Occ Co	Occ Sb	B_{iso} In [\AA^2]	B_{iso} Co [\AA^2]	B_{iso} Sb [\AA^2]
$In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ -Pulver	0.1130(15)	1.0000(12)	1.0000(12)	1.82872(13121)	0.28426(650)	0.48163(226)
$In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ nach dem Sintern	0.1103(14)	1.0000(12)	1.0000(11)	1.77984(11965)	0.33794(662)	0.47870(223)
$In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ nach dem 1. Zyklus	0.1130(18)	1.0000(14)	1.0000(14)	2.20400(17454)	0.35588(816)	0.47685(273)
$In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ nach dem 2. Zyklus	0.1134(16)	1.0000(12)	1.0000(12)	2.97778(18221)	0.33687(722)	0.47364(243)
$In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ nach dem 2. Zyklus	0.1005(18)	1.0000(14)	1.0000(14)	1.98971(19981)	0.34892(816)	0.44562(269)

Tabelle 7.8: Nomineller Füllgrad, aus den PXRD-Messungen verfeinerte Besetzungen (Occ Ba), Volumenanteile der $Ba_xCo_4Sb_{12}$ -Phasen, Gitterkonstanten und berechneter Ba-Gehalt aller hergestellten $Ba_xCo_4Sb_{12}$ -Proben

	Nomineller Ba-Gehalt	Occ Ba	$Ba_xCo_4Sb_{12}$ [vol%]	a [\AA]	Aus den Gitterkonstanten berechneter Ba-Füllgrad
1.Phase		0,00	0,519	9,0380	0,00
2.Phase		0,33	0,462	9,0932	0,37
Durchschnittswert der ersten Probe	0,25	0,15		9,0640	0,17
1.Phase		0,00	0,251	9,0422	0,01
2.Phase		0,39	0,738	9,1024	0,44
Durchschnitt der zweiten Probe	0,35	0,29		9,0871	0,33
1.Phase		0,00	0,131	9,0393	0,00
2.Phase		0,45	0,846	9,1008	0,43
Durchschnitt der dritten Probe	0,45	0,38		9,0926	0,37
1.Phase		0,03	0,083	9,0520	0,08
2.Phase		0,52	0,917	9,1194	0,56
Durchschnitt der vierten Probe	0,55	0,48		9,1138	0,52
1.Phase		0,00	0,031	9,0490	0,06
2.Phase		0,50	0,968	9,1185	0,55
Durchschnitt der fünften Probe	0,65	0,48		9,1164	0,54

Tabelle 7.9: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des rechten markierten Bereiches des Bruchstücks des nominellen Ba_{0,35}CoSb₃-Presslings detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.7)

Element	Serie	Netto	Nicht normierter Massenanteil in Gew. %	normierter Massenanteil in Gew. %	Atomprozentanteil in At. %	Fehler des Gew. %-Anteils
C	K	926	0,87	0,89	7,65	0,23
O	K	509	0,37	0,38	2,43	0,13
Co	L	5291	6,96	7,14	12,52	1,1
Sb	L	34075	85,8	88,08	74,76	2,92
Ba	L	740	3,42	3,51	2,64	0,22
Verhältnis $\frac{Ba}{Co/4}$		0,56	1,97	1,97	0,84	
Verhältnis Sb/Co		6,440	12,331	12,3365	5,971	

Tabelle 7.10: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des linken markierten Bereiches des Bruchstücks des nominellen Ba_{0,35}CoSb₃-Presslings detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.7)

Element	Serie	Netto	Nicht normierter Massenanteil in Gew. %	normierter Massenanteil in Gew. %	Atomprozentanteil in At. %	Fehler des Gew. %-Anteils
C	K	896	1,04	1,04	8,6	0,27
O	K	1196	1,08	1,08	6,7	0,26
Co	L	3452	5,76	5,75	9,71	0,99
Sb	L	28040	89,05	89,02	72,73	3,05
Ba	L	550	3,11	3,11	2,25	0,22
Verhältnis $\frac{Ba}{Co/4}$		0,64	2,16	2,16	0,93	
Verhältnis Sb/Co		8,123	15,460	15,482	7,490	

Tabelle 7.11: Gemittelte Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung der beiden Bereiche des Bruchstücks des nominellen Ba_{0,35}CoSb₃-Presslings detektiert wurden.

(Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.7)

Element	Serie	Netto	Nicht normierter Massenanteil in Gew. %	normierter Massenanteil in Gew. %	Atomprozentanteil in At. %	Fehler des Gew. %-Anteils
C	K	911	0,955	0,965	8,125	0,25
O	K	852,5	0,725	0,73	4,565	0,195
Co	L	4371,5	6,36	6,445	11,115	1,045
Sb	L	31057,5	87,425	88,55	73,745	2,985
Ba	L	645	3,265	3,31	2,445	0,22
Verhältnis $\frac{Ba}{Co/4}$		0,59	2,05	2,05	0,88	
Verhältnis Sb/Co		7,104	13,746	13,739	6,635	

Tabelle 7.12: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des oberen markierten Bereichs des Bruchstücks des nominellen Ba_{0,55}CoSb₃-Presslings detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.10)

Element	Serie	Netto	Nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	920	0,88	0,93	8,01	0,23
O	K	742	0,56	0,59	3,81	0,16
Co	L	3276	4,66	4,88	8,59	0,82
Sb	L	32892	87,99	92,26	78,58	3
Ba	L	255	1,28	1,34	1,01	0,13
Verhältnis $\frac{Ba}{Co/4}$		0,31	1,10	1,10	0,47	
Verhältnis Sb/Co		10,040	18,882	18,906	9,148	

Tabelle 7.13: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des mittleren markierten Bereichs des Bruchstücks des nominellen Ba_{0,55}CoSb₃-Presslings detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.10)

Element	Serie	Netto	Nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	2657	1,1	1,09	8,22	0,29
O	K	3090	2,79	2,75	15,66	0,52
Co	L		5,94	5,87	9,06	1,05
Sb	L	23379	86,45	85,33	63,77	2,97
Ba	L	763	5,03	4,97	3,29	0,31
Verhältnis $\frac{Ba}{Co/4}$		0,99	3,39	3,39	1,45	
Verhältnis Sb/Co		7,566	14,554	14,537	7,039	

Tabelle 7.14: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des unteren markierten Bereichs des Bruchstücks des nominellen Ba_{0,55}CoSb₃-Presslings detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.10)

Element	Serie	Netto	Nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	921	0,97	0,96	7,35	0,25
O	K	3657	3	2,98	17,06	0,52
Co	L	3042	4,61	4,58	7,13	0,82
Sb	L	29979	86,57	86	64,8	2,96
Ba	L	1059	5,52	5,48	3,66	0,31
Verhältnis $\frac{Ba}{Co/4}$		1,39	4,79	4,79	2,05	
Verhältnis Sb/Co		9,86	18,78	18,78	9,09	

Tabelle 7.15: Gemittelte Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung der drei untersuchten markierten Bereiche des Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,55}CoSb_3$ -Presslings detektiert wurden.

(Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.10)

Element	Serie	Netto	Nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	883	0,98	0,99	7,86	0,26
O	K	2352	2,12	2,11	12,18	0,40
Co	L	3136	5,07	5,11	8,26	0,90
Sb	L	28750	87,00	87,86	69,05	2,98
Ba	L	692	3,94	3,93	2,65	0,25
Verhältnis $\frac{Ba}{Co/4}$		0,90	3,09	3,09	1,33	
Verhältnis Sb/Co		9,15	17,40	17,41	8,42	

Tabelle 7.16: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des ersten Bruchstücks des $Na_{0,23}CoSb_3$ -Presslings detektiert wurden.

(Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.14)

Element	Serie	Netto	nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	1826	1,16	1,12	8,81	0,25
O	K	2195	1,09	1,05	6,18	0,23
Al	K	285	0,2	0,19	0,67	0,04
Co	L	5747	5,31	5,13	8,21	0,84
Sb	L	54136	94,53	91,2	70,73	3,19
Na	K	1299	1,36	1,31	5,39	0,12
Verhältnis $\frac{Na}{Co/4}$		0,90	1,02	1,02	2,63	
Verhältnis Sb/Co		9,42	17,80	17,78	8,62	

Tabelle 7.17: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des zweiten Bruchstücks des $Na_{0,23}CoSb_3$ -Presslings detektiert wurden.

(Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.16)

Element	Serie	Netto	nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	961	0,82	0,83	7,28	0,21
O	K	647	0,43	0,44	2,89	0,14
Co	L	3927	4,97	5,06	9,02	0,84
Sb	L	38698	92,1	93,67	80,81	3,13
Na	K	0	0	0	0	0
Verhältnis $\frac{Na}{Co/4}$		0,00	0,00	0,00	0,00	
Verhältnis Sb/Co		9,85	18,53	18,51	8,96	

Tabelle 7.18: Gemittelte Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung der beiden Bruchstücke des $\text{Na}_{0,23}\text{CoSb}_3$ -Presslings detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildungen 7.3.14 und 7.3.16)

Element	Serie	Netto	nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	1394	0,99	0,975	8,045	0,23
O	K	466	0,315	0,315	1,78	0,09
Co	L	4837	5,14	5,095	8,615	0,84
Sb	L	46417	93,315	92,435	75,77	3,16
Na	K	650	0,68	0,655	2,695	0,06
Verhältnis Ba/(Co/4)		0,54	0,53	0,51	1,25	
Verhältnis Sb/Co		9,60	18,15	18,14	8,80	

Tabelle 7.19: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des oberen markierten Bereichs des Bruchstücks des $\text{In}_x\text{Na}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings (kleinkristalliner Bereich) detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.18)

Element	Serie	Netto	nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	841	0,83	0,84	7,29	0,22
O	K	650	0,52	0,53	3,46	0,16
Co	L	3055	4,5	4,55	8,09	0,8
Sb	L	33154	91,17	92,14	79,23	3,11
In	L	834	1,87	1,89	1,72	0,12
Na	Ke	9	0,02	0,02	0,07	0,03
Si	L	28	0,04	0,04	0,14	0,03
Verhältnis In/(Co/4)		1,09	1,66	1,66	0,85	
Verhältnis Na/(Co/4)		0,01	0,02	0,02	0,03	

Tabelle 7.20: Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des unteren markierten Bereichs des Bruchstücks des $\text{In}_x\text{Na}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings (großkristalliner Bereich) detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.18)

Element	Serie	Netto	nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	887	1,12	1,08	7,06	0,29
O	K	4040	4,18	4,02	19,7	0,71
Co	L	2698	4,81	4,62	6,15	0,88
Sb	L	25671	86,24	82,93	53,44	2,96
In	L	1513	4,1	3,94	2,7	0,21
Na	K	1355	2,41	2,32	7,91	0,2
Si	K	721	1,13	1,09	3,04	0,1
Verhältnis In/(Co/4)		1,50	0,94	0,94	1,98	
Verhältnis Na/(Co/4)		1,34	0,85	0,85	0,44	

Tabelle 7.21: Gemittelte Massenprozent- und Atomprozentanteile der Elemente, die bei der EDX-Untersuchung des Bruchstücks des $\text{In}_x\text{Na}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings detektiert wurden. (Für die SEM-Aufnahme siehe Abbildung 7.3.18)

Element	Serie	Netto	nicht normierter Massenanteil in Gew.%	normierter Massenanteil in Gew.%	Atomprozentanteil in At.%	Fehler des Gew.-%-Anteils
C	K	576	0,65	0,64	4,78	0,17
O	K	1563	1,57	1,52	7,72	0,29
Co	L	1918	3,10	3,06	4,75	0,56
Sb	L	19608	59,14	58,36	44,22	2,02
In	L	782	1,99	1,94	1,47	0,11
Na	L	455	0,81	0,78	2,66	0,08
Verhältnis In/(Co/4)		1,30	1,30	1,30	1,41	
Verhältnis Na/(Co/4)		0,68	0,44	0,44	0,24	

7.2. DIFFRAKTOGRAMME

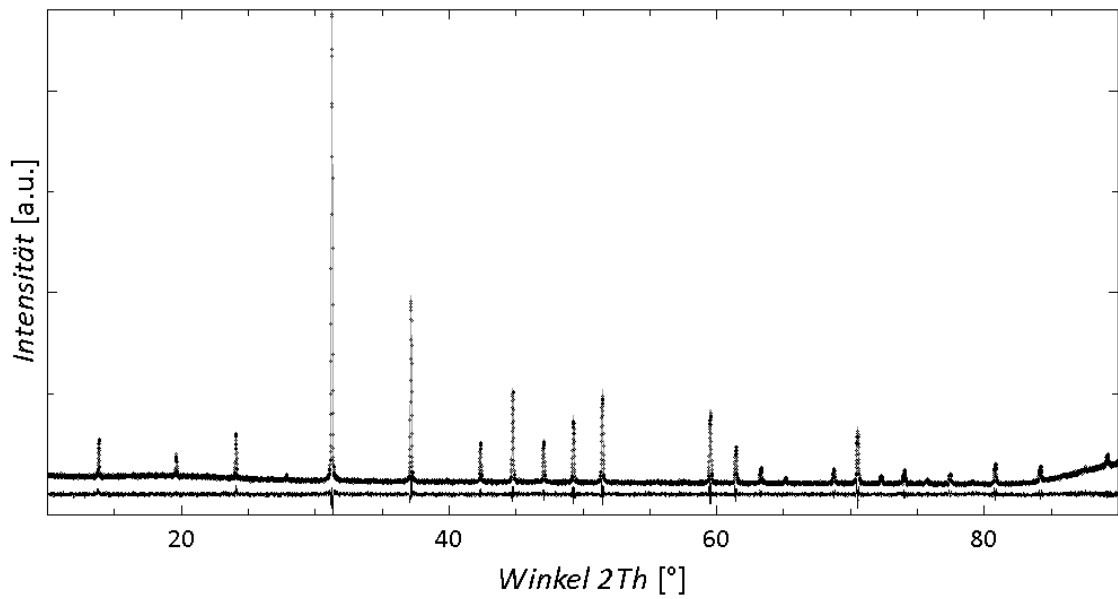


Abbildung 7.2.1: Das Diffraktogramm des $\text{In}_{0.12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-\delta}$ -Pulvers
Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt.

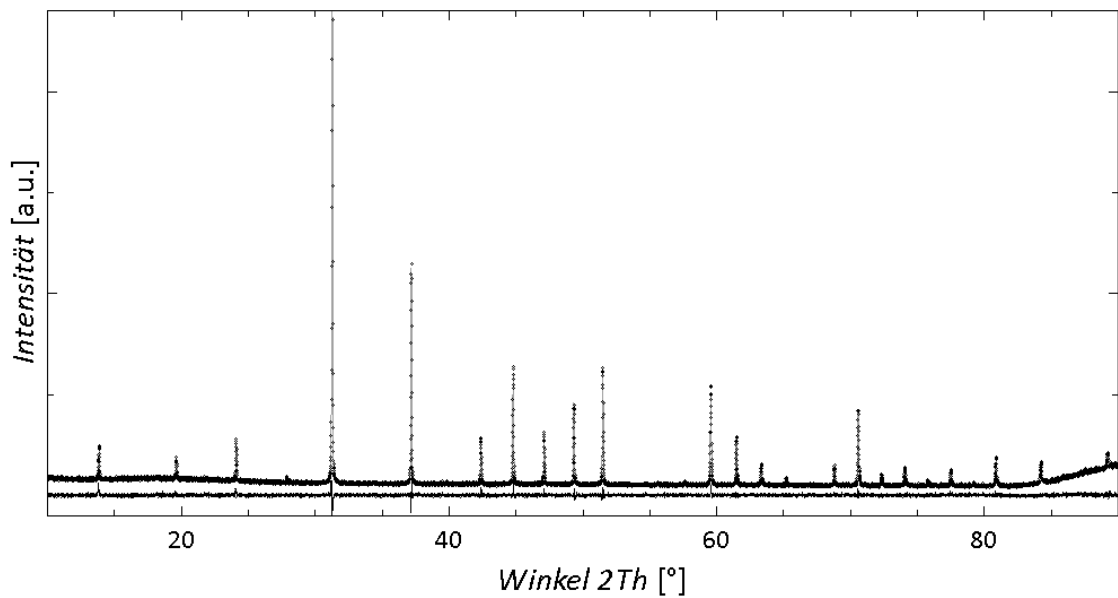


Abbildung 7.2.2: Das Diffraktogramm des $\text{In}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-\delta}$ -Pulvers.
Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt.

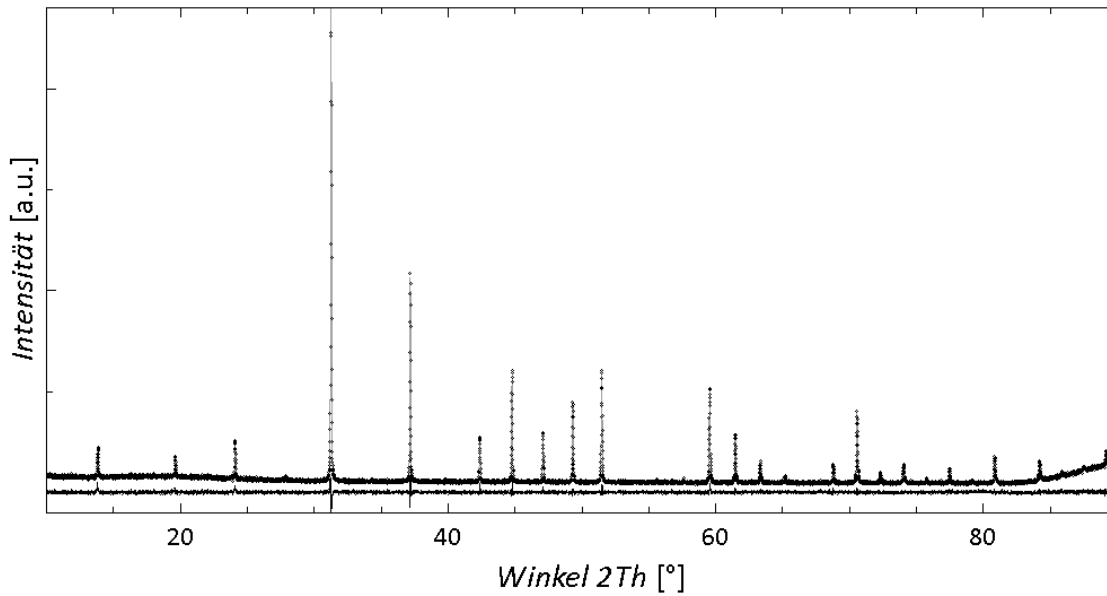


Abbildung 7.2.3: Das Diffraktogramm des $In_{0,18}Co_4Sb_{12-\delta}$ -Pulvers.
Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt.

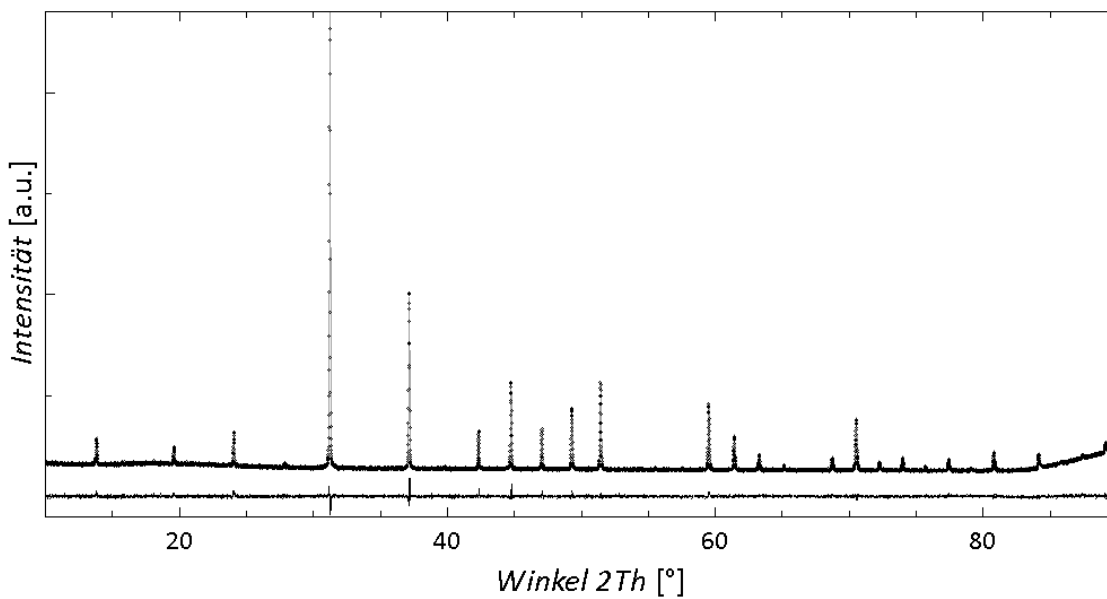


Abbildung 7.2.4: Das Diffraktogramm des $In_{0,20}Co_4Sb_{12-\delta}$ -Pulvers.
Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt.

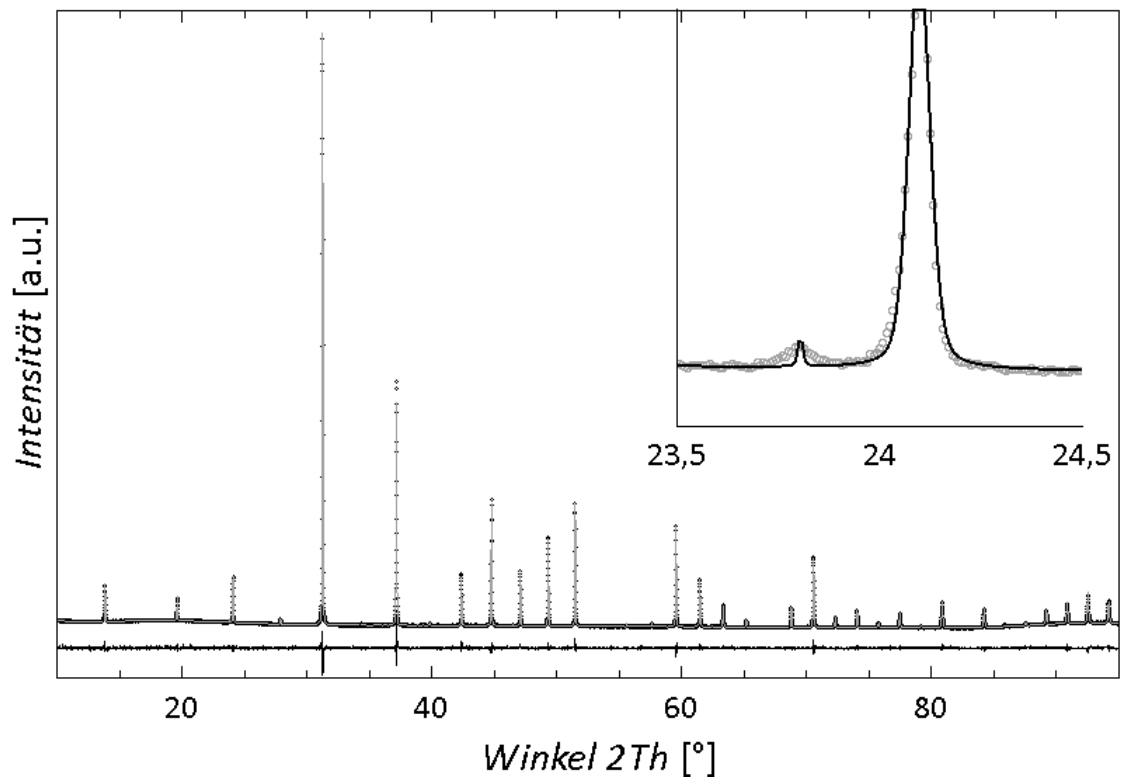


Abbildung 7.2.5: Verfeinerte PXRD-Daten der Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Die berechneten Profile sind durch eine durchgezogene und die Differenz durch untere schwarze Linien dargestellt. Die vergrößerte Fläche zeigt die Anwesenheit von ca. 0,5 % der InSb -Nebenphase (der linke Reflex). Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,16$. Die Messung erfolgte 42 Stunden mit $\text{Cu}\alpha_1$ -Strahlung am Siemens D5000.

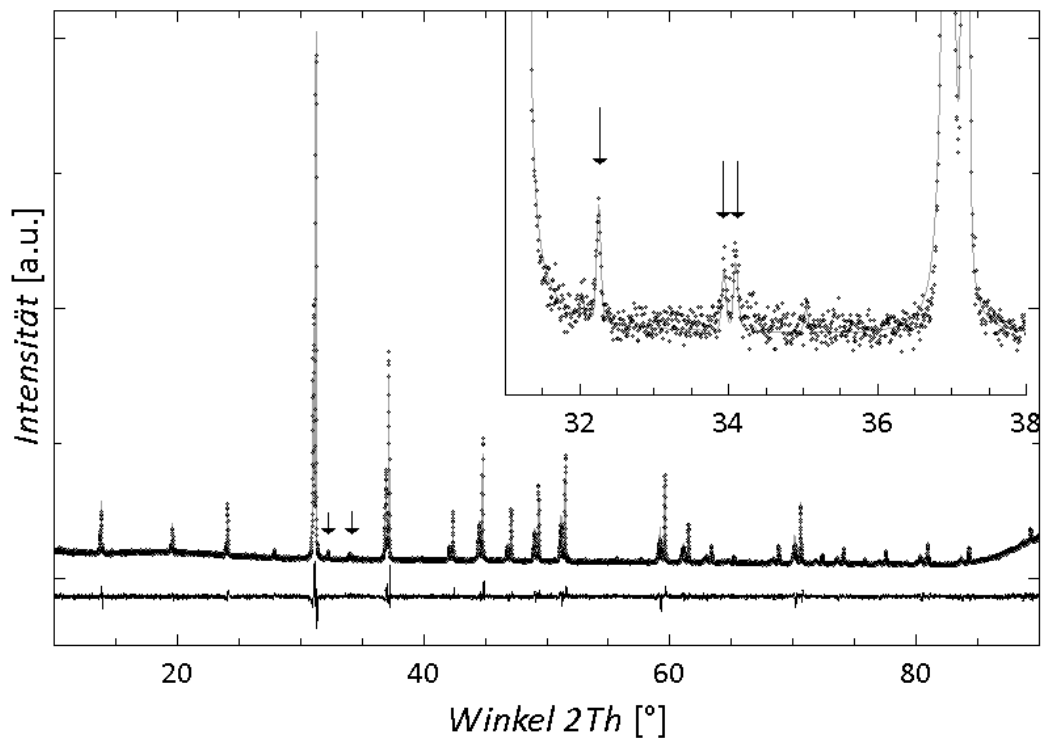


Abbildung 7.2.6: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Die Pfeile zeigen die Reflexe der CoSb_2 -Nebenphase.

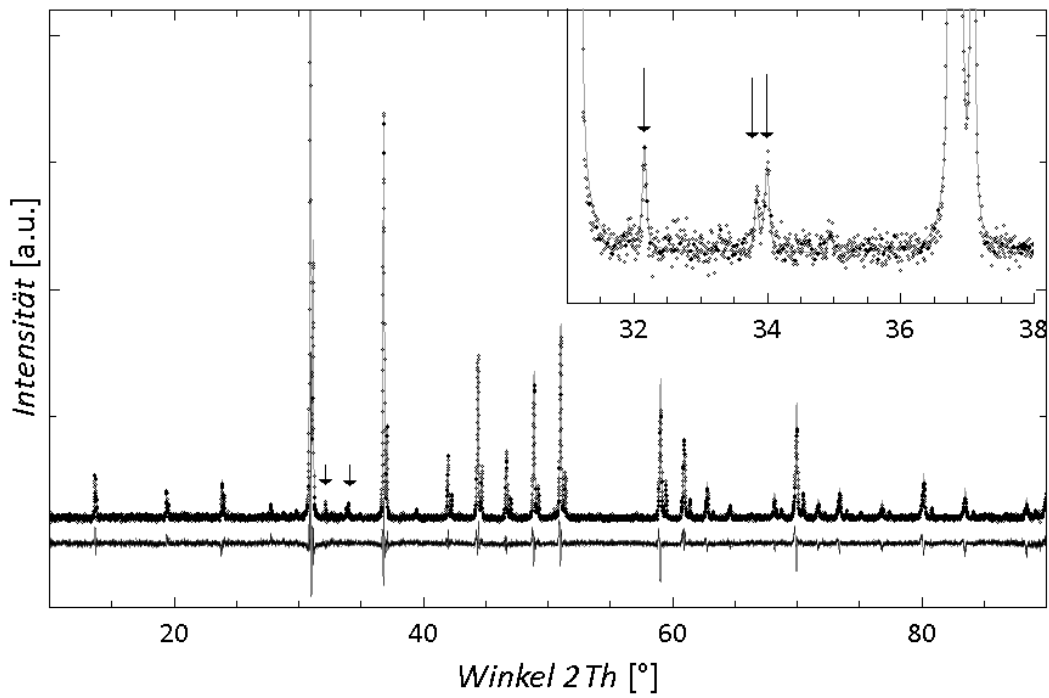


Abbildung 7.2.7: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $Ba_{0,45}Co_4Sb_{12}$. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Die Pfeile zeigen die Reflexe der $CoSb_2$ -Nebenphase.

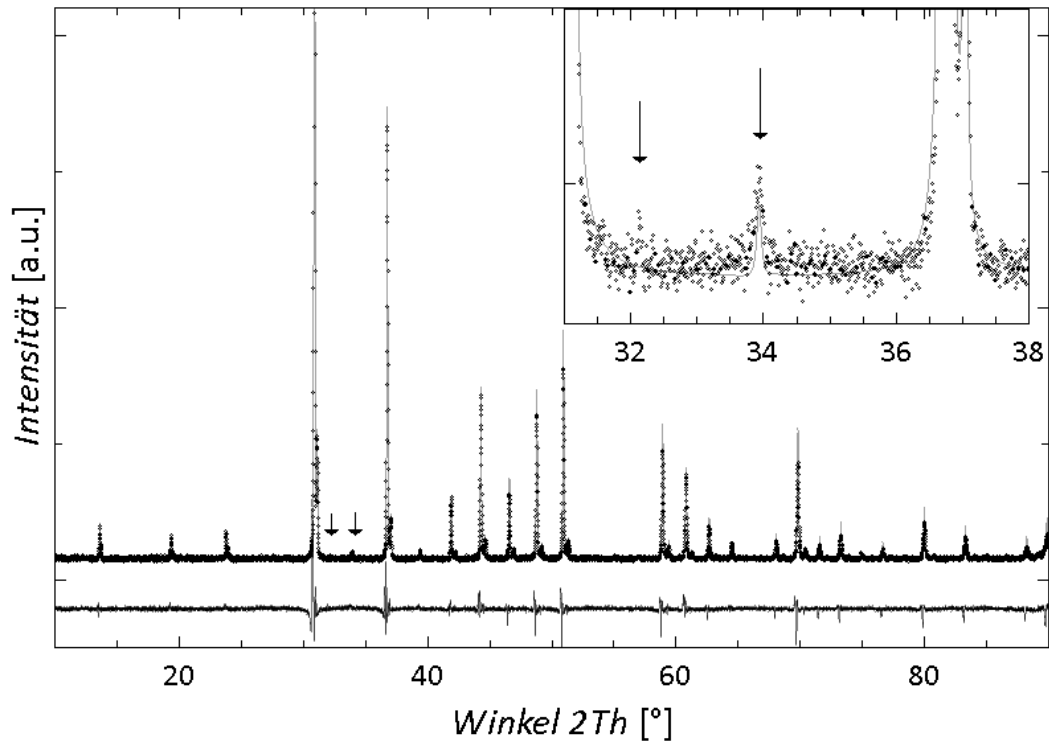


Abbildung 7.2.8: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $Ba_{0,55}Co_4Sb_{12}$. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Die Pfeile zeigen die Reflexe der $CoSb_2$ -Nebenphase.

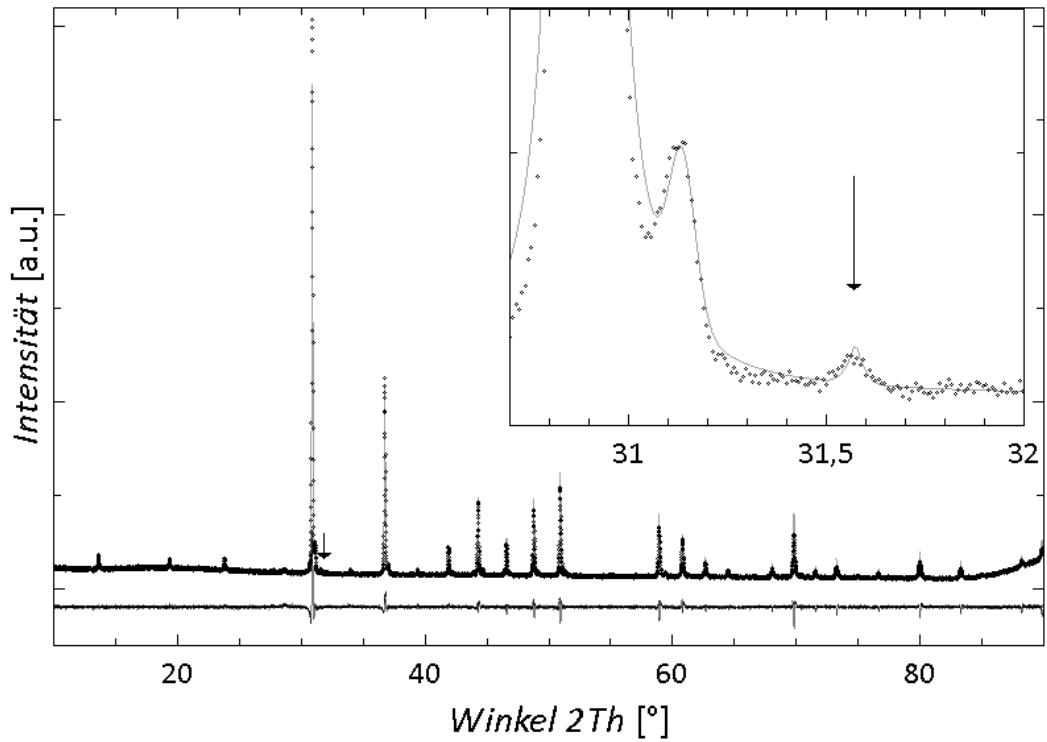


Abbildung 7.2.9: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $Ba_{0,65}Co_4Sb_{12}$. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Der Pfeil zeigt den Reflex der $CoSb$ -Nebenphase.

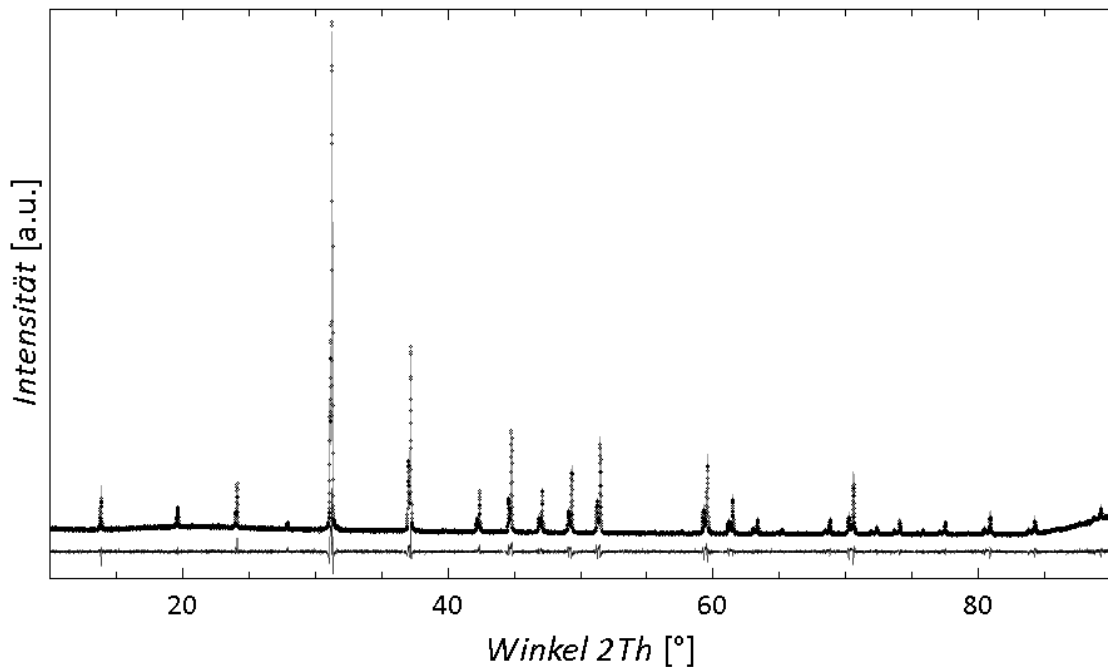


Abbildung 7.2.10: Das Diffraktogramm des Pulvers mit der nominellen Zusammensetzung $Na_{0,50}Co_4Sb_{12}$. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Es sind zwei Phasen der Skutterudite vorhanden.

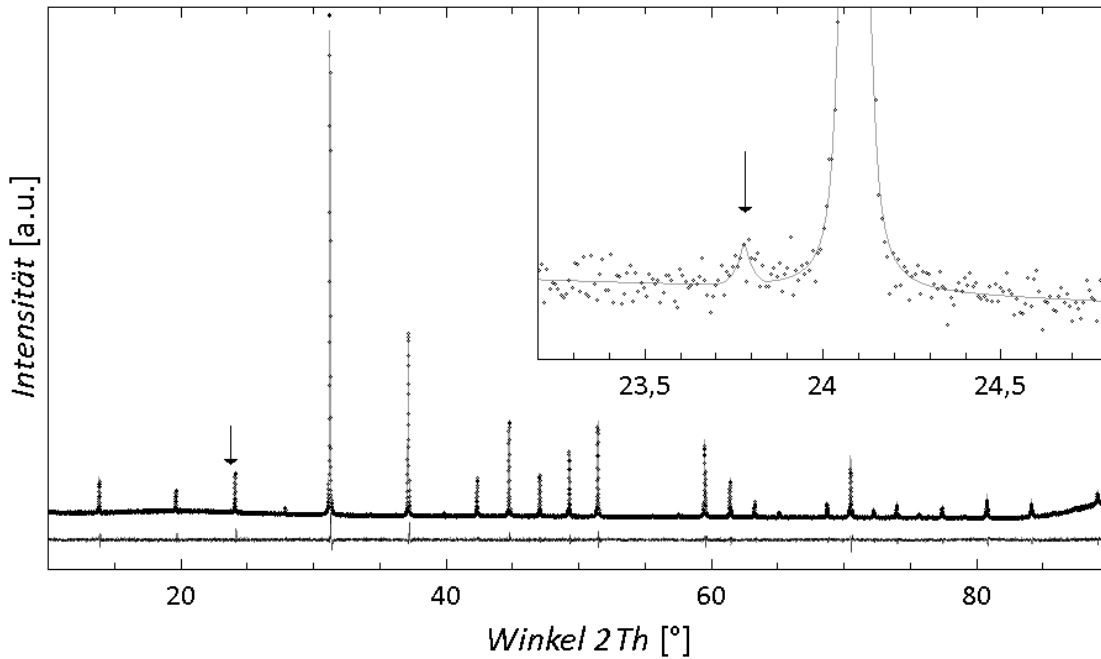


Abbildung 7.2.11: Das Diffraktogramm des nominellen $\text{In}_{0,15}\text{Na}_{0,45}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pulvers. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Der Pfeil zeigt den Reflex der InSb-Nebenphase mit einem verfeinerten Anteil von ca. 0,1 %.

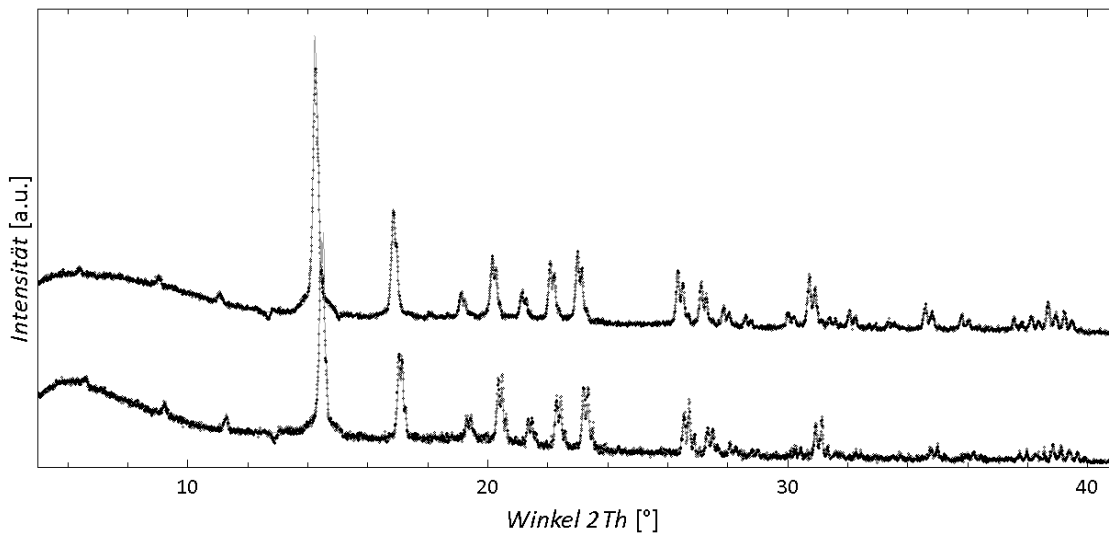


Abbildung 7.2.12: Die Diffraktogramme der thermoelektrisch charakterisierten Presslinge mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (unten) und $\text{Ba}_{0,55}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (oben). Die Diffraktogramme wurden ausnahmsweise mit D8 Advance von Bruker AXS mit Mo-Strahlung und der Messzeit von acht Stunden und der Schrittlänge $2\theta = 4 \times 10^{-3}$ aufgenommen. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie gezeigt. Die Reflexe der CoSb_x -Nebenphasen konnten aufgrund der geringen Auflösung nicht identifiziert werden. Das obere Diffraktogramm zeigt eine Phase des Skutteruditen mit der Gitterkonstante $9,10593(36)$ und das untere eine zu 78,4 % vorliegende gefüllte Phase mit $a = 9,10573(52)$ und eine zu 21,6 % vorliegende ungefüllte mit $a = 9,04478(55)$.

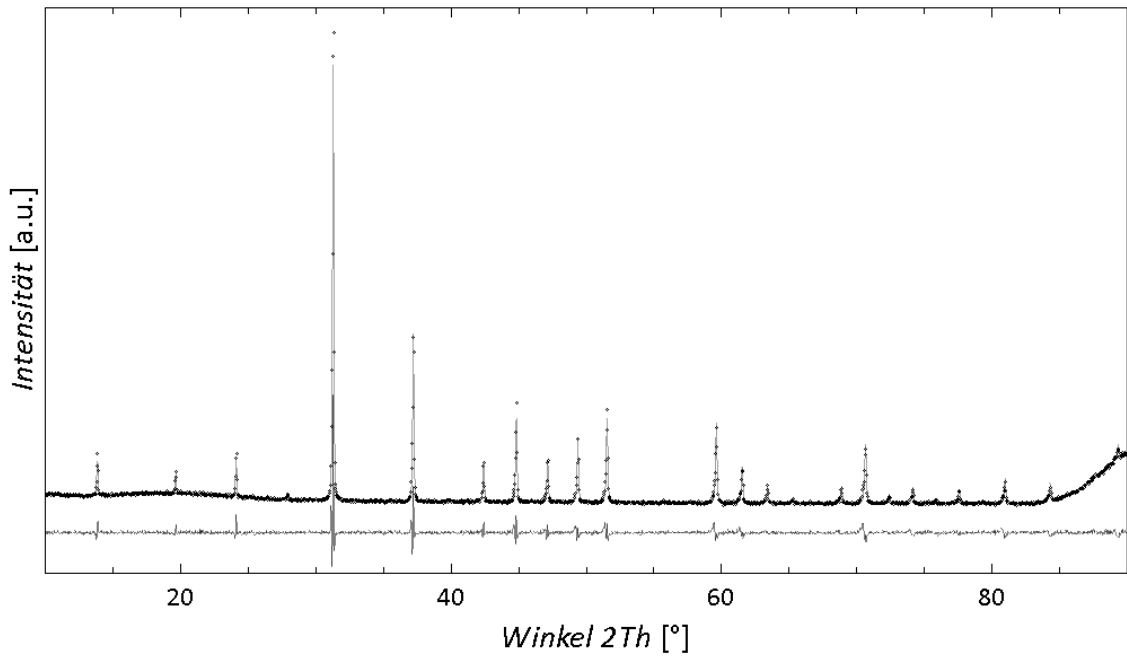


Abbildung 7.2.13: Das Diffraktogramm des $\text{Na}_{0.23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Presslings. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Es wurden keine CoSb_x oder andere Nebenphasen gefunden.

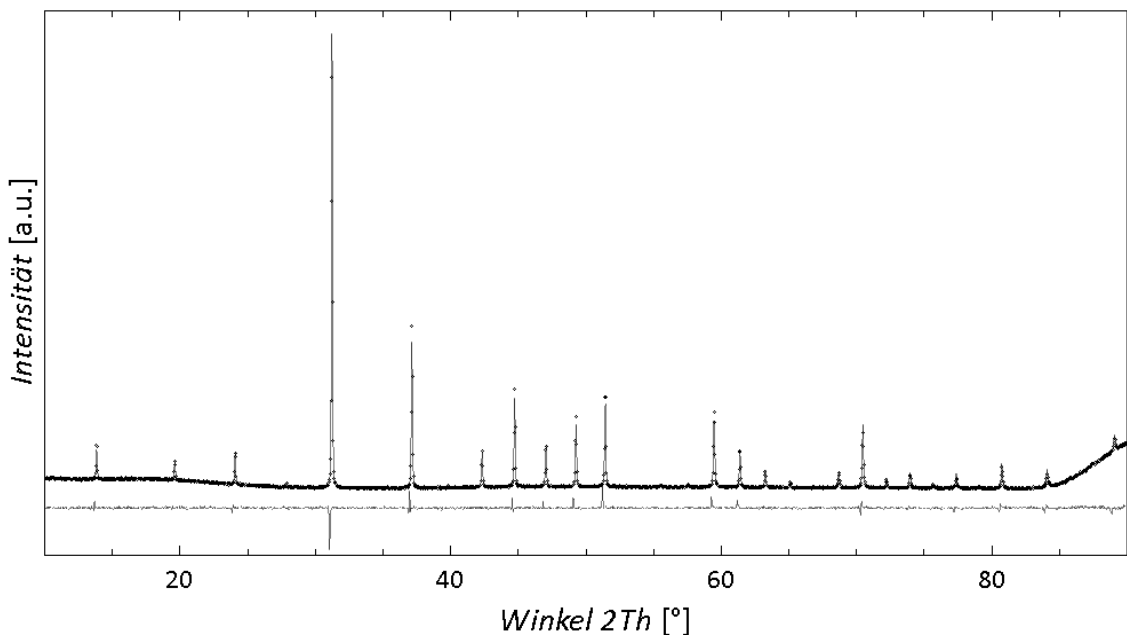


Abbildung 7.2.14: Das Diffraktogramm des $\text{In}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Presslings. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Es wurden keine CoSb_x oder andere Nebenphasen gefunden.

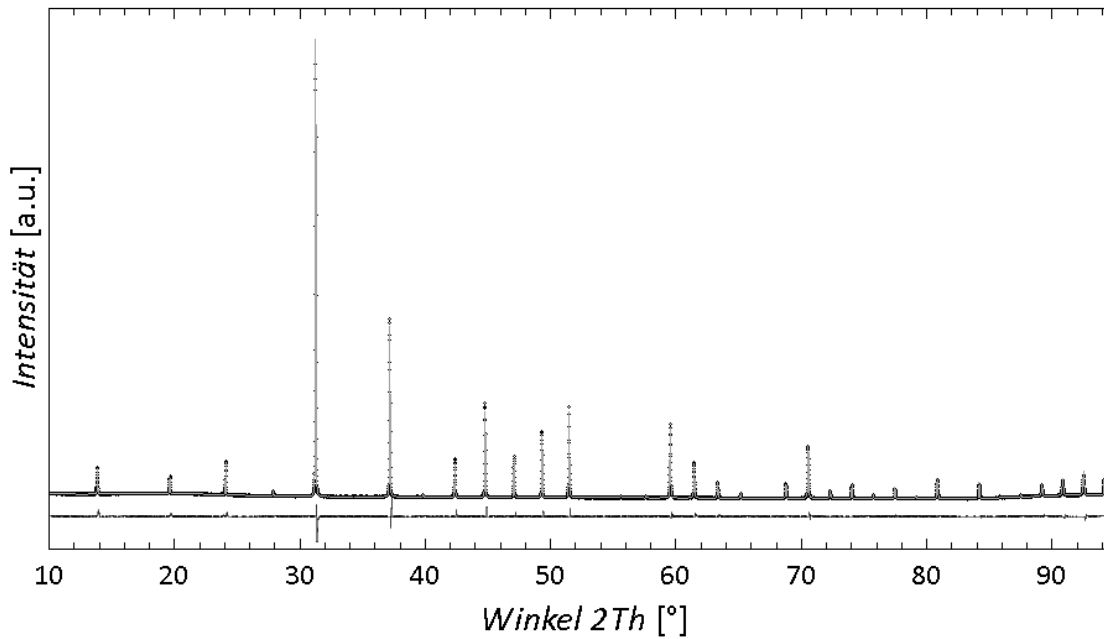


Abbildung 7.2.15: Das Diffraktogramm des $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Eduktes für die Vermahlung. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Es liegt eine Skutterudit-Phase vor. Schmale Reflexe bedeuten einen hohen Grad der Kristallinität. Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,160$.

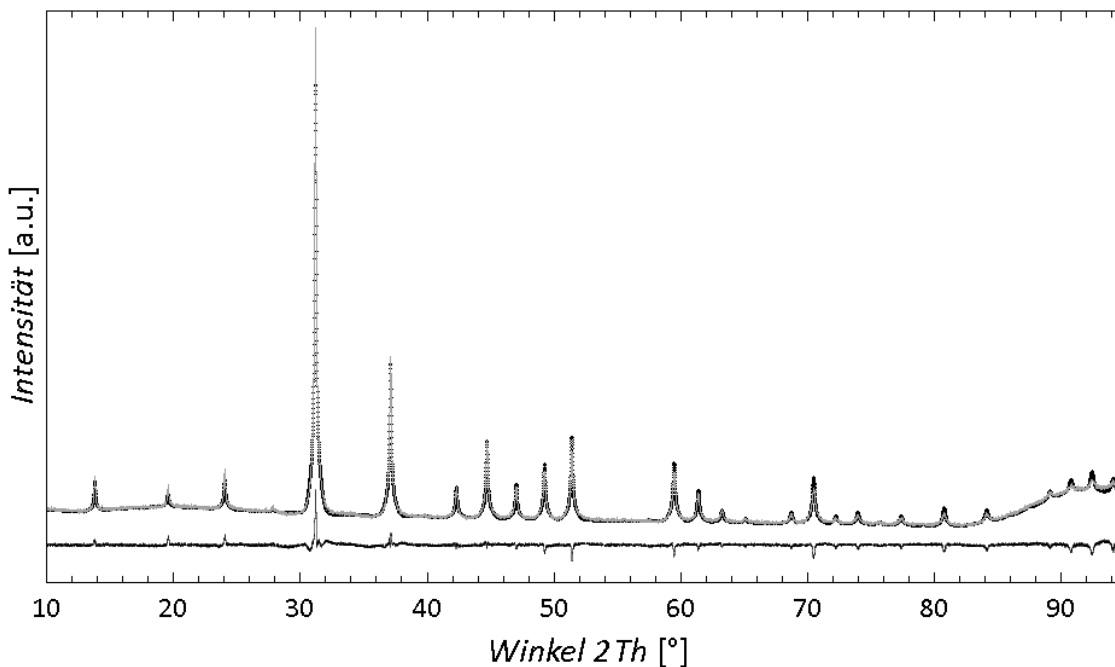


Abbildung 7.2.16: Das Diffraktogramm des vermahlenden $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Pulvers. Die Punkte zeigen die Messdaten, das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die untere schwarze Linie dargestellt. Es liegt eine Skutterudit-Phase vor. Die Reflexe sind gegenüber dem Edukt (Abbildung 7.2.15) deutlich verbreitert.

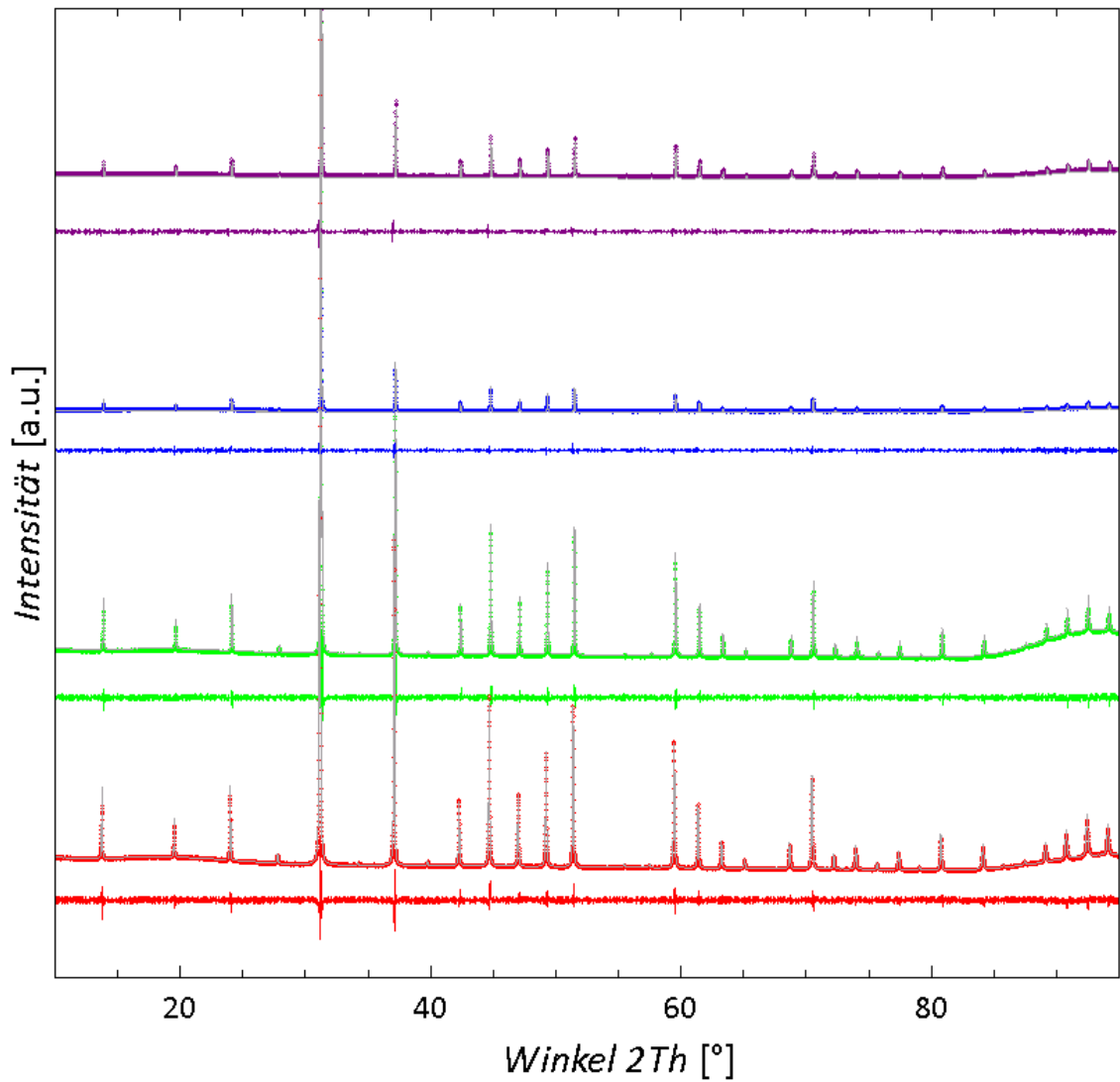


Abbildung 7.2.17: Die Diffraktogramme der nanostrukturierten $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Presslinge der ersten Reihe der Nano-bulk-Mischungen.

Die roten Punkte zeigen die Messdaten der gesinterten Probe aus 100 % Nanopulver, die Grünen die Probe mit 50 % Nanopulver, die Blauen mit 10 % Nanopulver und violette mit 2 %. Das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene graue Linie und die Differenz durch die Linie in der Farbe der zugehörigen Punkte dargestellt.

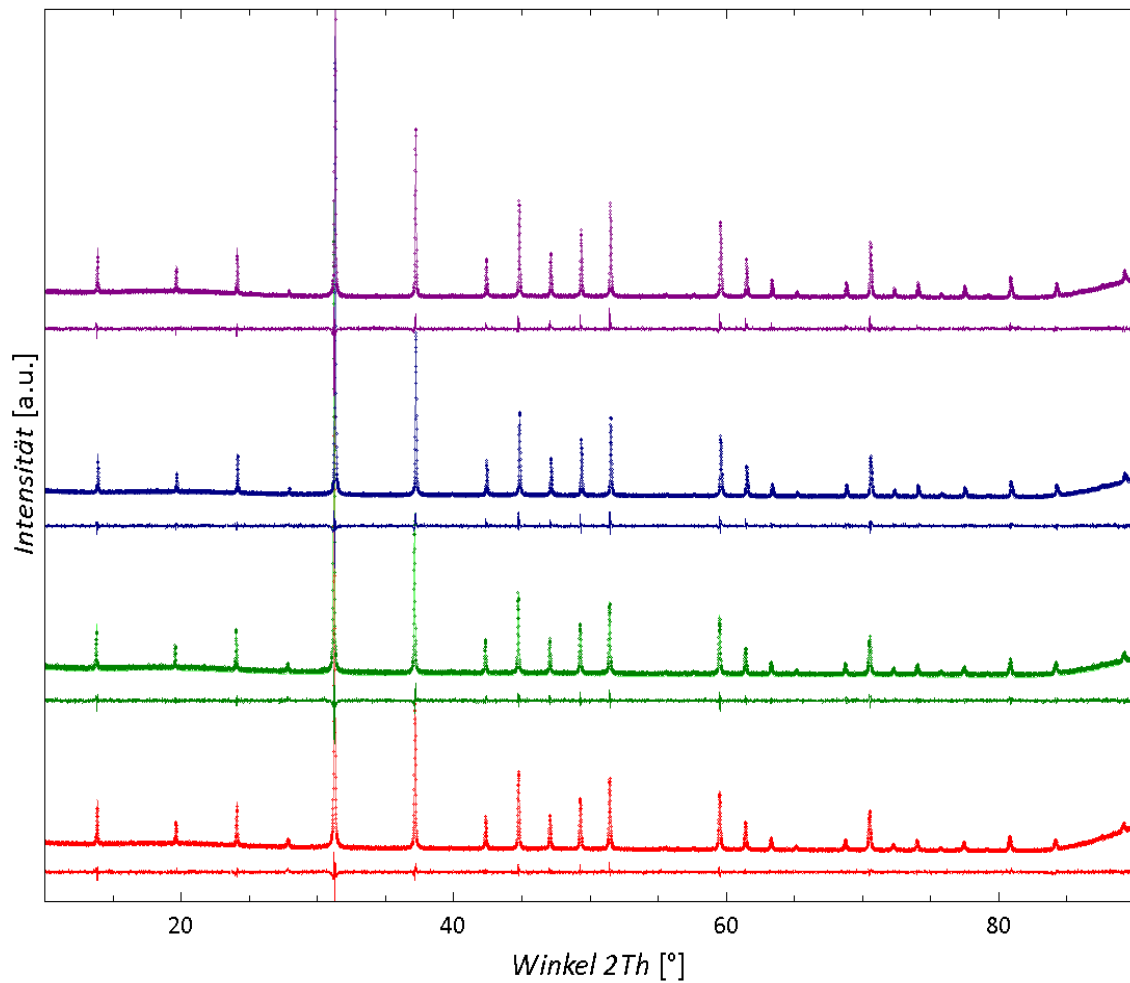


Abbildung 7.2.18: Die Diffraktogramme der nanostrukturierten $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Presslinge der zweiten Reihe der Nano-bulk-Mischungen.

Die roten Punkte zeigen die Messdaten der gesinterten Probe aus 100 % Nanopulver, die Grünen die Probe mit 75 % Nanopulver, die Blauen mit 50 % Nanopulver und violette mit 25 %. Das berechnete Profil ist durch eine durchgezogene dünne Linie und die Differenz durch die Linie in der Farbe der zugehörigen Punkte dargestellt.

7.3. SEM- UND EDX-MESSUNGEN

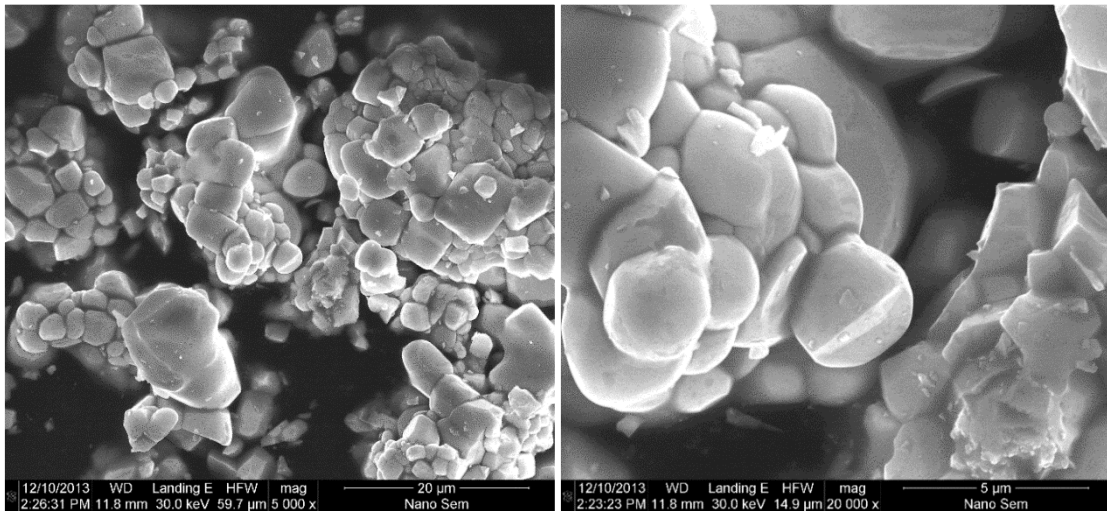


Abbildung 7.3.1: SEM-Aufnahmen des nominellen $In_{0,15}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers.
Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,131$.

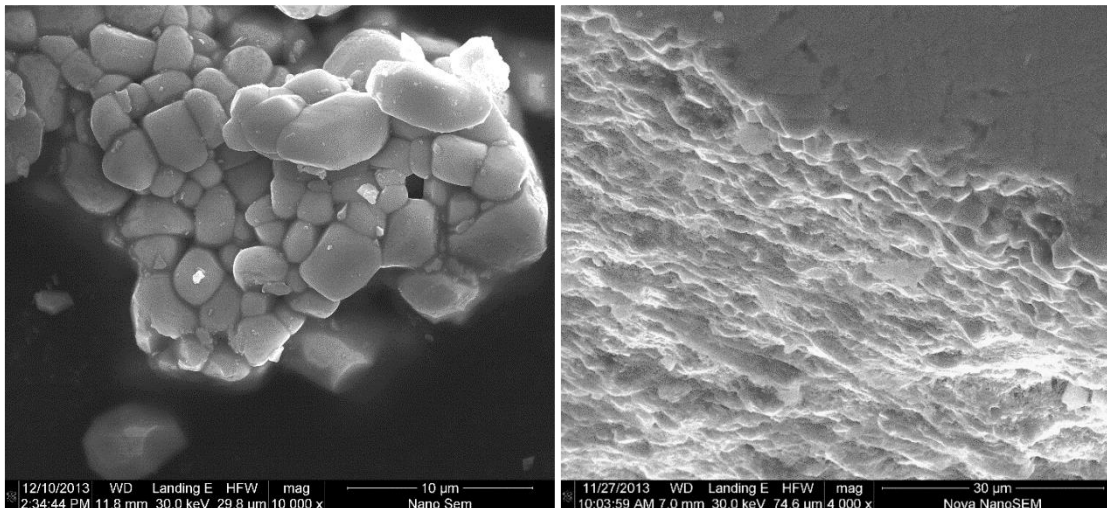


Abbildung 7.3.2: SEM-Aufnahmen des $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers (links) und der Bruchkante der gesinterten Scheibe (rechts). Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,160$.

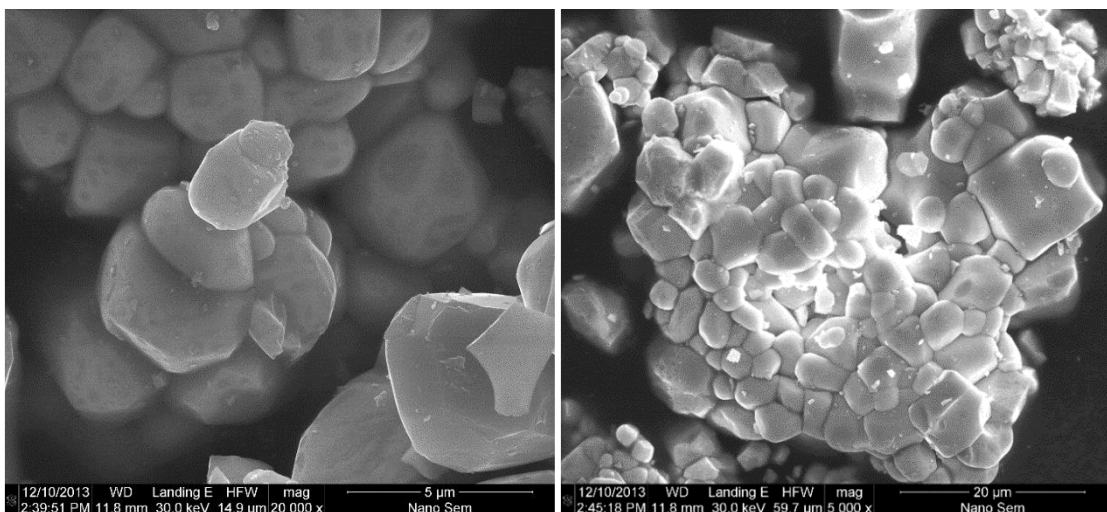


Abbildung 7.3.3: SEM-Aufnahmen des $In_{0,20}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers.
Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,144$.

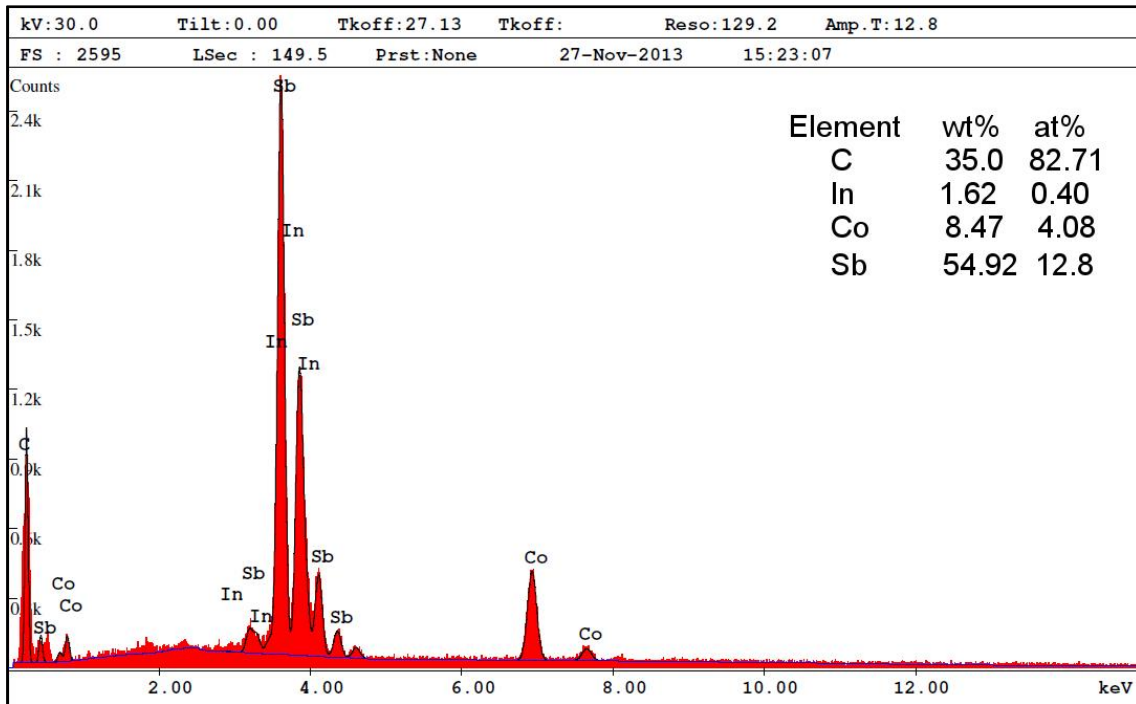


Abbildung 7.3.4: EDX-Analyse des $In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers.
 Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,113$. Kohlenstoffsignal wird durch den kohlebasierten Klebstoff, auf dem die Probe aufgebracht wurde erzeugt. Es wurden keine weiteren Verunreinigungen gefunden.

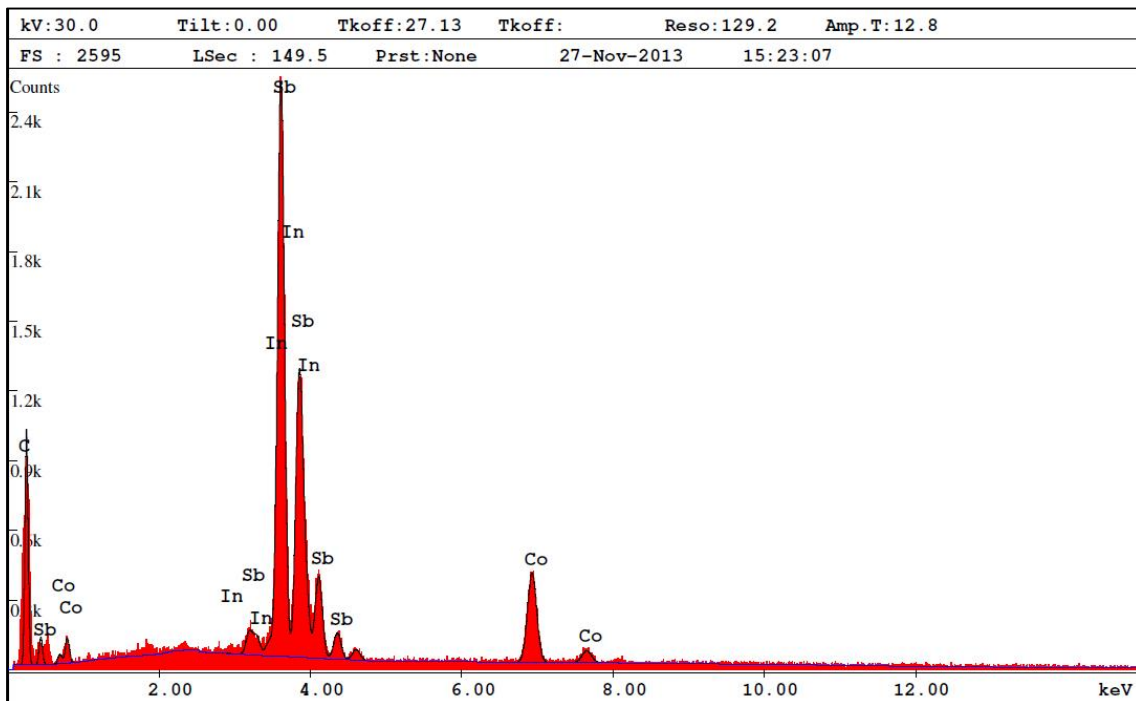


Abbildung 7.3.5: EDX-Analyse der gesinterten $In_{0,12}Co_4Sb_{12}$ -Scheibe.
 Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,113$. Es wurden keine Verunreinigungen gefunden.



Abbildung 7.3.6: Eine der SEM-Aufnahmen eines der Bruchstücke des nominellen $Ba_{0,35}CoSb_3$ -Presslings.
Die gelben Kreise zeigen die Bereiche, die mit EDX untersucht wurden. (Abbildungen 7.3.7 und 7.3.8)

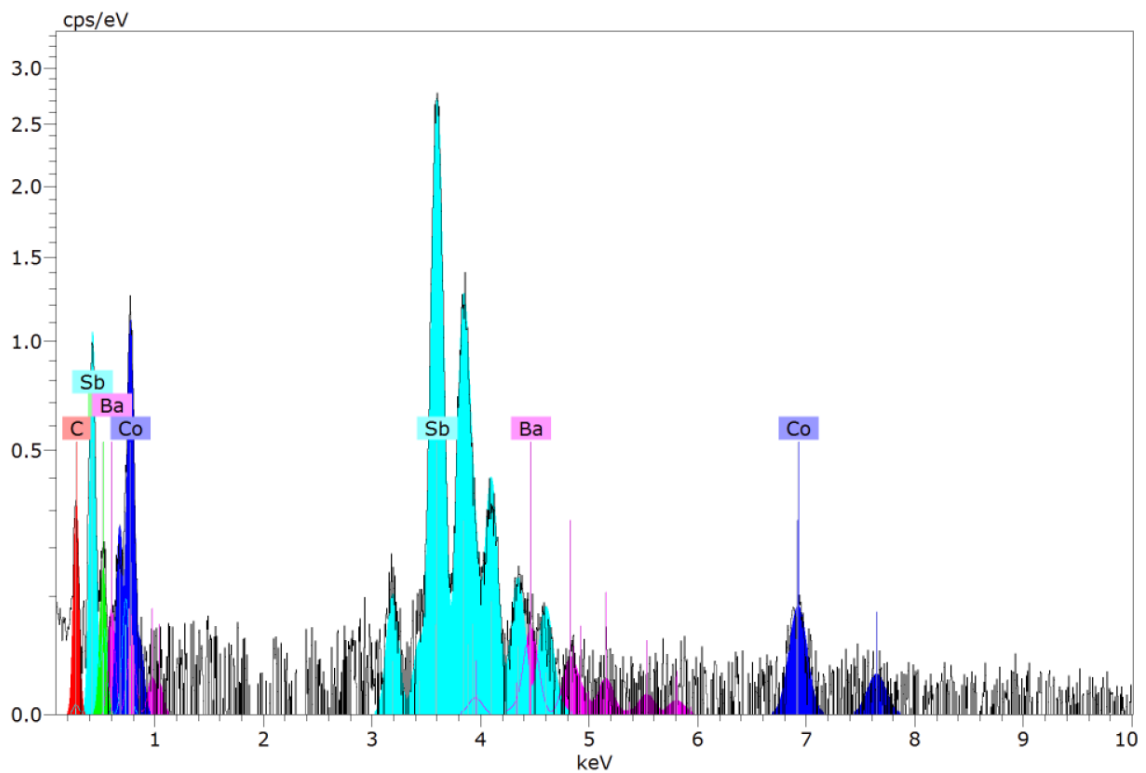


Abbildung 7.3.7: EDX-Analyse des linken markierten Bereiches des Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,35}CoSb_3$ -Presslings (kleinste Kristallite in Abbildung 7.3.6).
Es wurden keine Verunreinigungen gefunden.

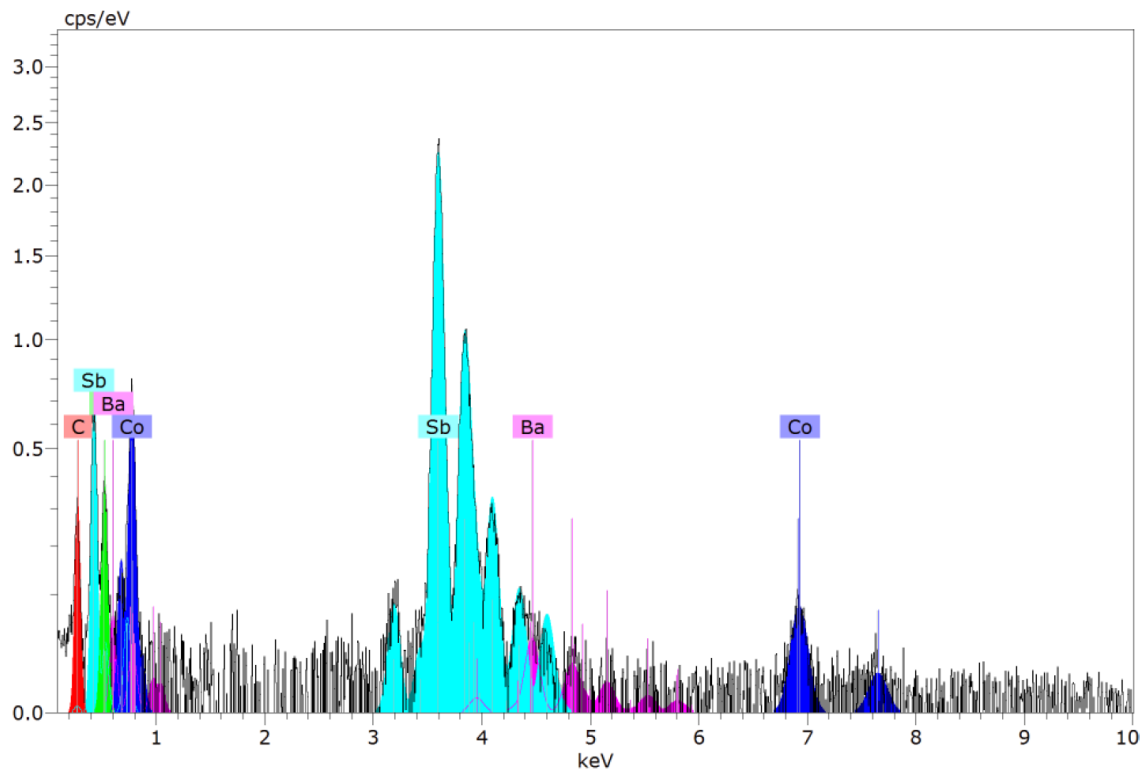


Abbildung 7.3.8: EDX-Analyse des rechten markierten Bereiches des Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,35}CoSb_3$ -Presslings (große Kristallite in Abbildung 7.3.6). Es wurden keine Verunreinigungen gefunden.

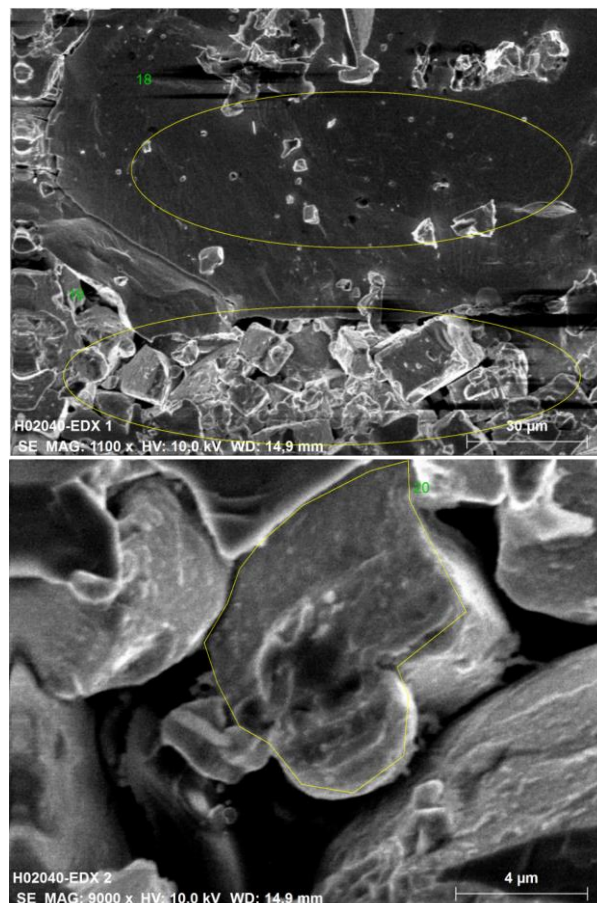


Abbildung 7.3.9: Die SEM-Aufnahmen eines Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,55}CoSb_3$ -Presslings. Die weißen Kreise zeigen die Bereiche, die mit EDX untersucht wurden (Abbildungen 7.3.10 bis 7.3.12).

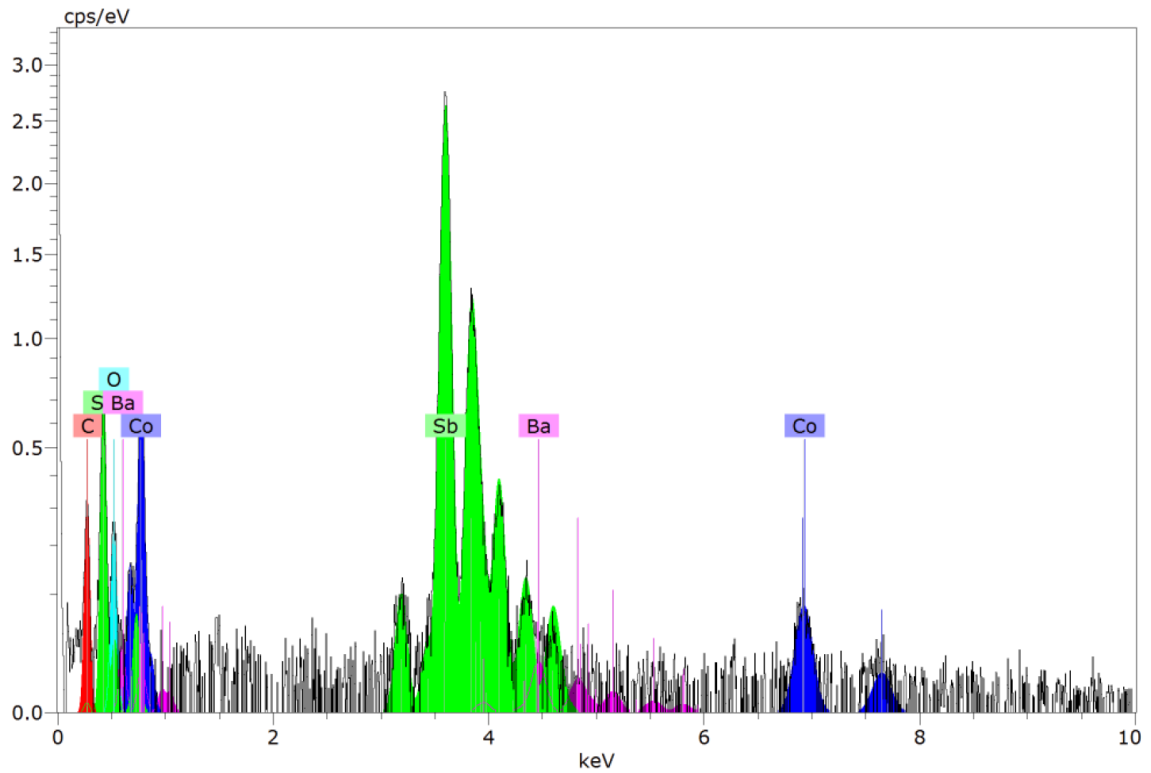


Abbildung 7.3.10: EDX-Analyse des oberen markierten Bereiches (größte Kristallite in Abbildung 7.3.9) des Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,55}CoSb_3$ -Presslings. Es wurden keine Verunreinigungen gefunden.

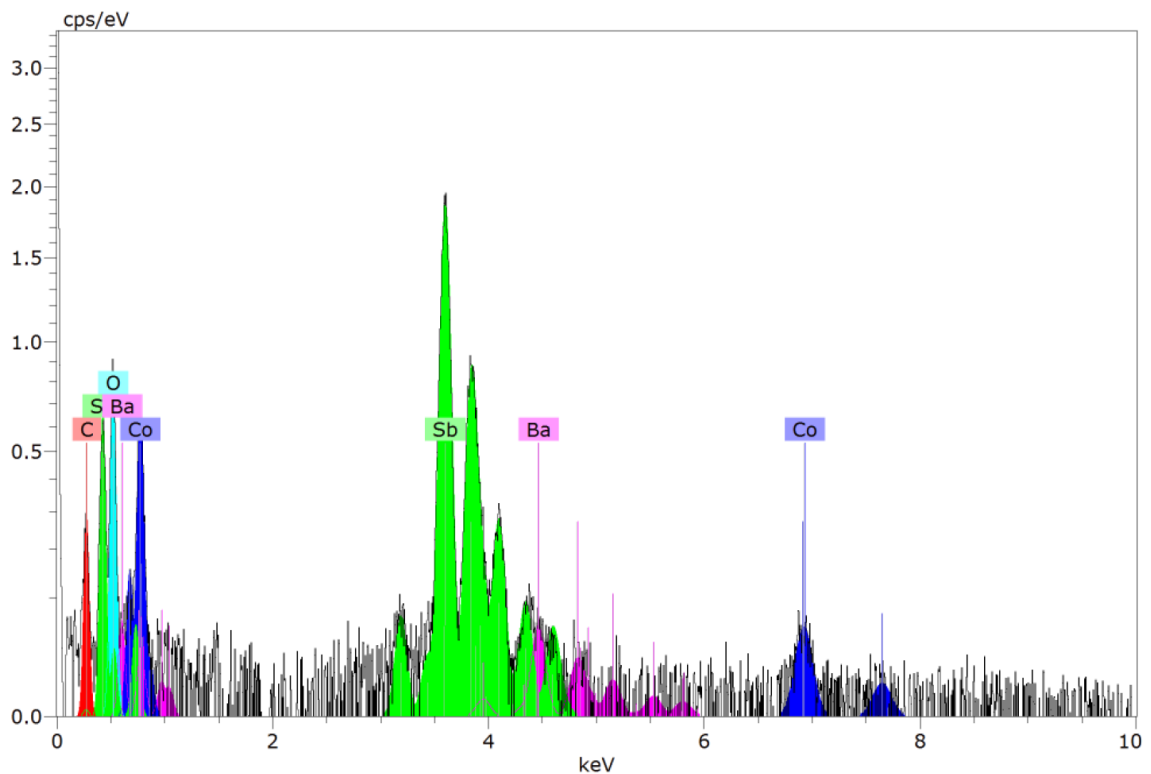


Abbildung 7.3.11: EDX-Analyse des mittleren markierten Bereiches (kleine Kristallite in Abbildung 7.3.9) des Bruchstücks des nominellen $Ba_{0,55}CoSb_3$ -Presslings. Es wurden keine Verunreinigungen gefunden.

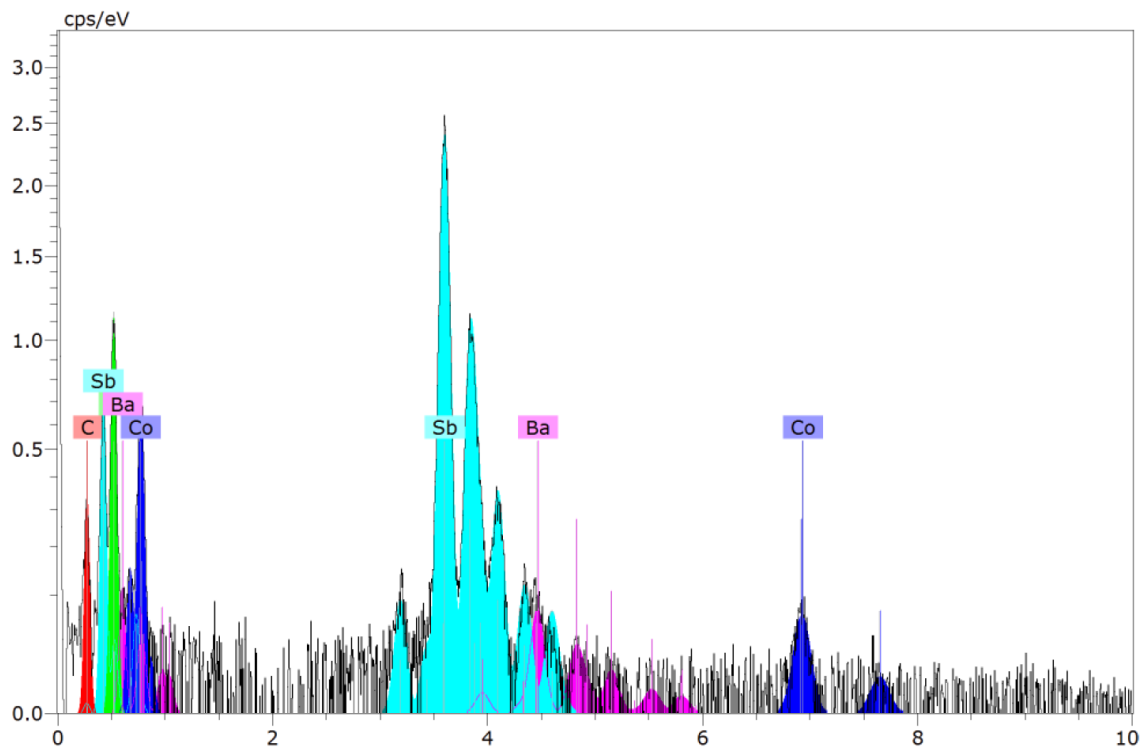


Abbildung 7.3.12: EDX-Analyse des kleinen Kristallits in Abbildung 7.3.9 von dem Bruchstück des nominellen $Ba_{0,55}CoSb_3$ -Presslings.
Es wurden keine Verunreinigungen gefunden.

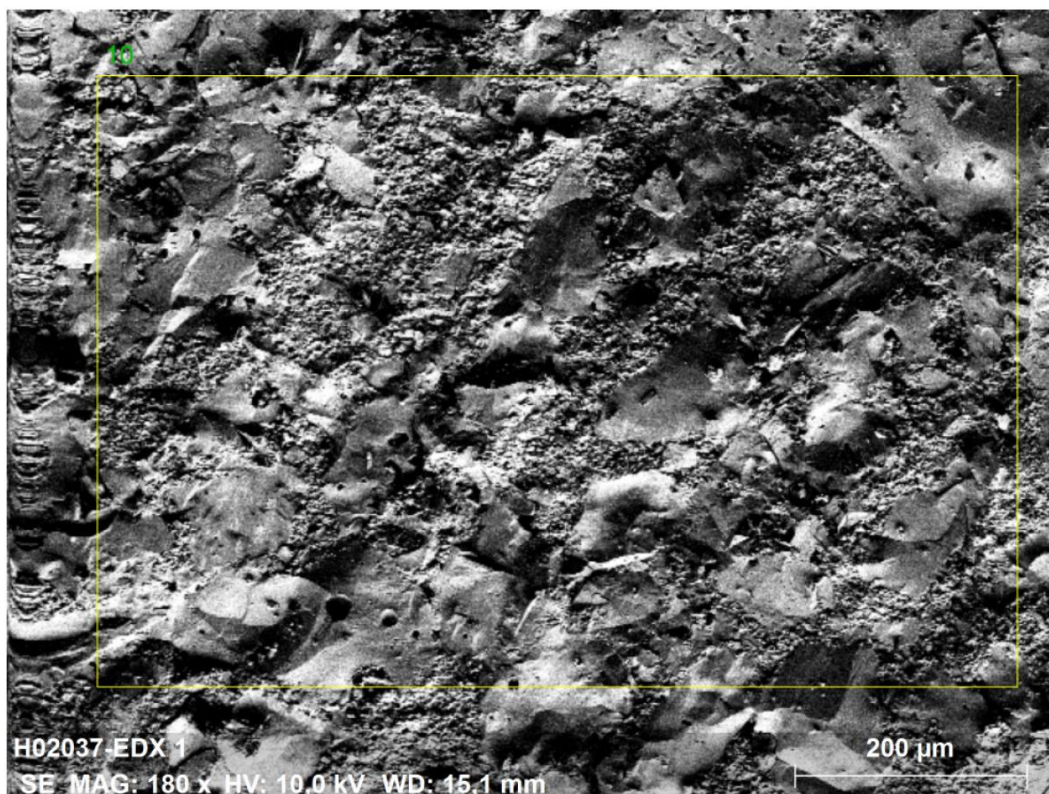


Abbildung 7.3.13: Die SEM-Aufnahme eines Bruchstücks des $Na_{0,23}CoSb_3$ -Presslings.
Das gelbe Viereck stellt den mit EDX untersuchten Bereich dar. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 7.3.14 gezeigt.

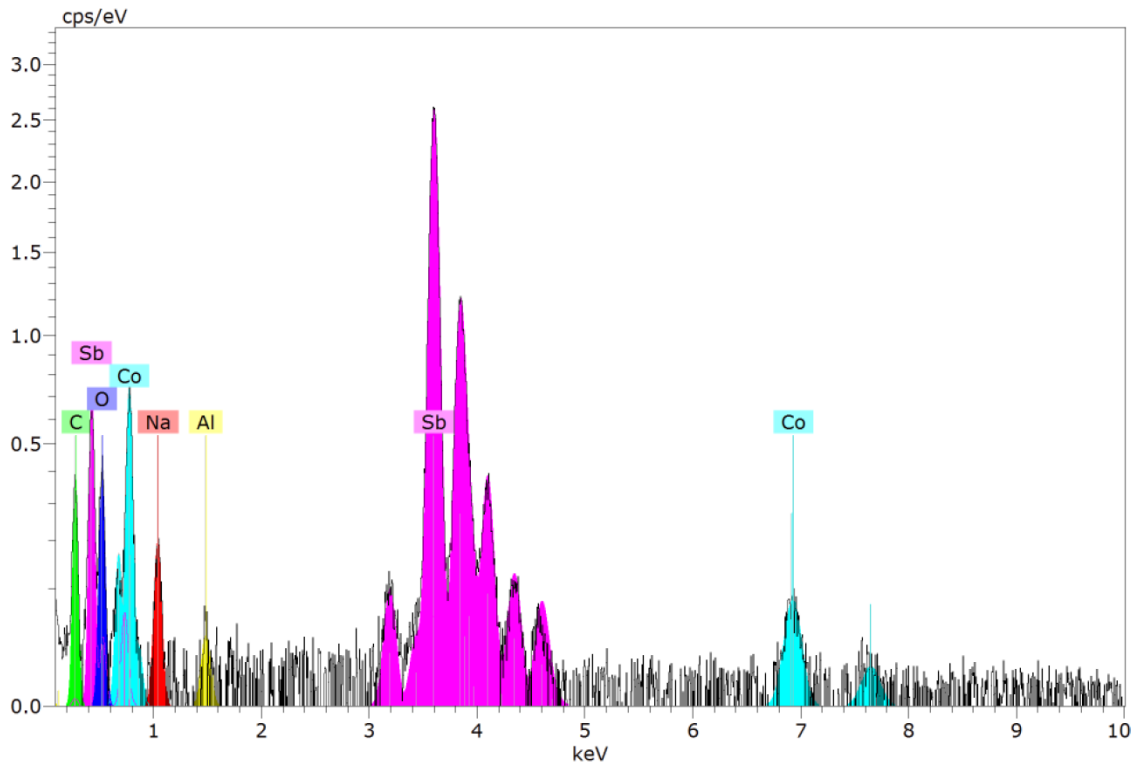


Abbildung 7.3.14: EDX-Analyse des Bruchstücks des $\text{Na}_{0,23}\text{CoSb}_3$ -Presslings.
 Der untersuchte Bereich ist in der SEM-Aufnahme in Abbildung 7.3.13 dargestellt.
 Es konnte nur eine gerätbedingte Verunreinigung durch Aluminium festgestellt werden.

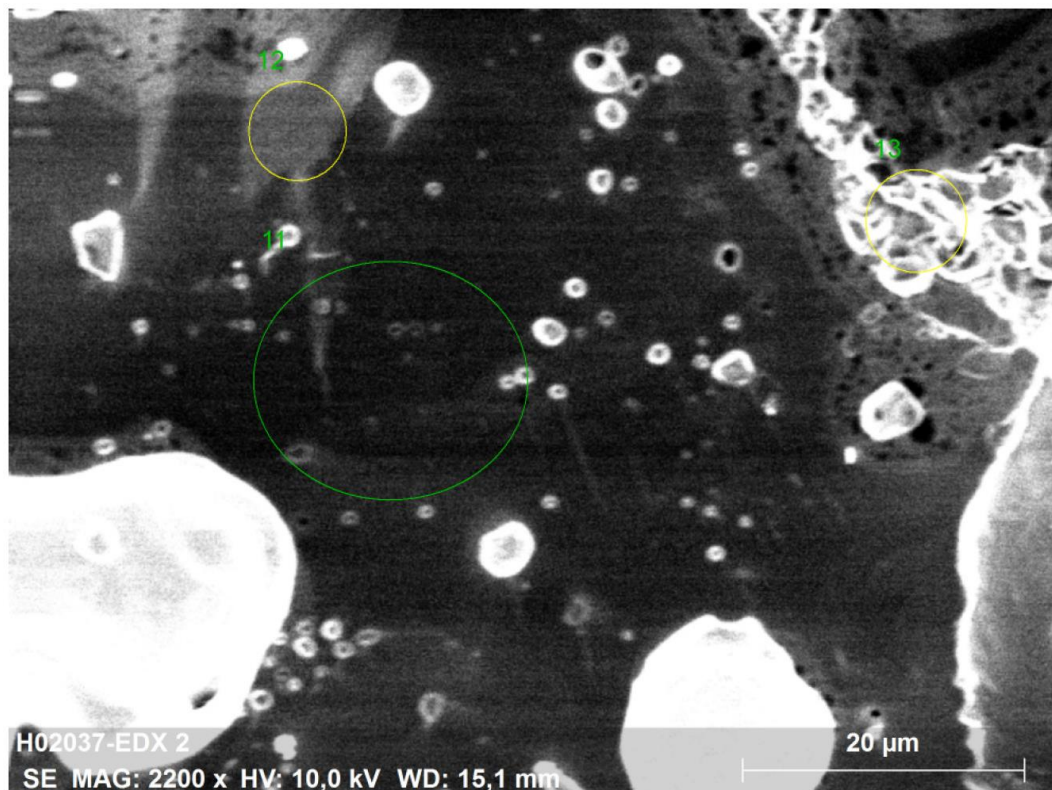


Abbildung 7.3.15: Die SEM-Aufnahme eines Bruchstücks des $\text{Na}_{0,23}\text{CoSb}_3$ -Presslings.
 Die umkreisten Bereiche wurden mit EDX untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung beider linken Bereiche sind identisch und in Abbildung 7.3.16 zusammengefasst. Der rechte Bereich lieferte wegen der starken Neigung keine zuverlässigen Ergebnisse.

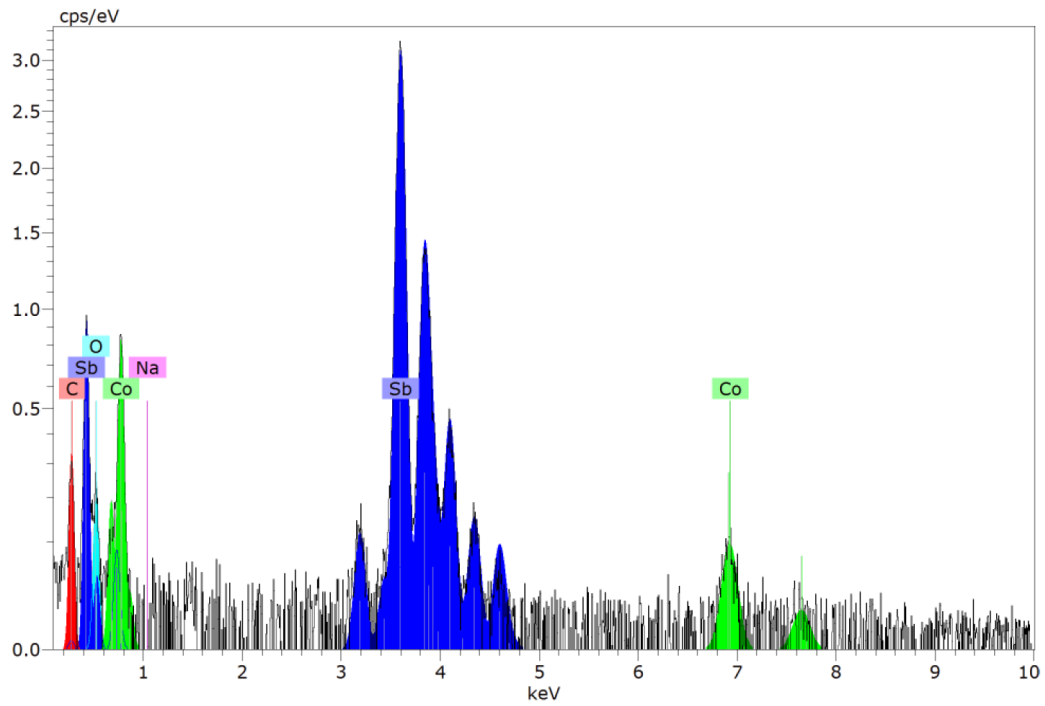


Abbildung 7.3.16: EDX-Analyse des Bruchstücks des $\text{Na}_{0,23}\text{CoSb}_3$ -Presslings. (Abbildung 7.3.15)

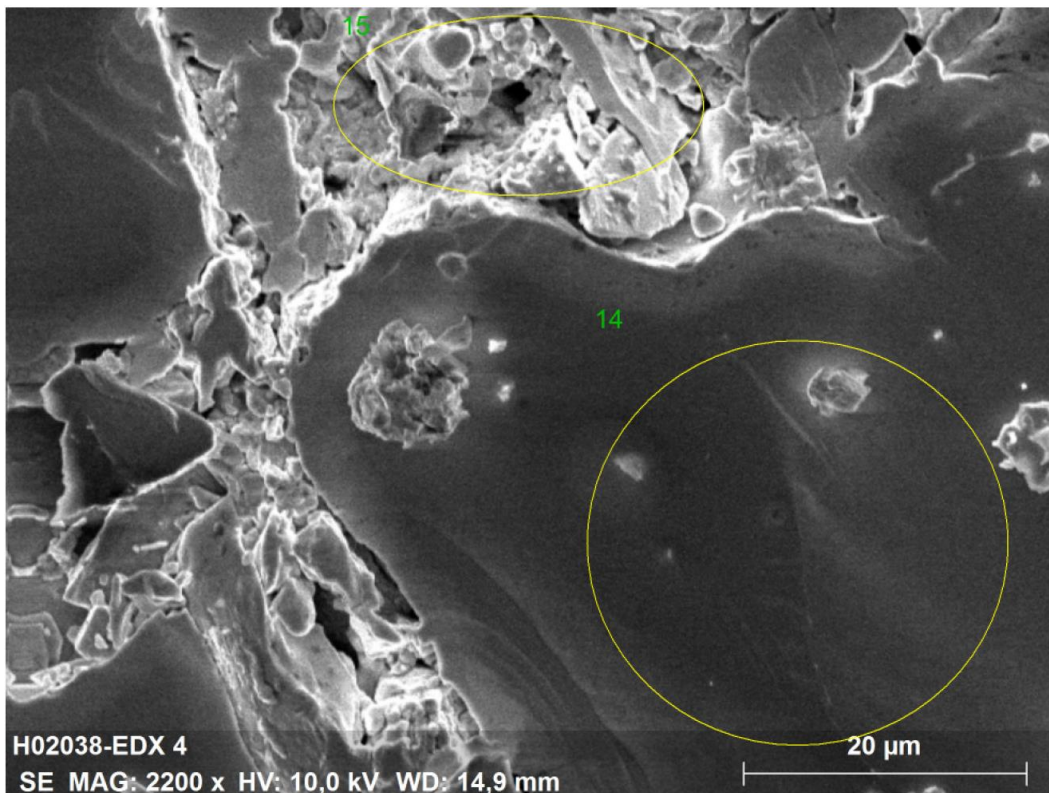


Abbildung 7.3.17: Die SEM-Aufnahme eines Bruchstücks des $\text{Na}_x\text{In}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings. Die umkreisten Bereiche wurden mit EDX untersucht (Abbildungen 7.3.18 und 7.3.19).

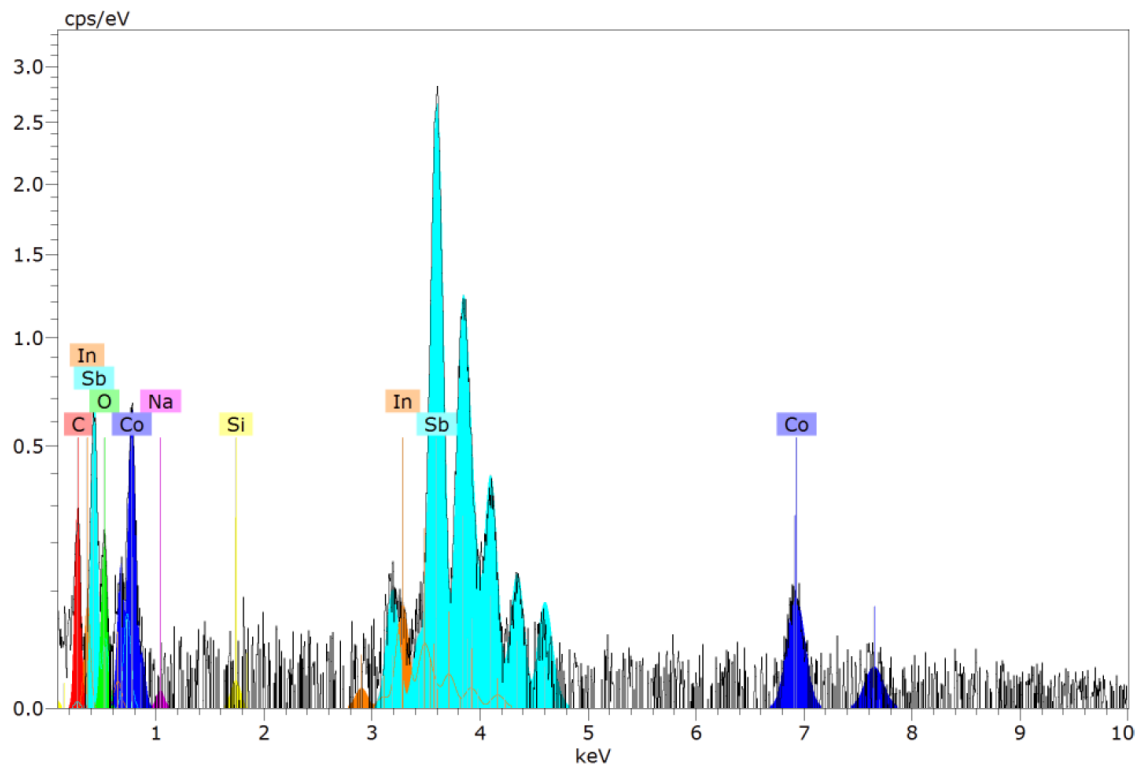


Abbildung 7.3.18: Eine EDX-Analyse des unteren Bereichs des Bruchstücks des $\text{Na}_x\text{In}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings (Abbildung 7.3.17).

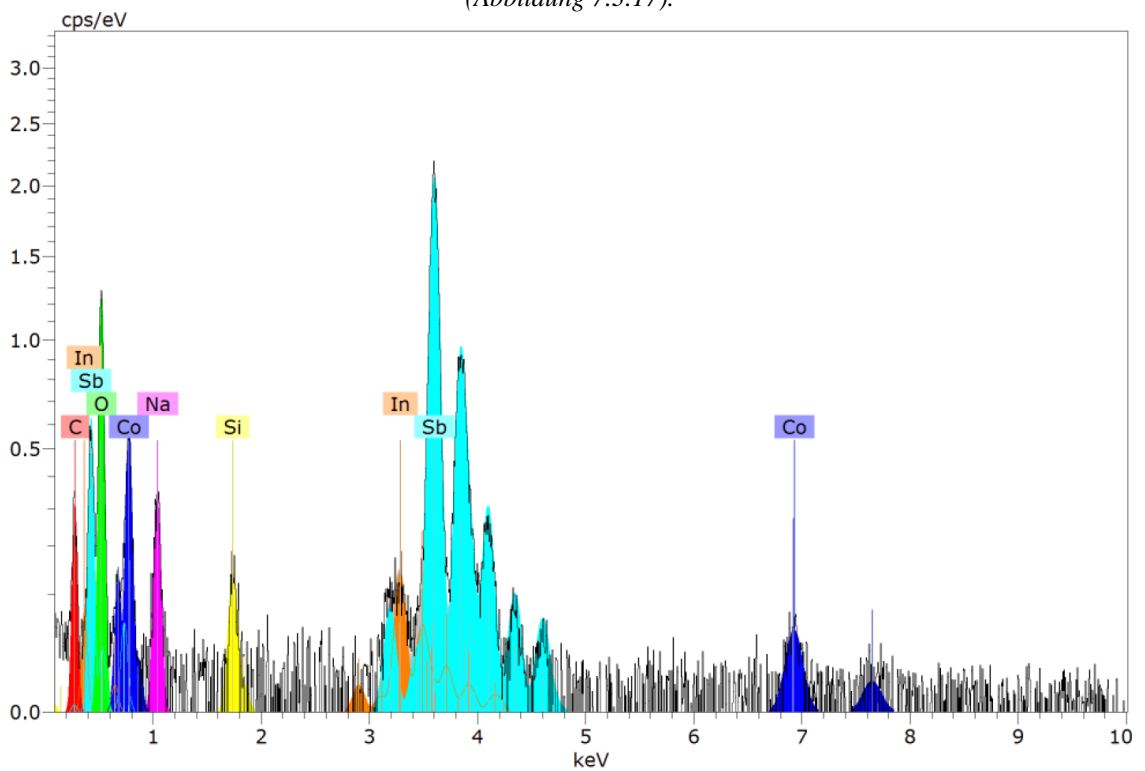


Abbildung 7.3.19: Die EDX-Analyse des oberen Bereichs des Bruchstücks des $\text{Na}_x\text{In}_y\text{CoSb}_3$ -Presslings (Abbildung 7.3.17).

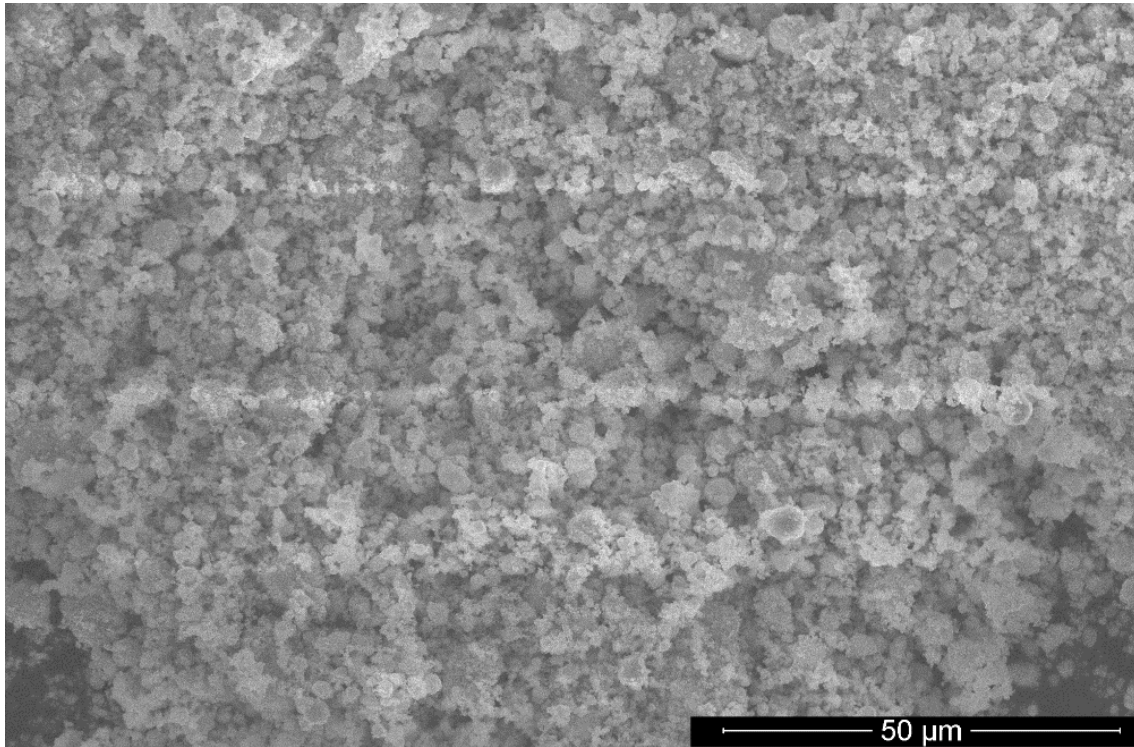


Abbildung 7.3.20: Eine SEM-Aufnahme des vermahlenden $In_{0,18}CoSb_3$ -Pulvers.
Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,160$.

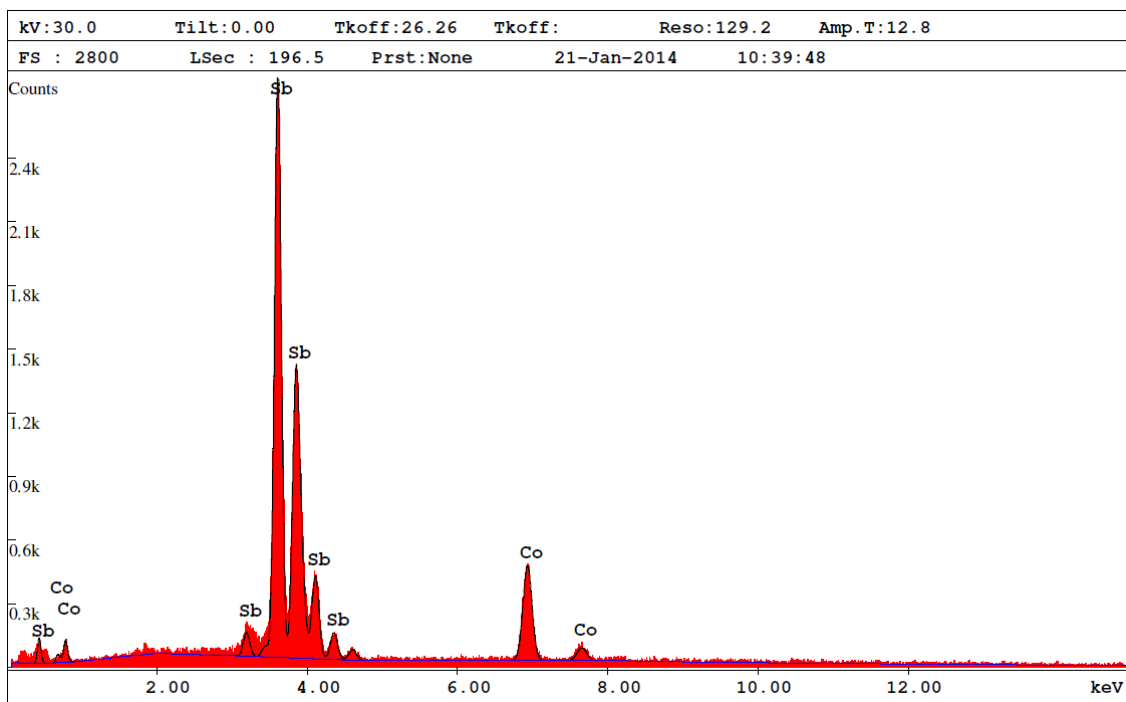


Abbildung 7.3.21: Die EDX-Analyse des vermahlenden $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ -Pulvers.
Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,160$.
Es wurde keine Verunreinigungen festgestellt.

7.4. MÖSSBAUER-MESSUNGEN

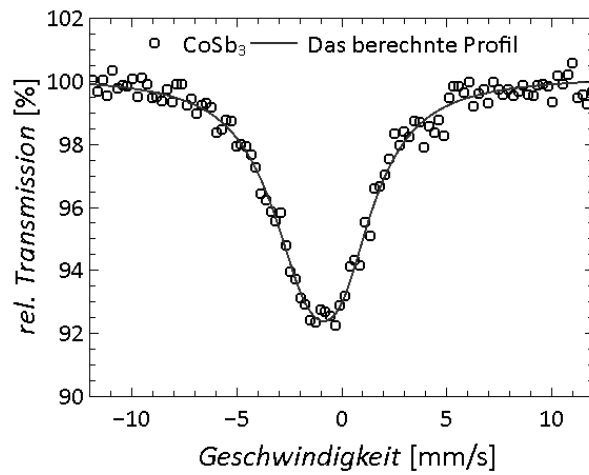


Abbildung 7.4.1: Der ^{121}Sb -Mössbauer-Spektrum der ungefüllten CoSb_3 -Probe

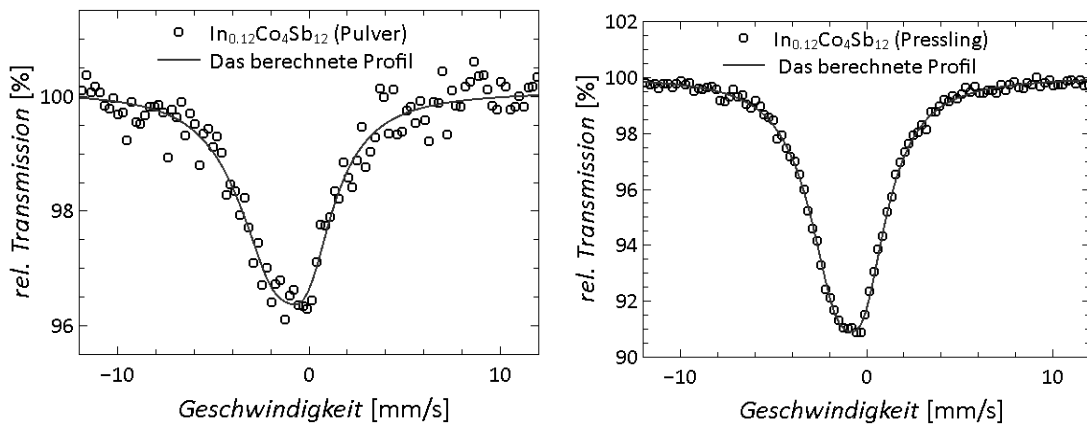


Abbildung 7.4.2: Die ^{121}Sb -Mössbauer-Spektren der $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Probe.
Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,113$.

Es sind das Spektrum des Pulvers (links) und das Spektrum der Probe nach dem Pressen und der thermoelektrischen Charakterisierung (rechts) dargestellt.

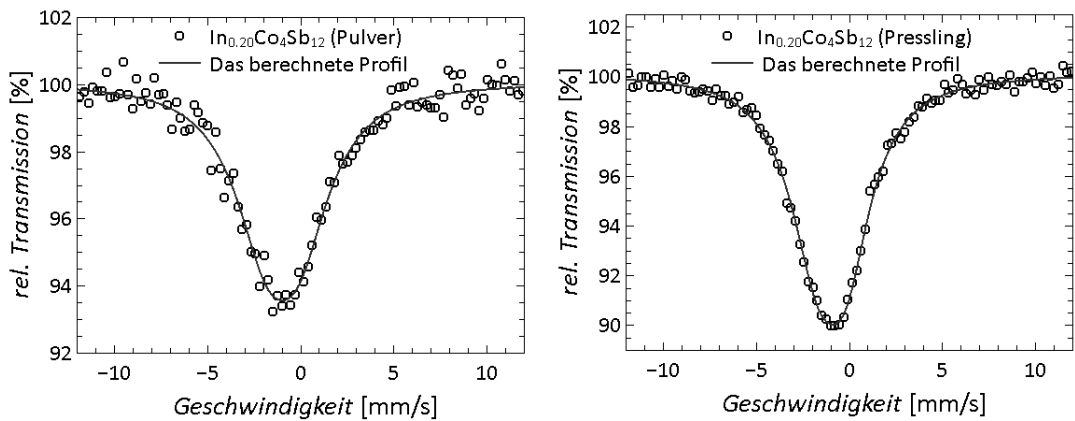


Abbildung 7.4.3: Die ^{121}Sb -Mössbauer-Spektren der $\text{In}_{0,20}\text{Co}_3\text{Sb}_{12}$ -Probe.
Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,144$.

Es sind das Spektrum des Pulvers (links) und das Spektrum der Probe nach dem Pressen und der thermoelektrischen Charakterisierung (rechts) dargestellt.

7.5. PSM-MESSUNGEN

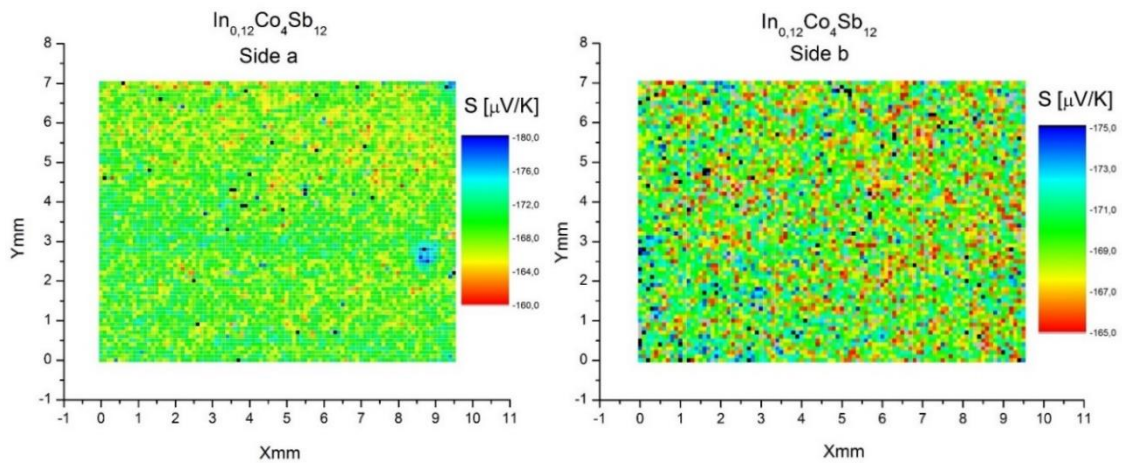


Abbildung 7.5.1: Die Messaufnahmen der Potential & Seebeck-Mikrosonde von je einem Sektor der a- und der b-Seite der Scheibe mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,113$.

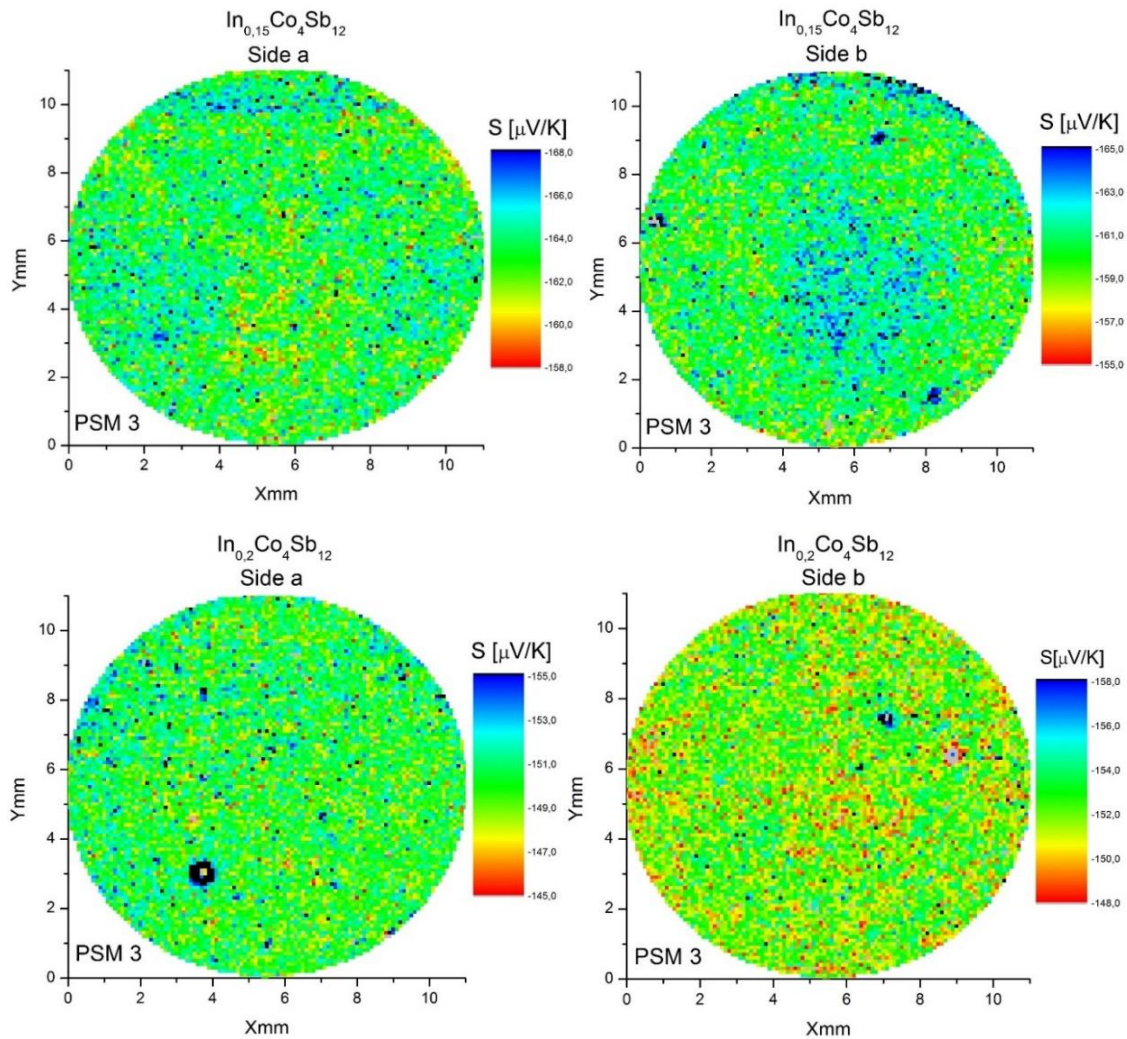


Abbildung 7.5.2: Die Messaufnahmen der Potential & Seebeck-Mikrosonde von je einer ganzen a- und b-Seite der Scheibe mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (oben) und $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (unten). Der verfeinerte Indiumgehalt der Proben entsprach $x = 0,131$ (oben) und $x = 0,144$ (unten).

7.6. AUFTRAGUNGEN

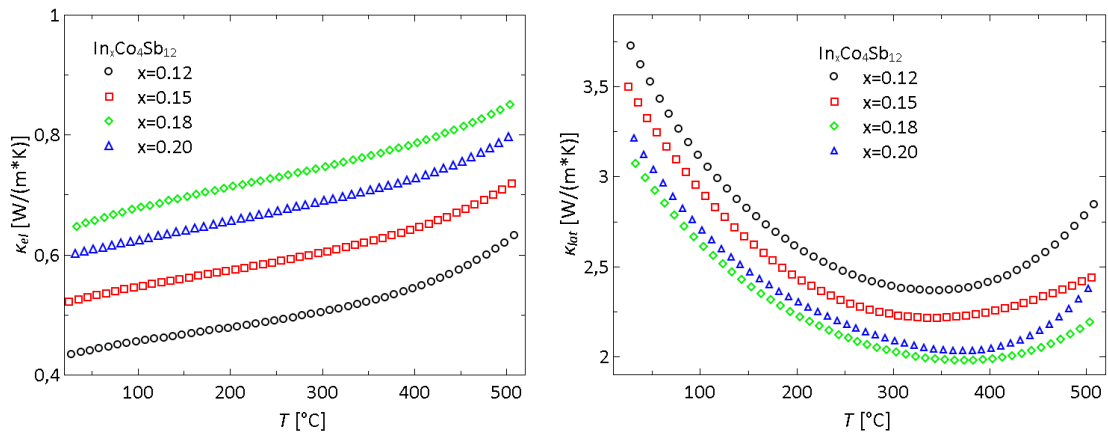


Abbildung 7.6.1: Die elektronischen (links) und die phononischen (rechts) Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit. Die gemessene Proben haben die eingewogene Zusammensetzung $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,12$; $0,15$; $0,18$ und $0,20$). Der wahre Indiumgehalt der Proben entsprach $x = 0,113$, $0,131$, $0,160$ und $0,144$.

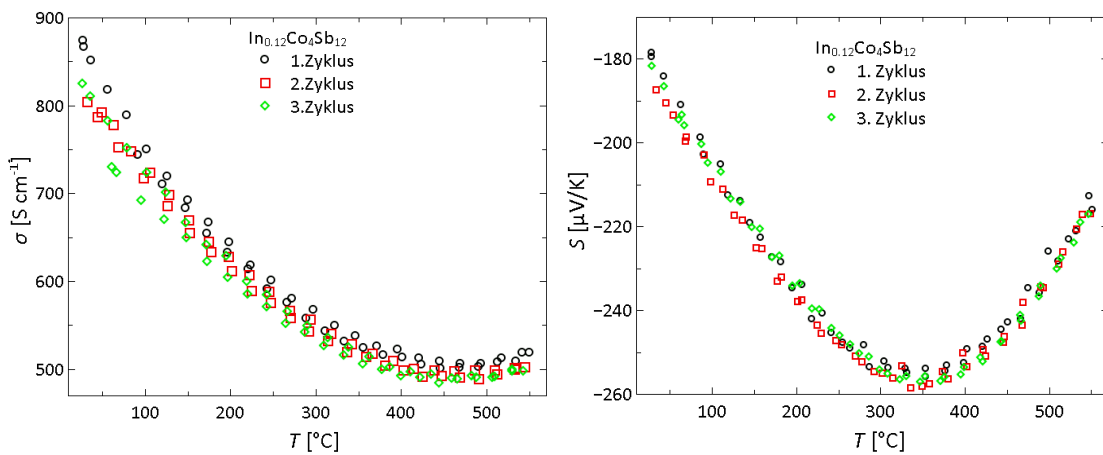


Abbildung 7.6.2: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (links) und des Seebeck-Koeffizienten (rechts) von der Anzahl der thermischen Behandlungen für das nominelle $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudid.

Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,113$. Mit der zunehmenden Zahl der Temperaturbehandlungen kann eine geringe Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit und eine geringe Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten beobachtet werden.

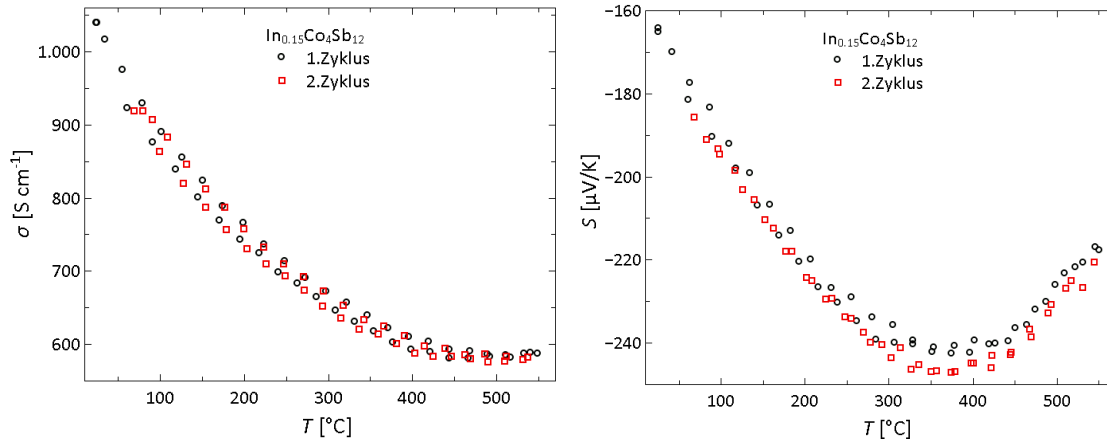


Abbildung 7.6.3: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (links) und des Seebeck-Koeffizienten (rechts) von der Anzahl der thermischen Behandlungen für das nominelle $\text{In}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudit. Der wahre Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,131$. Mit der zunehmenden Zahl der Temperaturbehandlungen kann eine geringe Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit und eine geringe Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten beobachtet werden.

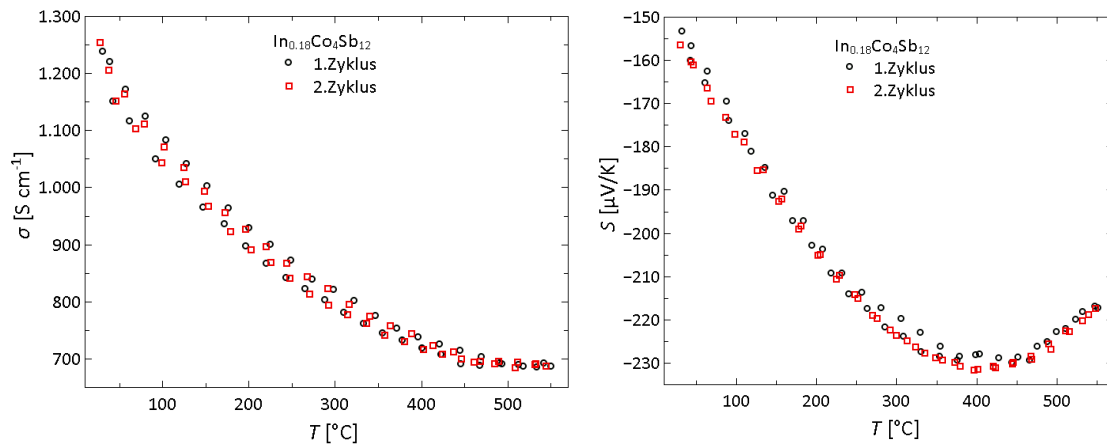


Abbildung 7.6.4: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (links) und des Seebeck-Koeffizienten (rechts) von der Anzahl der thermischen Behandlungen für das nominelle $\text{In}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudit. Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,160$. Mit der zunehmenden Zahl der Temperaturbehandlungen kann eine geringe Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit und eine geringe Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten beobachtet werden.

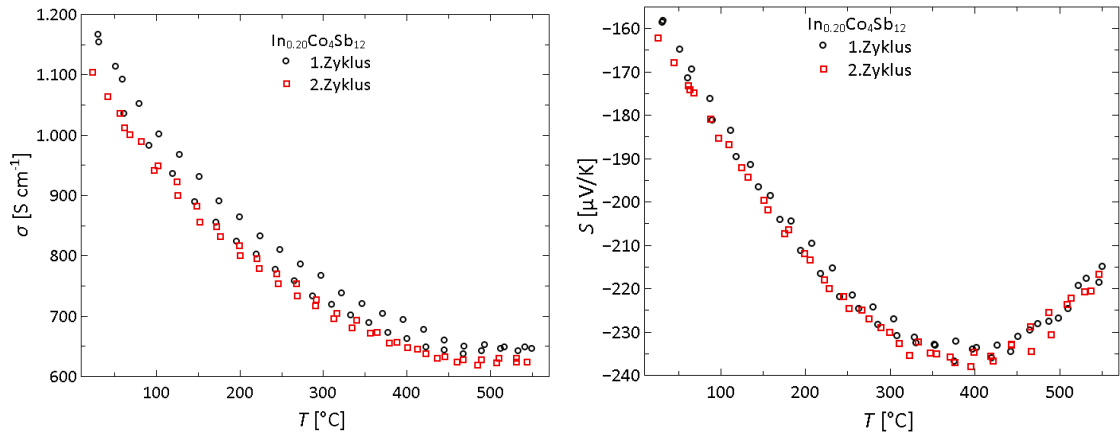


Abbildung 7.6.5: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (links) und des Seebeck-Koeffizients (rechts) von der Anzahl der thermischen Behandlungen für das nominelle $\text{In}_{0,20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -Skutterudit. Der verfeinerte Indiumgehalt der Probe entsprach $x = 0,144$. Mit der zunehmenden Zahl der Temperaturbehandlungen kann eine geringe Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit und eine geringe Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten beobachtet werden.

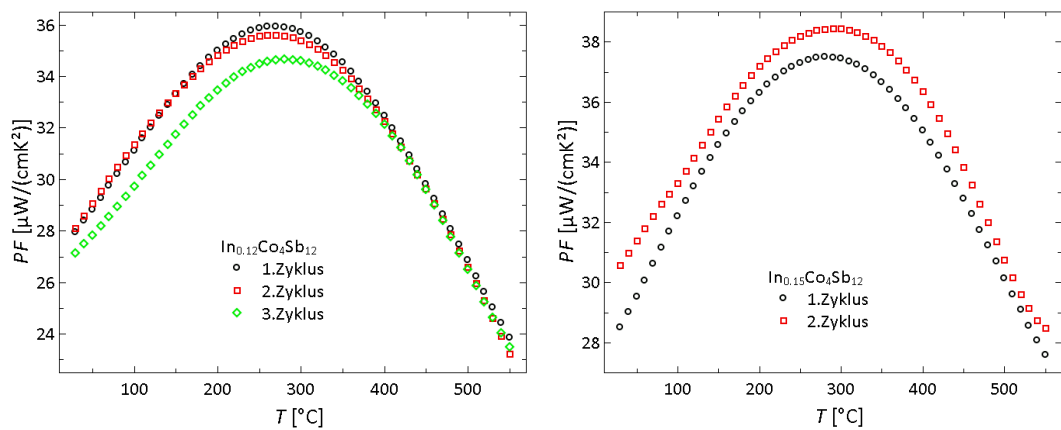


Abbildung 7.6.6: Die Abhängigkeit des Leistungsfaktors PF von der Anzahl der thermischen Behandlungen für die nominellen $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (links) und $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (rechts) Proben. Mit der zunehmenden Zahl der Temperaturbehandlungen kann für $\text{In}_{0,12}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ eine geringe Verschlechterung und für $\text{In}_{0,15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ eine geringe Verbesserung der elektronischen Eigenschaften beobachtet werden.

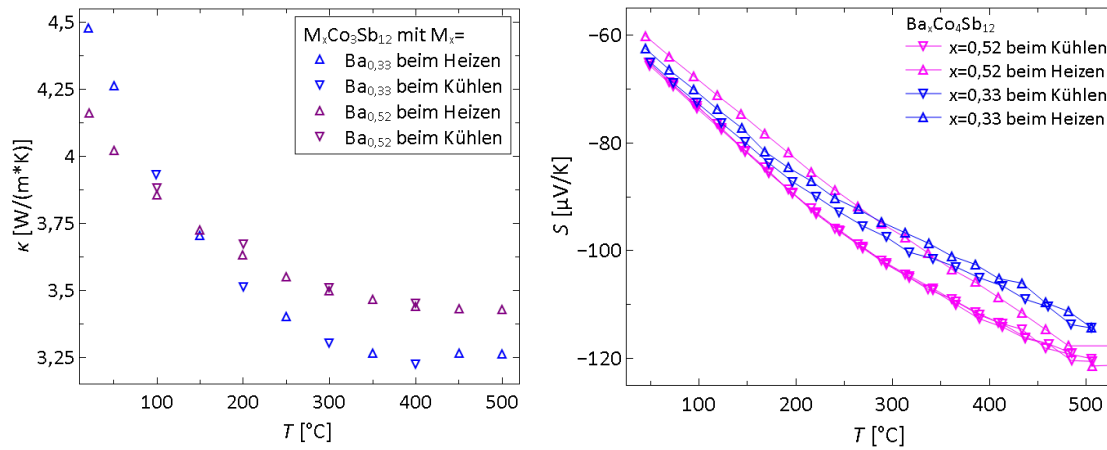


Abbildung 7.6.7: Temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten (links) und des Seebeck-Koeffizients (rechts) der $Ba_{0,33}Co_4Sb_{12}$ und $Ba_{0,52}Co_4Sb_{12}$ -Proben. Nach oben zeigende Dreiecke stehen für die beim Heizen und nach unten zeigende beim Kühlen erhaltene Datensätze.

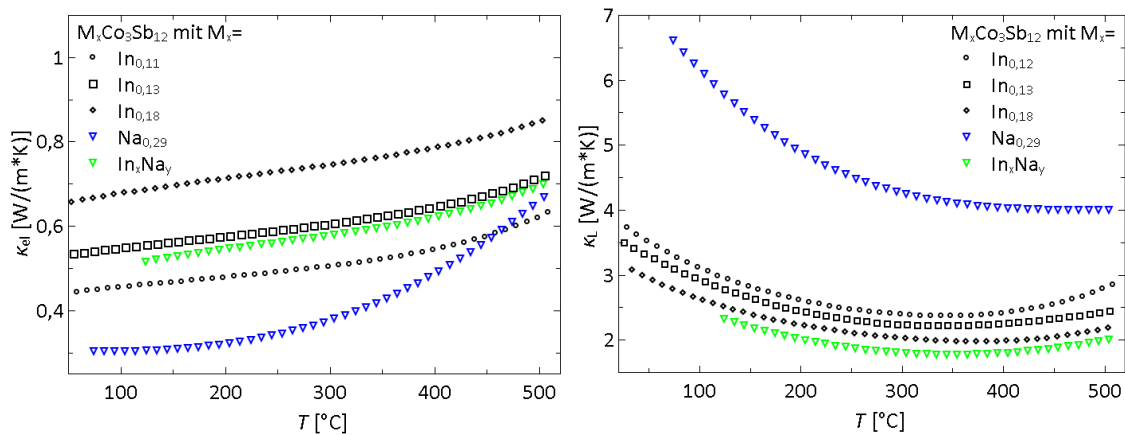


Abbildung 7.6.8: Die elektronischen (links) und die phononische (rechts) Anteile der thermischen Leitfähigkeit der untersuchten Natrium- und Indium-gefüllten Skutterudite. Die ausgerechneten Zusammensetzungen sind $In_{0,11}Co_4Sb_{12}$, $In_{0,13}Co_4Sb_{12}$, $In_{0,16}Co_4Sb_{12-\delta}$, $Na_{0,23}Co_4Sb_{12}$ und $In_xNa_yCo_4Sb_{12}$. Es wurde die Daten der Abkühlkurven verwendet.

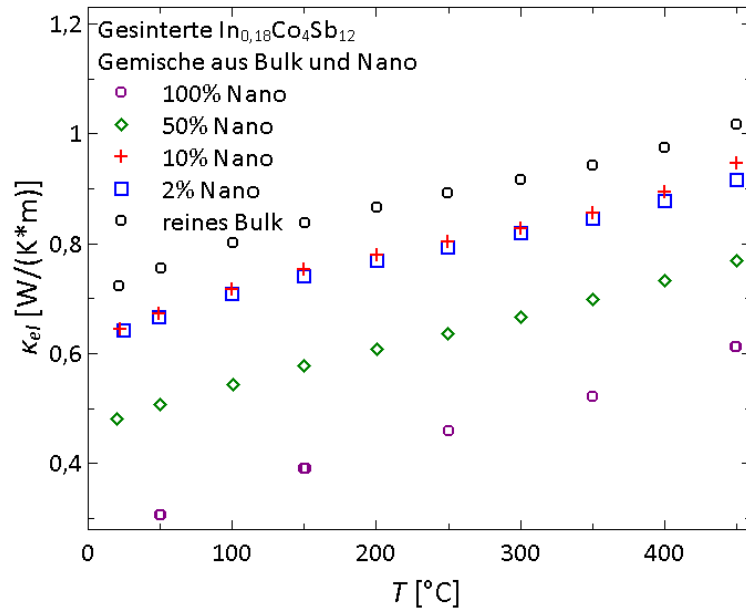


Abbildung 7.6.9: Die Elektronische Anteile der thermischen Leitfähigkeit der Nano-Bulk-Proben der ersten Mischreihe.

Die gemessene Proben haben eine eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

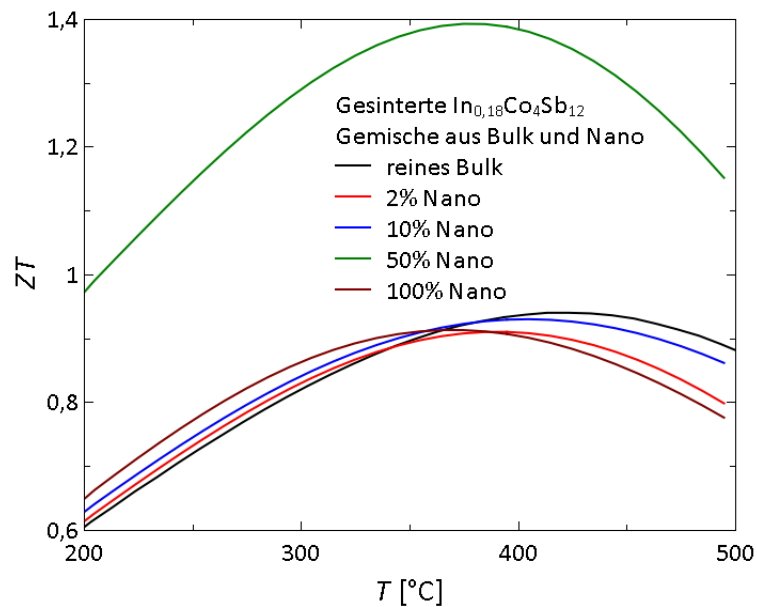


Abbildung 7.6.10: Ein Ausschnitt aus dem Verlauf der zT -Werte der Nano-Bulk-Proben der ersten Mischreihe.

Die gemessene Proben haben eine eingewogene Zusammensetzungen $\text{In}_{0,18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

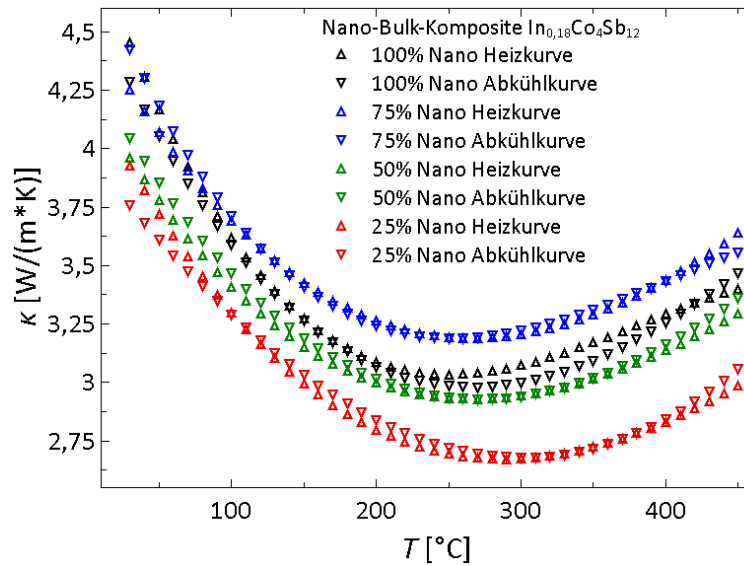


Abbildung 7.6.11: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der Nano-Bulk-Proben der zweiten Mischreihe.

Die gemessene Proben haben eine eingewogene Zusammensetzungen $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$. Die Probe mit 75 % des Nanopulvers wurde zwei Mal gesintert und liegt deswegen nicht im Trend.

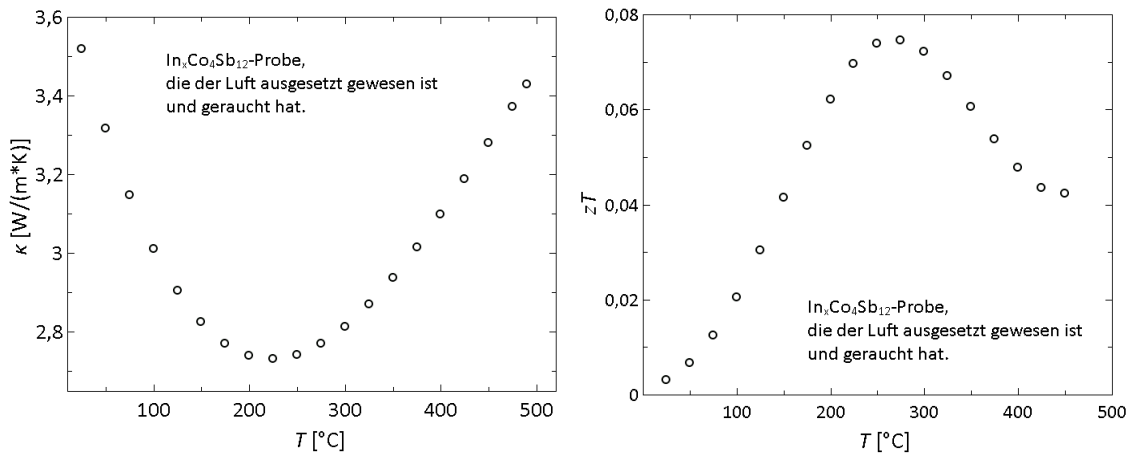


Abbildung 7.6.12: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeiten (links) und des zT -Wertes (rechts) der Luft ausgesetzt nanostrukturierten Probe, die unter Rauchentwicklung oxidiert ist. Die gemessene Probe hat eine eingewogene Zusammensetzung von $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Potocnik, Renewable Energy Sources and the Realities of Setting an Energy Agenda, *Science* 315 (2007) 810–811. doi:10.1108/09600031011018064.
- [2] H.J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, 1969.
- [3] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105–14. doi:10.1038/nmat2090.
- [4] F.J.F. DiSalvo, Thermoelectric cooling and power generation, *Science* 285 (1999) 703–706. doi:10.1126/science.285.5428.703.
- [5] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5147. doi:10.1039/c1ee02497c.
- [6] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, et al., Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals., *Nature*. 508 (2014) 373–7. doi:10.1038/nature13184.
- [7] S.H. Yang, T.J. Zhu, T. Sun, J. He, S.N. Zhang, X.B. Zhao, Nanostructures in high-performance (GeTe)_x(AgSbTe₂)_{100-x} thermoelectric materials., *Nanotechnology*. 19 (2008) 245707. doi:10.1088/0957-4484/19/24/245707.
- [8] E. Visnow, C.P. Heinrich, A. Schmitz, J. de Boor, P. Leidich, B. Klobes, et al., On the True Indium Content of In-Filled Skutterudites, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 7818–7827. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b00799.
- [9] W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek, W. Tremel, Thermoelektrische Verbindungen. Strom aus Abwärme, *Chemie Unserer Zeit*. 45 (2011) 188–200. doi:10.1002/ciuz.201100393.
- [10] D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, 1995. doi:10.1201/9781420049718.
- [11] M. Roufosse, P. Klemens, Thermal Conductivities of Complex Dielectric Crystals, *Phys. Rev. B.* (1973). doi:10.1103/PhysRevB.7.5379.
- [12] Y. Pei, A.D. LaLonde, H. Wang, G.J. Snyder, Low effective mass leading to high thermoelectric performance, *Energy Environ. Sci.* (2012). doi:10.1039/c2ee21536e.
- [13] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, Alte und neue Konzepte für thermoelektrische Materialien, *Angew. Chemie*. 121 (2009) 8768–8792. doi:10.1002/ange.200900598.
- [14] J. Graff, S. Zhu, T. Holgate, J. Peng, J. He, T.M. Tritt, High-Temperature Thermoelectric Properties of Co₄Sb₁₂-Based Skutterudites with Multiple Filler Atoms: Ce_{0.1}In_xY_{by}Co₄Sb₁₂, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 696–701. doi:10.1007/s11664-011-1514-3.
- [15] J. Sommerlatte, K. Nielsch, T. Konverter, Thermoelektrische Multitalente, *Phys. J.* 6 (2007) 35–41. <http://www.pro-physik.de/details/articlePdf/1105003/issue.html>.

- [16] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion, *Jet Propuls.* 459 (1988). doi:10.1088/0034-4885/51/4/001.
- [17] G. Chen, A. Shakouri, Heat Transfer in Nanostructures for Solid-State Energy Conversion, *J. Heat Transfer.* 124 (2001) 242–252. doi:10.1115/1.1448331.
- [18] H.J. Goldsmid, Conversion Efficiency and Figure-of-Merit, in: *CRC Handb. Thermoelectr.*, 1995.
- [19] D.D. Pollock, *General Principles and Theoretical Considerations Phenomena*, New York. (1995).
- [20] T. Hendricks, W.T. Choate, Engineering scoping study of thermoelectric generator systems for industrial waste heat recovery, US Dep. Energy. 20 (2006) 74. http://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/imf/pdfs/teg_final_report_13.pdf.
- [21] D.N. Ashcroft, Neil W, Mermin, *Solid state physics*, 1976. doi:10.1007/978-3-540-93804-0.
- [22] A. Wold, K.K. Dwight, *Solid State Chemistry*, 2003. doi:10.1016/S0038-1098(96)00713-2.
- [23] D.B.M. Klaassen, A unified mobility model for device simulation—I. Model equations and concentration dependence, *Solid. State. Electron.* 35 (1992) 953–959. doi:10.1016/0038-1101(92)90325-7.
- [24] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, New and old concepts in thermoelectric materials., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 48 (2009) 8616–39. doi:10.1002/anie.200900598.
- [25] R. Berman, *Thermal conduction in solids*, Oxford University Press, Oxford, 1976. doi:10.1016/0305-4179(80)90027-3.
- [26] J.I. Yang, *Theorie of thermal Conductivity*, in: *Therm. Conduct. Prop. Appl.*, Kluwer Aca, New York, New York, USA, 2014: pp. 1–20.
- [27] G. A. Slack, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1979. doi:10.1007/978-3-540-93804-0.
- [28] D. Cahill, Lattice Vibrations And Heat Transport In Crystals And Glasses, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 39 (1988) 93–121. doi:10.1146/annurev.physchem.39.1.93.
- [29] G. V Chester, a Thellung, The Law of Wiedemann and Franz, *Proc. Phys. Soc.* 77 (2002) 1005–1013. doi:10.1088/0370-1328/77/5/309.
- [30] L. Lorenz, Bestimmung der Wärmegrade im absoluten Masse, *Ann. Der Phys. Und Chemie.* 223 (1982) 429–452. doi:10.1002/andp.18722231107.
- [31] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder, Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement, *APL Mater.* 3 (2015) 041506. doi:10.1063/1.4908244.

- [32] E.S. Toberer, A. Zevalkink, G.J. Snyder, Phonon engineering through crystal chemistry, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15843. doi:10.1039/c1jm11754h.
- [33] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 466. doi:10.1039/b822664b.
- [34] P.G. Klemens, M. Gell, Thermal conductivity of thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A245* (1998) 143–149. <http://topaz.ethz.ch/function/web-het-secured/pdfs/Klemens-98.pdf>.
- [35] Cronin B. Vining, W. Laskow, J.O. Hanson, R.R. Van der Beck, P.D. Gorsuch, Thermoelectric properties of pressure-sintered Si_{0.8}Ge_{0.2} thermoelectric alloys, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 4333. <http://dx.doi.org/10.1063/1.348408>.
- [36] Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, G.J. Snyder, High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2085. doi:10.1039/c0ee00456a.
- [37] C.J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: Big efficiency gains from small features, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3970–3980. doi:10.1002/adma.201000839.
- [38] E.F. Steigmeier, B. Abeles, Scattering of Phonons by Electrons in Germanium-Silicon Alloys, *Phys. Rev.* 136 (1964) 1149–1156. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.A1149>.
- [39] H.J. Albany, G. Laurence, Donor concentration dependence of electron-phonon scattering in antimony-doped Germanium, *Solid State Commun.* 7 (1969) 63–66. doi:10.1016/0038-1098(69)90693-0.
- [40] D.M. Rowe, V.S. Shukla, N. Savvides, Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys, *Nature.* 290 (1981) 765–766. doi:10.1038/290765a0.
- [41] M. Kazan, P. Masri, The contribution of surfaces and interfaces to the crystal thermal conductivity, *Surf. Sci. Rep.* 69 (2014) 1–37. doi:10.1016/j.surfrep.2013.11.001.
- [42] W.G. Zeier, A. Lalonde, Z.M. Gibbs, C.P. Heinrich, M. Panthöfer, G.J. Snyder, et al., Influence of a nano phase segregation on the thermoelectric properties of the p-type doped stannite compound Cu_{2+x}Zn_{1-x}GeSe₄, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7147–7154. doi:10.1021/ja301452j.
- [43] G.A. Slack, Effect of isotopes on low-temperature thermal conductivity, *Phys. Rev.* 105 (1957) 829–831. doi:10.1103/PhysRev.105.829.
- [44] S. Faleev, F. Léonard, Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nano inclusions, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 214304. doi:10.1103/PhysRevB.77.214304.
- [45] J. Dong, O.F. Sankey, G.K. Ramachandran, P.F. McMillan, Chemical trends of the rattling phonon modes in alloyed germanium clathrates, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 7726–7734. doi:10.1063/1.373447.

- [46] B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, D. Mandrus, Atomic Displacement Parameters and the Lattice Thermal Conductivity of Clathrate-like Thermoelectric Compounds, *J. Solid State Chem.* 532 (2008) 528–532. doi:10.1006/jssc.1999.8354.
- [47] K.K. Joseph P. Heremans, Vladimir Jovovic, Eric S. Toberer, Ali Saramat, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder, Enhancement of Thermoelectric of the Electronic Density of States, *Science* (80-.). 321 (2008) 1457–1461. doi:10.1126/science.1159725.
- [48] H.H. Huang, C.T. Sun, Wave attenuation mechanism in an acoustic metamaterial with negative effective mass density, *New J. Phys.* 11 (2009) 013003. doi:10.1088/1367-2630/11/1/013003.
- [49] D.G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D.R. Clarke, S. Fan, K.E. Goodson, et al., Nanoscale thermal transport. II. 2003-2012, *Appl. Phys. Rev.* 1 (2014) 1–45. doi:10.1063/1.4832615.
- [50] H. Wang, Y. Pei, A.D. Lalonde, G.J. Snyder, Heavily doped p-type PbSe with high thermoelectric performance: An alternative for PbTe, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1366–1370. doi:10.1002/adma.201004200.
- [51] R. Berman, P.G. Klemens, Thermal Conduction in Solids, *Phys. Today.* 31 (1978) 56. doi:10.1063/1.2994996.
- [52] J.D. Chung, a. J.H. McGaughey, M. Kaviani, Role of Phonon Dispersion in Lattice Thermal Conductivity Modeling, *J. Heat Transfer.* 126 (2004) 376. doi:10.1115/1.1723469.
- [53] P.G. Klemens, The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 68 (2002) 1113–1128. doi:10.1088/0370-1298/68/12/303.
- [54] H.J. Goldsmid, a. W. Penn, Boundary scattering of phonons in solid solutions, *Phys. Lett. A.* 27 (1968) 523–524. doi:10.1016/0375-9601(68)90898-0.
- [55] G. Meisner, D. Morelli, S. Hu, J. Yang, C. Uher, Structure and Lattice Thermal Conductivity of Fractionally Filled Skutterudites: Solid Solutions of Fully Filled and Unfilled End Members, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 3551–3554. doi:10.1103/PhysRevLett.80.3551.
- [56] V. Keppens, D. Mandrus, B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, et al., Localized vibrational modes in metallic solids, *Lett. to Nat.* 395 (1998) 876–878. doi:10.1038/27625.
- [57] W. Jeitschko, A.J. Foecker, D. Paschke, M. V Dewalsky, C.B.H. Evers, B. Künnen, et al., Crystal Structure and Properties of Some Filled and Unfilled Skutterudites: GdFe₄P₁₂, SmFe₄P₁₂, NdFe₄As₁₂, Eu_{0.54}Co₄Sb₁₂, Fe_{0.5}Ni_{0.5}P₃, CoP₃, and NiP₃, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 626 (2000) 1112–1120. doi:10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5<1112::AID-ZAAC1112>3.0.CO;2-E.
- [58] S. Ballikaya, N. Uzar, S. Yildirim, J.R. Salvador, C. Uher, High thermoelectric performance of In, Yb, Ce multiple filled CoSb₃ based skutterudite compounds, in: *J. Solid State Chem., Elsevier*, 2012: pp. 31–35. doi:10.1016/j.jssc.2012.03.029.

- [59] B. Duan, P. Zhai, L. Liu, Q. Zhang, Thermoelectric Properties of Trisubstituted Skutterudite $\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Ge}_{1-x-y}\text{Te}_x\text{Se}_y$ Compounds, *J. Electron. Mater.* 41 (2011) 1120–1124. doi:10.1007/s11664-011-1841-4.
- [60] S.Q. Bai, X. Shi, L.D. Chen, Lattice thermal transport in $\text{Ba}_x\text{RE}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (RE=Ce, Yb, and Eu) double-filled skutterudites, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 202102. doi:10.1063/1.3429606.
- [61] L. Xi, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, Filled skutterudites: from single to multiple filling, *J. Korean Ceram. Soc.* 47 (2010) 54–60. doi:10.4191/KCERS.2010.47.1.054.
- [62] G.A. Lamberton, S. Bhattacharya, R.T. Littleton, M.A. Kaeser, R.H. Tedstrom, T.M. Tritt, et al., High figure of merit in Eu-filled CoSb_3 -based skutterudites, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 598. doi:10.1063/1.1433911.
- [63] T. He, J. Chen, H.D. Rosenfeld, M.A. Subramanian, Thermoelectric Properties of Indium-Filled Skutterudites., *Cheml. Mater.* 18 (2006) 759–762. doi:10.1002/chin.200615012.
- [64] Z. Wenyu, W. Ping, Z. Qingjie, D. Chunlei, L. Lisheng, T. Xinfeng, Enhanced thermoelectric performance in barium and indium double-filled skutterudite bulk materials via orbital hybridization induced by indium filler, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3713–3720. doi:10.1021/ja8089334.
- [65] J.L. Cohn, G.S. Nolas, V. Fessatidis, T.H. Metcalf, G. a. Slack, Glass-Like Heat Conduction in High-Mobility Crystalline Semiconductors, (1998) 4. doi:10.1103/PhysRevLett.82.779.
- [66] M. Christensen, A.B. Abrahamsen, N.B. Christensen, F. Juranyi, N.H. Andersen, K. Lefmann, et al., Avoided crossing of rattler modes in thermoelectric materials., *Nat. Mater.* 7 (2008) 811–815. doi:10.1038/nmat2273.
- [67] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, J. Yang, Z.F. Ren, G. Chen, Effect of filler mass and binding on thermal conductivity of fully filled skutterudites, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010). doi:10.1103/PhysRevB.82.195207.
- [68] P.A. Sharma, J.D. Sugar, Obstacles to applications of nanostructured thermoelectric alloys, *Front. Chem.* 2 (2014) 1–4. doi:10.3389/fchem.2014.00111.
- [69] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, et al., High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science*. 320 (2008) 634–638. doi:10.1126/science.1156446.
- [70] J.P. Heremans, M.S. Dresselhaus, L.E. Bell, D.T. Morelli, When thermoelectrics reached the nanoscale., *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 471–3. doi:10.1038/nnano.2013.129.
- [71] G. Kieslich, C.S. Birkel, I. Veremchuk, Y. Grin, W. Tremel, Thermoelectric properties of spark-plasma sintered nanoparticulate FeSb_2 prepared via a solution chemistry approach., *Dalton Trans.* 43 (2014) 558–62. doi:10.1039/c3dt51535d.
- [72] W. Wang, B. Poudel, J. Yang, D.Z. Wang, Z.F. Ren, High-yield synthesis of single-crystalline antimony telluride hexagonal nanoplates using a solvothermal approach, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13792–13793. doi:10.1021/ja054861p.

- [73] W. Wang, B. Poudel, J.Y. Huang, D.Z. Wang, S. Kunwar, Z.F. Ren, Synthesis of gram-scale germanium nanocrystals by a low-temperature inverse micelle solvothermal route, *Nanotechnology*. 16 (2005) 1126–1129. doi:10.1088/0957-4484/16/8/024.
- [74] J. Androulakis, C.H. Lin, H.J. Kong, C. Uher, C.I. Wu, T. Hogan, et al., Spinodal decomposition and nucleation and growth as a means to bulk nanostructured thermoelectrics: Enhanced performance in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te-PbS}$, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9780–9788. doi:10.1021/ja071875h.
- [75] J.R. Scotsman, R.J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M.G. Kanatzidis, Strong reduction of thermal conductivity in nanostructured PbTe prepared by matrix encapsulation, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4993–4995. doi:10.1021/cm0612090.
- [76] J. Krez, J. Schmitt, G. Jeffrey Snyder, C. Felser, W. Hermes, M. Schwind, Optimization of the carrier concentration in phase-separated half-Heusler compounds, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 13513. doi:10.1039/C4TA03000A.
- [77] M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: The new paradigm?, *Chem. Mater.* 22 (2010) 648–659. doi:10.1021/cm902195j.
- [78] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, et al., Cubic AgPbmSbTe_{2+m} : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit, *Science* (80-.). 303 (2004) 818–821. doi:10.1126/science.1092963.
- [79] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, et al., Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks, *Nano Lett.* 8 (2008) 2580–2584. doi:10.1021/nl8009928.
- [80] and Z.R. Giri Joshi, Hohyun Lee, Yucheng Lan, Xiaowei Wang, Gaohua Zhu, Dezhi Wang, Ryan W. Gould, Diana C. Cuff, Ming Y. Tang, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy, *Nano Lett.* 8 (2008) 4670–4674. doi:10.1021/nl8026795.
- [81] R.M. Costescu, D.G. Cahill, F.H. Fabreguette, Z. a Sechrist, S.M. George, Ultra-low thermal conductivity in Disordered, Layered WSe_2 Crystals, *Science* (80-.). 303 (2004) 989–990. doi:10.1126/science.1093711.
- [82] A. Minnich, G. Chen, Modified effective medium formulation for the thermal conductivity of nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 91–94. doi:10.1063/1.2771040.
- [83] R. Prasher, Thermal boundary resistance of nanocomposites, *Int. J. Heat Mass Transf.* 48 (2005) 4942–4952. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.04.034.
- [84] H. Zhong, J.R. Lukes, Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling, *Phys. Rev. B*. 74 (2006) 125403. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.125403.
- [85] M. Lundstrom, Z. Ren, Essential physics of carrier transport in nanoscale MOSFETs, *IEEE Trans. Electron Devices*. 49 (2002) 133–141. doi:10.1109/16.974760.
- [86] W.G. Zeier, A. Zevalkink, E. Schechtel, W. Tremel, G.J. Snyder, Thermoelectric properties of Zn-doped Ca_3AlSb_3 , *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 9826. doi:10.1039/c2jm31324c.

- [87] D.L. Rode, Electron Mobility in Direct-Gap Polar Semiconductors, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 1012–1024. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.2.1012>.
- [88] Y. Gao, Y. He, L. Zhu, G.A.O. Yuanwen, H.E. Yuezhou, Z.H.U. Linli, Impact of grain size on the Seebeck coefficient of bulk polycrystalline thermoelectric materials, *Chinese Sci. Bull.* 55 (2010) 16–21. doi:10.1007/s11434-009-0705-2.
- [89] D. Vashaee, A. Shakouri, Improved Thermoelectric Power Factor in Metal-Based Superlattices, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 106103. doi:10.1103/PhysRevLett.92.106103.
- [90] J.M.O. Zide, D. Vashaee, Z.X. Bian, G. Zeng, J.E. Bowers, a. Shakouri, et al., Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.19}\text{As}$ superlattices, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 205335. doi:10.1103/PhysRevB.74.205335.
- [91] A. Coelho, Topas Academic, Options. (2007).
- [92] R.W. Cheary, A. Coelho, Fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 109–121. doi:10.1107/S0021889891010804.
- [93] E.L. C. Stiewe, P. Ziolkowski, T. Dasgupta, G. Karpinski, High-Temperature Measurement of Seebeck Coefficient and Electrical Conductivity, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 1711–1718. doi:DOI: 10.1007/s11664-012-2404-z.
- [94] J. De Boor, E. Müller, Data analysis for Seebeck coefficient measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013). doi:10.1063/1.4807697.
- [95] D. Platzek, G. Karpinski, C. Drasar, E. Müller, Seebeck Scanning Microprobe for Thermoelectric FGM, *Mater. Sci. Forum.* 492-493 (2005) 587–592. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.492-493.587.
- [96] T. Schmidt, G. Kliche, H. Lutz, Structure refinement of skutterudite-type cobalt triantimonide, CoSb_3 , *Acta Cryst. Sect. C.* C43 (1987) 1678–1679. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108270187090590> (accessed November 18, 2014).
- [97] M.S. Schmökel, L. Bjerg, F.K. Larsen, J. Overgaard, S. Cenedese, M. Christensen, et al., Comparative study of X-ray charge-density data on CoSb_3 , *Acta Crystallogr. A.* 69 (2013) 570–82. doi:10.1107/S0108767313024458.
- [98] T. Caillat, A. Borshchevsky, J.-P. Fleurial, Properties of Single Crystalline Semiconducting CoSb_3 , *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4442. doi:doi:10.1063/1.363405.
- [99] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, Thermoelectric properties of CoSb_3 , *J. Alloys Compd.* 315 (2001) 193–197. doi:10.1016/S0925-8388(00)01275-5.
- [100] D.J. Singh, W.E. Pickett, Skutterudite antimonides: Quasilinear bands and unusual transport, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 11235–11238. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.11235>.
- [101] G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt, SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 89–116. doi:10.1146/annurev.matsci.29.1.89.

- [102] C.B.H. Evers, L. Boonk, W. Jeitschko, Alkaline Earth Transition Metal Antimonides AT₄Sb₁₂ (A=Ca,Sr,Ba; T=Fe, Ru, Os) with LaFe₄P₁₂ Structure, *Zeitschrift Fur Angorganische Und Allg. Chemie.* 620 (1994) 1028–1032. doi:10.1002/zaac.19946200613.
- [103] J. Peng, P. Alboni, J. He, B. Zhang, Thermoelectric properties of (In, Yb) double-filled CoSb₃ skutterudite, *J. Appl.* 65 (2008) 491–495. doi:10.3938/jkps.65.491.
- [104] L. Xi, J. Yang, C. Lu, Z. Mei, W. Zhang, L. Chen, Systematic study of the multiple-element filling in caged skutterudite CoSb₃, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2384–2394. doi:10.1021/cm903717w.
- [105] X. Xia, P. Qiu, X. Shi, X. Li, X. Huang, L. Chen, High-Temperature Oxidation Behavior of Filled Skutterudites YbyCo₄Sb₁₂, *J. Electron. Mater.* 41 (2012) 2225–2231. doi:10.1007/s11664-012-2038-1.
- [106] D.T. Morelli, G.P. Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe₄Sb₁₂, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 3777. doi:10.1063/1.358552.
- [107] A. Grytsiv, P. Rogl, H. Michor, E. Bauer, G. Giester, InyCo₄Sb₁₂ Skutterudite: Phase Equilibria and Crystal Structure, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 2940–2952. doi:10.1007/s11664-013-2679-8.
- [108] Y.G. Yan, W. Won, L. Li, I. Levin, J.A. Kaduk, M.R. Such, et al., Structures and thermoelectric properties of double- filled (Cax Ce_{1-x})Fe₄Sb₁₂ skutterudites, *J. Solid State Chem.* 218 (2014) 221–229.
- [109] P. Wei, W.-Y. Zhao, C.-L. Dong, X. Yang, J. Yu, Q.-J. Zhang, Excellent performance stability of Ba and In double-filled skutterudite thermoelectric materials, *Acta Mater.* 59 (2011) 3244–3254. doi:10.1016/j.actamat.2011.01.064.
- [110] C. Godart, E.B. Lopes, A.P. Gonc, Thermoelectric Promise of (InxSnx)Co₄Sb₁₂ Materials, *ACTA Phys. Pol.* 113 (2008) 403–406. <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/113/a113z1099.pdf>.
- [111] M. Puyet, High temperature transport properties of partially filled CaxCo₄Sb₁₂ skutterudites, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 4852. doi:10.1063/1.1688463.
- [112] B.C. Sales, D. Mandrus, B.C. Chakoumakos, V. Keppens, J.R. Thompson, Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 15081–15089. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.15081>.
- [113] G.A. Slack, New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling, in: D.M. Rowe (Ed.), *CRC Handb. Thermoelectr.*, 1995. doi:10.1201/9781420049718.ch34.
- [114] X.Y. Li, L.D. Chen, J.F. Fan, W.B. Zhang, T. Kawahara, T. Hirai, Thermoelectric properties of Te-doped CoSb₃ by spark plasma sintering, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 083702. doi:10.1063/1.2067704.
- [115] W.-S. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li, L.-D. Zhao, Thermoelectric property of fine-grained CoSb₃ skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 566–572. doi:10.1088/0022-3727/40/2/035.

- [116] J. Yang, Y. Chen, W. Zhu, J. Peng, S. Bao, X. Fan, et al., Effect of Ia filling on thermoelectric properties of $\text{La}_x\text{Co}_{3.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Sb}_{12}$ -filled skutterudite prepared by MA-HP method, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 212–216. doi:10.1016/j.jssc.2005.10.029.
- [117] H. Li, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher, High performance $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 92–95. doi:10.1063/1.3099804.
- [118] K. Biswas, S. Muir, M.A. Subramanian, Rapid microwave synthesis of indium filled skutterudites: An energy efficient route to high performance thermoelectric materials, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2288–2290. doi:10.1016/j.materresbull.2011.08.058.
- [119] T. Liang, X. Su, Y. Yan, G. Zheng, Q. Zhang, H. Chi, et al., Ultra-fast synthesis and thermoelectric properties of Te doped skutterudites, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 17914–17918. doi:10.1039/C4TA02780A.
- [120] J. Zhang, B. Xu, L.M. Wang, D. Yu, J. Yang, F. Yu, et al., High-pressure synthesis of phonon-glass electron-crystal featured thermoelectric $\text{Li}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, *Acta Mater.* 60 (2012) 1246–1251. doi:10.1016/j.actamat.2011.10.059.
- [121] H. Okamoto, Phase Diagramm of Co-Sb (Cobalt-Antimony), *J. Phase Equilibria Diffus.* 26 (2005) 198–198. doi:10.1361/15477030523229.
- [122] J.W. Sharp, E.C. Jones, R.K. Williams, P.M. Martin, B.C. Sales, Thermoelectric properties of CoSb_3 and related alloys, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1013. doi:10.1063/1.360402.
- [123] A.A.L.E.A. Smalley, S. Kim, D.D.C.D. Johnson, Effects of composition and annealing on the electrical properties of CoSb_3 , *Chem. Mater.* 15 (2003) 3847–3851. doi:10.1021/cm030315o.
- [124] C. a. Figueirêdo, M.R. Gallas, J.E. Zorzi, C. a. Perottoni, Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Sb}_{0.20}\text{CoSb}_{2.80}$ skutterudite, *J. Alloys Compd.* 598 (2014) 266–271. doi:10.1016/j.jallcom.2014.01.215.
- [125] H. Anno, K. Matsubara, T. Caillat, J.-P. Fleurial, Valence-band structure of the skutterudite compounds CoAs_3 , CoSb_3 , and RhSb_3 studied by x-ray photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 10737–10743. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.10737>.
- [126] W.-S. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li, L.-D. Zhao, Effects of Sb compensation on microstructure, thermoelectric properties and point defect of CoSb_3 compound, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6784–6790. doi:10.1088/0022-3727/40/21/044.
- [127] D. Mandrus, A. Migliori, T.W. Darling, M.F. Hundley, E.J. Peterson, J.D. Thompson, Electronic transport in lightly doped CoSb_3 , *Phys. Rev. B.* 52 (1995) 4926–4931. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.4926>.
- [128] Z.M. Gibbs, H.-S. Kim, H. Wang, G.J. Snyder, Band gap estimation from temperature dependent Seebeck measurement—Deviations from the $2e|S|_{\text{max}}T_{\text{max}}$ relation, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 022112. doi:10.1063/1.4905922.

- [129] C. Chubilleau, B. Lenoir, C. Candolfi, P. Masschelein, a. Dauscher, E. Guilmeau, et al., Thermoelectric properties of $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites with embedded PbTe or ZnO nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 589 (2013) 513–523. doi:10.1016/j.jallcom.2013.11.204.
- [130] J.X. Zhang, Q.M. Lu, K.G. Liu, L. Zhang, M.L. Zhou, Synthesis and thermoelectric properties of CoSb_3 compounds by spark plasma sintering, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1981–1984. doi:10.1016/j.matlet.2003.11.032.
- [131] I. Devos, M. Womes, Lithium insertion mechanism in CoSb_3 analysed by ^{121}Sb Mössbauer spectrometry, X-ray absorption spectroscopy and electronic structure calculations, *J. Mater.* (2004) 1759–1767. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2004/jm/b312618h> (accessed November 18, 2014).
- [132] I. Devos, M. Womes, M. Heilemann, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, J.L. Tirado, Lithium insertion mechanism in CoSb_3 analysed by ^{121}Sb Mössbauer spectrometry, X-ray absorption spectroscopy and electronic structure calculations, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1759. doi:10.1039/b312618h.
- [133] L.C. Yinglu Tang^{1*}, Yuting Qiu^{2, 3*}, Lili Xi², Xun Shi², Wenqing Zhang², G.J.S. Su-Ming Tseng⁴, Sinn-wen Chen⁴, Phase diagram of In-Co-Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites, *Energy& Environ. Sci.* 00 (2013) 1–3. doi:10.1039/C3EE43240H.
- [134] Y. Tang, Y. Qiu, L. Xi, X. Shi, W. Zhang, L. Chen, et al., Phase diagram of In–Co–Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 812–819. doi:10.1039/c3ee43240h.
- [135] A. Sesselmann, T. Dasgupta, K. Kelm, E. Müller, S. Perlt, S. Zastrow, Transport properties and microstructure of indium-added cobalt–antimony-based skutterudites, *J. Mater. Res.* 26 (2011) 1820–1826. doi:10.1557/jmr.2011.102.
- [136] R.C. Mallik, J.-Y. Jung, S.-C. Ur, I.-H. Kim, Thermoelectric Properties of $\text{In}_z\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Skutterudites, *Met. Mater. Int.* 14 (2008) 223–228. doi:10.3365/met.mat.2008.04.223.
- [137] L.D. Chen, T. Kawahara, X.F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J.S. Dyck, et al., Anomalous barium filling fraction and n-type thermoelectric performance of $\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1864. doi:10.1063/1.1388162.
- [138] X. Shi, W. Zhang, L.D. Chen, J. Yang, C. Uher, Thermodynamic analysis of the filling fraction limits for impurities in CoSb_3 based on ab initio calculations, *Acta Mater.* 56 (2008) 1733–1740. doi:10.1016/j.actamat.2007.12.012.
- [139] Y. Pei, J. Yang, L. Chen, Improving thermoelectric performance of caged compounds through light-element filling, *Appl. Phys.* 042101 (2009) 1–3. doi:10.1063/1.3182800.
- [140] X. Shi, J. Yang, J.R. Salvador, M. Chi, J.Y. Cho, H. Wang, et al., Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7837–46. doi:10.1021/ja111199y.
- [141] Z. Mei, J. Yang, Y. Pei, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, Alkali-metal-filled CoSb_3 skutterudites as thermoelectric materials: Theoretical study, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 045202. doi:10.1103/PhysRevB.77.045202.

- [142] C.F. Burmeister, A. Kwade, Process engineering with planetary ball mills, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7660–7667. doi:10.1039/c3cs35455e.
- [143] Y.Z. Pei, J. Yang, L.D. Chen, W. Zhang, J.R. Salvador, J. Yang, Improving thermoelectric performance of caged compounds through light-element filling, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 042101. doi:10.1063/1.3182800.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Adresse Lina-Bucksath-Str. 20,
55122 Mainz

Kontakt Daten Telefon: +49 (6131) 4975363
Mobil: +49 (176) 99816675
E-Mail: eduard.visnow@gmail.com

Nationalität Deutsch

Geboren am 06.05.1983
in Nikolajew, die Ukraine

Akademische Ausbildung

04/2004 - 09/2011 **Diplom Chemie**
Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Deutschland
Studienschwerpunkte:
- Anorganische Chemie
- Physikalische Chemie
- Organische Chemie
- Makromolekulare Chemie
Thema der Diplomarbeit: "Verbesserung der
thermoelektrischen Eigenschaften einer $Ti_{1+x}FeSb$ -Verbindung
mit $AlLiSi$ -Struktur"

11/2011 – 10/2015 **Promotion in Chemie**
Johannes Gutenberg - Universität Mainz, Deutschland
Thema: "Thermoelektrische und strukturelle Eigenschaften
gefüllter Skutterudite, sowie Verbesserung ihres Gütefaktors
durch Nanostrukturierung"

Schule

- 09/1989 – 06/1998 Schule Nr. 34
Nikolajew, die Ukraine
- 09/1998 – 06/1999 Teilnahme am Schüleraustauschprogram Nahale
Kibbuz Alumot, Israel
- 09/1999 – 12/1999 Schule Nr. 34
Nikolajew, die Ukraine
- 03/2000 – 06/2000 Gastschüler auf dem staatlichen Gymnasium
Worms, Deutschland
- 09/2000 – 03/2004 Staatliches Eifel-Gymnasium Neuerburg, Deutschland
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Berufserfahrung

- 11/2011 – 10/2015 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wolfgang Tremel
Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Deutschland
Aufgaben: Optimierung der thermoelektrischen Verbindungen,
Materiallieferung an Projektpartner, sowie Präsentation der
Ergebnisse. Unterstützung der PXRDLabormitarbeiter.
- 01/2011 - 06/2011 **Wissenschaftliche Hilfskraft** ohne Abschlussprüfung
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wolfgang Tremel
Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Deutschland
Aufgabe: Nasschemische Präparation der FeSb₃-Nanopartikel
- 05/2006 - 09/2010 **Angestellter des Bewirtungsbetriebes "Pieter van Aemstel"**
GmbH
Rheinufer, 55252 Mainz-Kastel, Deutschland
Aufgabe: Kellner

Qualifikationen

Zertifikate

- 09/2012 Fortbildungskurs „**Structure, Microstructure and Nanostructure: exploiting the potential of powder diffraction techniques**“
AIC International School
Trento, Italien
- 11/2014 Fortbildungskurs „**Führung für Nachwuchskräfte**“
Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh)
Frankfurt am Main
- 02/2015 Zertifikat über die Teilnahme und über das Halten des Vortrages
Hemdsärmelkolloquium 2015
München
- 03/2015 Fortbildungskurs „**Betriebswirtschaftslehre für Chemiker**“
Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh)
Frankfurt am Main
- 03/2015 Fortbildungskurs „**Grundlagen des Projektmanagements: Erfolgreich das Promotionsprojekt managen**“
Allgemeiner Promotionskoller (APK)
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- 03/2015 Fortbildungskurs "**Gekonnt präsentieren**"
Allgemeiner Promotionskoller (APK)
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Sprachkenntnisse

- | | |
|-------------|------------------------------|
| Russisch | Muttersprache |
| Deutsch | Muttersprache (Zweisprachig) |
| Englisch | Fließend |
| Ukrainisch | Gute Kenntnisse |
| Französisch | Basiskenntnisse |
| Hebräisch | Basiskenntnisse |

Computerkenntnisse

MS Office	Sehr gute Kenntnisse
MS Windows	Sehr gute Kenntnisse
Topas Academic	Sehr gute Kenntnisse
Bruker EVA	Sehr gute Kenntnisse
Cristal Impact Diamond	Basiskenntnisse
QtiPlot	Sehr gute Kenntnisse
OriginLab Software	Gute Kenntnisse

Führerschein

Führerscheinklasse B

Interessen

Reisen, Lesen, Laufen, Fitness

Publikationen

E. Visnow, C.P. Heinriche, A. Schmitz, J. de Boor, P. Leidich, B. Klobes, R. P. Hermann, W. E. Müller, and W. Tremel, On the True Indium Content of In-Filled Skutterudites, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 16 7818–7827

G. Kieslich, I. Veremchuk, I. Antonyshyn, W. G. Zeier, K. Weldert, C. S. Birkel, Heinrich, E. Visnow, M. Panthöfer, U. Burkhardt, Y. Grin, W. Tremel, Crystallographic Shear to Reduce Lattice Thermal Conductivity: High Temperature Thermoelectric Characterization of Spark Plasma Sintered Magneli Phases $WO_{2.90}$ and $WO_{2.722}$, *Phys. Chem. Chem Phys.* 2013, 15, 15399-15403.