
Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in thermoelektrischen Chalkopyriten und tetradymitartigen Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
“Doktor der Naturwissenschaften”
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie,
Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Rut Berrens
geb. in Saarlouis
Mainz, August 2017

1. Berichtstatter

2. Berichtstatterin

Tag der mündlichen Prüfung:

Danksagung

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	III
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis.....	XV
Symbolverzeichnis	XVII
Deutscher Abstract	XIX
Englischer Abstract.....	XXI
1 Einleitung.....	1
1.1 Allgemeines zur Thermoelektrik.....	2
1.2 Transporteigenschaften.....	4
1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit.....	4
1.2.2 Wärmeleitfähigkeit.....	4
1.3 Thermoelektrische Gütezahl ZT	6
1.4 Optimierung der Gütezahl	7
1.5 Materialien	8
1.5.1 Chalkopyrite	8
1.5.2 Tetradymitartige ternäre Chalkogenide.....	11
1.5.3 SnSb ₂ Se ₄	13
2 Experimentell	17
2.1 Synthese	17
2.1.1 Allgemeines Vorgehen.....	17
2.1.2 Synthese Chalkopyrite.....	17
2.1.3 Synthese Tetradymitartige.....	18
2.2 Pressen.....	19
2.3 Chemische Charakterisierung.....	19
2.3.1 XRD.....	19
2.3.2 Thermogravimetrie	20

2.3.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	20
2.4	Transporteigenschaften.....	20
2.4.1	Wärmeleitfähigkeit.....	20
2.4.2	Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient	21
3	Chalkopyrite.....	23
3.1	$\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	23
3.1.1	Chemische Charakterisierung.....	23
3.1.2	Thermoelektrische Charakterisierung.....	28
3.2	$\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$	31
3.3	Weitere Chalkopyrite.....	33
4	SnSb_2Se_4	35
5	Tetradymitartige.....	37
5.1	$\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	37
5.1.1	Strukturelle und Chemische Charakterisierung.....	37
5.1.2	Thermoelektrische Charakterisierung.....	40
5.2	$\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	45
5.2.1	Strukturelle Charakterisierung.....	45
5.2.2	Thermoelektrische Charakterisierung.....	47
5.3	$\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	51
6	Zusammenfassung.....	55
6.1	Chalkopyrite	55
6.2	SnSb_2Se_4	56
6.3	Tetradymitartige.....	56
7	Anhang.....	59
7.1	Chalkopyrite	59
7.1.1	Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der Reihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	59
7.1.2	Thermoelektrische Messungen der Reihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	64
7.1.3	Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen weitere Chalcopyrite.....	66
7.2	Tetradymitartige.....	68

7.2.1	Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der Reihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	68
7.2.2	Thermoelektrische Messungen der Reihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	73
7.2.3	Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der Reihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	75
7.2.4	Thermoelektrische Messungen der Reihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	79
7.2.5	Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der Reihe $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	81
7.3	Literaturverzeichnis.....	87
7.4	Lebenslauf.....	93

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts.....	2
Abbildung 1-2 Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Moduls.....	3
Abbildung 1-3 Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften sowie der Gütezahl von der Ladungsträgerkonzentration.....	7
Abbildung 1-4 Strukturen der diamantartigen Verbindungen.....	9
Abbildung 1-5 Chalkopyritstruktur am Beispiel von CuGaTe_2	10
Abbildung 1-6 Schichtstrukturen der Reihe $(\text{AX})_x(\text{B}_2\text{X}_3)_y$	11
Abbildung 1-7 Kristallstruktur von AB_2X_4	12
Abbildung 1-8 Kristallstruktur von SnSb_2Se_4	14
Abbildung 2-1 a) CuGaTe_2 ; b) CuAlTe_2 ; c) CuAlSe_2 ; d) CuAlS_2	18
Abbildung 2-2 SnSb_2Te_4	18
Abbildung 2-3 SPS-Tabletten von a) CuAlTe_2 und b) $\text{CuAl}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$; c) Stücke einer $\text{CuAl}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{Te}_2$ -Tablette, zurechtgeschnitten für thermoelektrische Messungen; d) Tablette aus SnSb_2Te_4	19
Abbildung 3-1 a) Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche) von CuAlTe_2 , das Inset zeigt die verfeinerten Gitterparameter a und c der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$; b) Röntgenpulverdiffraktogramme der Reihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	23
Abbildung 3-2 DTA/TG-Messung von CuAlTe_2 (links), $\text{CuAl}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$ (mittig) und CuGaTe_2 (rechts).....	25
Abbildung 3-3 REM-Bilder von CuAlTe_2 nach verschiedenen Zeiten in der Kugelmühle.....	26
Abbildung 3-4 a) Röntgenpulverdiffraktogramme von CuAlTe_2 nach verschiedenen Zeiten in der Kugelmühle, b) Röntgenpulverdiffraktogramm von CuAlTe_2 nach 12 Stunden in der Kugelmühle bei verschiedenen Umdrehungen pro Minute.....	27
Abbildung 3-5 REM-Bilder von CuAlTe_2 nach 12 Stunden in der Kugelmühle bei verschiedenen Mahlggeschwindigkeiten.....	27
Abbildung 3-6 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	28
Abbildung 3-7 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	29
Abbildung 3-8 Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	30
Abbildung 3-9 Temperaturabhängigkeit der Leistungsfaktoren der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	30

Abbildung 3-10 Temperaturabhängigkeit der Gütezahlen der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	31
Abbildung 3-11 Röntgenpulverdiffraktogramme der Reihe $\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$	32
Abbildung 4-1 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSb_2Se_4	35
Abbildung 4-2 a) DTA/TG-Messung von SnSb_2Se_4 ; b) Röntgenpulverdiffraktogramm	36
Abbildung 4-3 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten von SnSb_2Se_4	36
Abbildung 5-1 a) Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$; b) Ausschnitt aus den Diffraktogrammen von a); das Inset zeigt die aus der Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter a und c, deren Verlauf der Vegardschen Regel folgt.	37
Abbildung 5-2 a) Ausschnitt aus der Elementarzelle, Verschiebung der Atompositionen ist als Split-Lage dargestellt; b) Verfeinerte z-Koordinaten der Positionen Sb und Te(1) der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$; c) Bindungswinkel in den Metall-Chalkogen-Oktaedern, die gestrichelten Linien zeigen die perfekten Oktaederwinkel 90° und 180°	39
Abbildung 5-3 a) DTA/TG-Messung von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$; b) Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$ nach Aufheizen der Verbindung auf verschiedenen Temperaturen.	40
Abbildung 5-4 Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	41
Abbildung 5-5 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	42
Abbildung 5-6 Temperaturabhängigkeit der Leistungsfaktoren der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	42
Abbildung 5-7 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	43
Abbildung 5-8 Temperaturabhängigkeit a) der elektronischen und b) der Gitterwärmeleitfähigkeit der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	44
Abbildung 5-9 Temperaturabhängigkeit der Gütezahlen der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	45
Abbildung 5-10 a) Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-2$; b) Ausschnitt aus den Diffraktogrammen von a); Das Inset zeigt die verfeinerten Gitterparameter a und c, sowie den Trend nach der Vegardschen Regel.....	45
Abbildung 5-11 a) Verfeinerte z-Koordinaten der Positionen Sb und Te(1) der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-2$; b) Bindungswinkel in den Metall-Chalkogen-Oktaedern, die gestrichelten Linien zeigen die perfekten Oktaederwinkel 90° und 180°	47
Abbildung 5-12 Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	48

Abbildung 5-13 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	48
Abbildung 5-14 Temperaturabhängigkeit der Leistungsfaktoren der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	49
Abbildung 5-15 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	49
Abbildung 5-16 Temperaturabhängigkeit a) der elektronischen und b) der Gitterwärmeleitfähigkeit der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	50
Abbildung 5-17 Temperaturabhängigkeit der Gütezahlen der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	51
Abbildung 5-18 a) Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2,5$; b) Ausschnitt aus den Diffraktogrammen von a); Das Inset zeigt die verfeinerten Gitterparameter a und c, sowie den Trend nach der Vegardschen Regel.....	52
Abbildung 5-19 a) Ausschnitt aus der Elementarzelle, Verschiebung der Atompositionen ist als Split-Lage dargestellt; b) Verfeinerte z-Koordinaten der Positionen Bi und Te(1) der Substitutionsreihe $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2,5$; b) Bindungswinkel in den Metall-Chalkogen-Oktaedern, die gestrichelten Linien zeigen die perfekten Oktaederwinkel 90° und 180°	54
Abbildung 7-1 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Te}_2$	59
Abbildung 7-2 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Te}_2$	60
Abbildung 7-3 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Te}_2$	60
Abbildung 7-4 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Te}_2$	61
Abbildung 7-5 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$	61
Abbildung 7-6 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Te}_2$	62
Abbildung 7-7 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{Te}_2$	62
Abbildung 7-8 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Te}_2$	63
Abbildung 7-9 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Te}_2$	63
Abbildung 7-10 Röntgenpulverdiffraktogramm von CuGaTe_2	64
Abbildung 7-11 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{CuAl}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Te}_2$	64
Abbildung 7-12 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{CuAl}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Te}_2$	65
Abbildung 7-13 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{CuAl}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Te}_2$	65
Abbildung 7-14 Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen von CuAlSe_2 (schwarz) und Cu_2Se (grün).....	66

Abbildung 7-15 Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen von CuAlS_2 (schwarz) und CuS (grün).....	66
Abbildung 7-16 Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Pawleyverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen von AgAlTe_2 (schwarz) und Ag_9AlTe_6 (grün).....	67
Abbildung 7-17 Röntgenpulverdiffraktogramme der Reihe $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlTe}_2$	67
Abbildung 7-18 Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	68
Abbildung 7-19 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSb_2Te_4	68
Abbildung 7-20 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{3,75}\text{Se}_{0,25}$	69
Abbildung 7-21 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{0,5}$	69
Abbildung 7-22 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{3,25}\text{Se}_{0,75}$	70
Abbildung 7-23 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$	70
Abbildung 7-24 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2,75}\text{Se}_{1,25}$	71
Abbildung 7-25 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$	71
Abbildung 7-26 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$	72
Abbildung 7-27 Simulation der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	72
Abbildung 7-28 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von SnSb_2Te_4	73
Abbildung 7-29 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{0,5}$	73
Abbildung 7-30 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$	74
Abbildung 7-31 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$	74
Abbildung 7-32 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$	74
Abbildung 7-33 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	75
Abbildung 7-34 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_4$	75
Abbildung 7-35 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_{1,25}\text{Bi}_{0,75}\text{Te}_4$	76
Abbildung 7-36 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSbBiTe_4	76
Abbildung 7-37 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_{0,75}\text{Bi}_{1,25}\text{Te}_4$	77
Abbildung 7-38 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Te}_4$	77
Abbildung 7-39 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_{0,25}\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_4$	78
Abbildung 7-40 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnBi_2Te_4	78

Abbildung 7-41 Simulation der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ 79

Abbildung 7-42 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_4$ 79

Abbildung 7-43 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von SnSbBiTe_4 80

Abbildung 7-44 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Te}_4$ 80

Abbildung 7-45 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{3,75}\text{Se}_{0,25}$ 81

Abbildung 7-46 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{0,5}$ 81

Abbildung 7-47 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{3,25}\text{Se}_{0,75}$ 82

Abbildung 7-48 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_3\text{Se}$ 82

Abbildung 7-49 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{2,75}\text{Se}_{1,25}$ 83

Abbildung 7-50 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$ 83

Abbildung 7-51 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{2,25}\text{Se}_{1,75}$ 84

Abbildung 7-52 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ 84

Abbildung 7-53 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{1,5}\text{Se}_{2,5}$ 85

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1 Kristallographische Daten von CuGaTe_2	9
Tabelle 1-2 Kristallographische Daten von SnSb_2Te_4	13
Tabelle 1-3 Kristallographische Daten von SnSb_2Se_4	14
Tabelle 3-1 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumen und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$	24
Tabelle 3-2 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumen, Besetzung der Kupferposition und R_{wp} -Werte verschiedener Zusammensetzungen von „ CuAlTe_2 “.....	25
Tabelle 3-3 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumen und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$	32
Tabelle 5-1 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumina, Besetzungen der Anionenpositionen mit Selen und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	38
Tabelle 5-2 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumina, Besetzungen der Kationenpositionen Sn und Sb mit Bismut und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$	46
Tabelle 5-3 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumina und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$	52
Tabelle 5-4 Besetzung der Kationenpositionen Sn und Sb mit Bismut sowie der Anionenpositionen mit Selen.....	53

Symbolverzeichnis

A	Querschnittsfläche
a	Temperaturleitfähigkeit
c	spezifische Wärmekapazität
C_v	Wärmekapazität
DTA	Differenz-Thermoanalyse
e	Ladung eines Ladungsträgers
h	Planck-Konstante
I	Stromstärke
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Lorenz-Zahl
l	Länge
m^*	effektive Masse
N	Anzahl Atome pro Formeleinheit
n	Ladungsträgerkonzentration
q	Wärmefluss
R	elektrischer Widerstand
S	Seebeck-Koeffizient eines Materials
S_{AB}	Seebeck-Koeffizient einer Leiterschleife aus den Materialien A und B
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
U	Spannung
U_T	Thermospannung
ZT	thermoelektrische Gütezahl
η	Wirkungsgrad
η_C	Carnot-Wirkungsgrad
κ	Wärmeleitfähigkeit
κ_{el}	elektrischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit
κ_G	Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit
Λ	mittlere freie Weglänge
μ	Beweglichkeit der Ladungsträger
v	Geschwindigkeit der Phononen
π_{AB}	Peltier-Koeffizient
ρ	spezifischer Widerstand
ρ_d	Dichte
σ	elektrische Leitfähigkeit
τ	Thomson-Koeffizient

Deutscher Abstract

Thermoelektrische Materialien, mit denen es möglich ist, Wärme in elektrische Energie umzuwandeln, stellen eine interessante Möglichkeit dar, die bei allen technischen Prozessen entstehende Abwärme zu nutzen und damit zur Abwendung der drohenden Energiekrise beizutragen. Um einen möglichst hohen Nutzen aus der Abwärme zu erhalten, muss die Effizienz der für thermoelektrische Generatoren verwendeten Materialien erhöht werden. Als geeignete Verbindungen haben sich bisher vor allem Chalkogenide wie Bi_2Te_3 hervorgetan. Einen großen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften haben vor allem die Struktur einer Verbindung sowie Defekte, die in dieser auftreten können. Solche Fehler können bereits intrinsisch vorhanden sein oder durch gezieltes Einwirken von außen, zum Beispiel durch Substitution oder Dotierung, eingebracht werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher die Struktur und die thermoelektrischen Eigenschaften verschiedener Chalkogenide sowie der Einfluss von Defekten und einer Substitution mit isovalenten Ionen untersucht.

Die guten thermoelektrischen Eigenschaften des Chalkopyrits CuGaTe_2 sowie die Ähnlichkeit von Aluminium und Gallium motivierten die genauere Betrachtung der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$. Der Einfluss der Substitution auf die Struktur ist aufgrund des minimalen Radienunterschieds von Aluminium und Gallium sehr gering. Den größten Einfluss sowohl auf die Gitterparameter als auch auf die Seebeck-Koeffizienten und die spezifischen Widerstände scheinen Defekte, insbesondere Kupfer-Fehlstellen, auszuüben. Die geringe mechanische Stabilität der gesinterten Tabletten stellte ein Problem für die Messungen dar, welches auch nicht durch vorhergehendes Zerkleinern der Pulver in der Kugelmühle gelöst werden konnte. Dennoch konnten ZT-Werte bis 0,5 bei 673 K erreicht werden.

Sb_2Te_3 gehört zu den meist erforschten thermoelektrischen Materialien, da mit dieser Verbindung hohe ZT-Werte erreicht werden können. Mischt man dieses mit SnTe , so erhält man ternäre Schichtverbindungen, die sich durch niedrige spezifische Widerstände und Wärmeleitfähigkeiten auszeichnen. Durch zusätzliche Substitution können die thermoelektrischen Eigenschaften von SnSb_2Te_4 noch weiter optimiert werden. Zunächst wurden daher die Synthese von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ und die Auswirkungen der Substitution von Tellur durch Selen auf die Struktur und die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Durch den Einbau des kleineren Selens werden die Gitterparameter kleiner und die in der Struktur vorhandenen Metall-Tellur-Oktaeder sind weniger verzerrt. Die Hauptladungsträger in diesen Verbindungen sind Löcher, die durch Substitutionsdefekte (Sb'_{Te}) entstehen. Durch die Substitution von Tellur durch Selen werden die Metall-Chalkogen-Bindungen polarer und es entstehen weniger Defekte. Die Anzahl der Ladungsträger sinkt also mit steigendem Selengehalt. Dies hat einen positiven Einfluss auf die Seebeck-Koeffizienten und den elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit, was sich wiederum

positiv auf die Gütezahlen auswirkt. Der Austausch der Hälfte des Tellurs durch Selen führt zu einer Verdopplung des ZT-Wertes.

Durch die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften in $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ bestärkt, wurde außerdem die Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ genauer betrachtet. Der Einbau von Bismut bewirkt eine Vergrößerung der Gitterparameter. Zudem kommt es zu einer Mischbesetzung von Zinn und Bismut. Die Bindungen von Bismut und Tellur sind polarer als die von Antimon und Tellur, wodurch weniger Substitutionsdefekte M'_{Te} und damit weniger Ladungsträger entstehen. Wie auch bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ kommt es dadurch zu einer Erhöhung der Seebeck-Koeffizienten und einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeiten. Für $\text{SnSb}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Te}_4$ konnte dadurch ein ZT-Wert erreicht werden, der mehr als dreimal so hoch ist wie der des SnSb_2Te_4 .

Abschließend wurde die Substitutionsreihe $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ untersucht. Wie auch bei der antimonhaltigen Verbindung verringern sich sowohl die Gitterparameter als auch die Verzerrung der Metall-Chalkogen-Oktaeder.

Englischer Abstract

Thermoelectric materials are characteristically known for their ability to convert thermal to electrical energy. They represent an attractive way to utilize waste heat that is generated within many technical processes, providing a potential solution the looming energy crisis. In order to obtain the greatest possible benefit from the waste heat, the efficiency of the materials used for thermoelectric generators must be increased. To date, it is primarily chalcogenides such as Bi_2Te_3 , that have excelled as suitable thermoelectric materials. The structure of a compound, as well as occurring defects, have a great influence on the thermoelectric properties. These defects may already be present intrinsically, or can be externally introduced, for example via substitution or doping. Hence, the structure and the thermoelectric properties of various chalcogenides have been investigated, as well as the influence of defects and substitution with isovalent ions on these properties.

The favorable thermoelectric properties of the chalcopyrite CuGaTe_2 as well as the similarity of aluminum and gallium motivated the closer examination of the substitution series $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$. The influence of the substitution on the structure is very small due to the minimal radii difference between aluminum and gallium. The greatest influence on the lattice parameters as well as the Seebeck coefficients and the specific resistances appear to be defects, particularly copper vacancies. The low mechanical stability of the sintered tablets presented a problem for the measurements, which could not be solved by grinding the powders in the ball mill before sintering. Nevertheless, ZT values up to 0.5 at 673 K could be achieved.

Sb_2Te_3 is one of the most investigated thermoelectric materials, as high ZT values can be achieved. Through mixing with SnTe , ternary layer compounds are obtained, which are characterized by low specific resistances and thermal conductivities. The thermoelectric properties of SnSb_2Te_4 can be further optimized by substitution. Initially, the synthesis of $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ and the effects of the substitution of tellurium by selenium, regarding the structure and the thermoelectric properties were investigated. By incorporating the smaller selenium the lattice parameters become smaller, and the metal-tellurium-octahedra present in the structure are less distorted. The main charge carriers in these compounds are holes formed by antisite defects (Sb'_{Te}). By replacing tellurium with selenium, the metal-chalcogen-bonds become more polar, and fewer defects develop. The number of charge carriers thus decreases with increasing selenium content. This has a positive influence on the Seebeck coefficients and the electronic thermal conductivity, which in turn has a positive effect on the figure of merit. The exchange of half of the tellurium by selenium leads to a doubling of the ZT value.

Encouraged by the improved thermoelectric properties of $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$, the substitution series $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ was examined in more detail. The incorporation of bismuth increases the lattice parameters. In addition, a mixed site occupancy of tin and bismuth occurs. The bonds of bismuth

and tellurium are more polar compared to those of antimony and tellurium, which results in less antisite defects M'_{Te} and therefore less charge carriers. This leads to an increase of the Seebeck coefficients and a reduction of the thermal conductivities. Thus, the ZT value of $\text{SnSb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Te}_4$ is more than three times larger as the one of SnSb_2Te_4 .

Finally, the substitution series $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ was investigated. As with the antimony-containing compound, both the lattice parameters and the distortion of the metal-chalcogen-octahedra are reduced.

1 Einleitung

Prognosen der Internationalen Energieagentur (IEA) besagen, dass sich der weltweite Energiebedarf bis 2040 um 45-55 % erhöhen wird.^[1] Zwar reichen die Vorkommen an fossilen Brennstoffen noch darüber hinaus, sie sind jedoch nicht unendlich und zudem ungleich verteilt. Die Verwendung erneuerbarer Energien wird daher immer wichtiger. Hinzu kommt, dass über 70 % der produzierten Energie als Abwärme verloren geht.^[2] Die Erforschung von effizienteren Produktionsmethoden und Nutzungsmöglichkeiten der erzeugten Abwärme sind daher essentiell zur Abwendung einer drohenden Energiekrise. Eine Möglichkeit, die unabsichtlich produzierte Wärme zu nutzen, bieten die thermoelektrischen Materialien.^[3,4] Sie sind in der Lage, Wärme in elektrische Energie umzuwandeln, und werden bereits seit den 1950er Jahren als Generatoren zur Energiegewinnung verwendet. Vor allem die Verwendung in Automobilen und Kraftwerken wird untersucht.^[5,6] Am weitesten sind sie jedoch in der Raumfahrt in Kombination mit radioaktiven Wärmequellen als sogenannte Radionuklidbatterien (radioisotope thermoelectric generator, RTG) verbreitet. Solche Generatoren versorgen unter anderem die Raumsonden Voyager 1 und 2 sowie den Mars-Rover Curiosity mit Strom.^[7] Der breiten Anwendung stehen jedoch die niedrigen Wirkungsgrade der thermoelektrischen Generatoren im Weg. Es wird daher intensiv nach neuen thermoelektrischen Verbindungen und Möglichkeiten zur Verbesserung der bereits bekannten Materialien geforscht. Viele der besten und meist verwendeten Thermoelektrika sind Chalkogenide wie zum Beispiel Bi_2Te_3 und PbTe .^[4] Ihre Eigenschaften können vor allem durch Mischkristallbildung durch Substitution auf unterschiedlichen Positionen (z.B. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$) beeinflusst werden. Des Weiteren sind die thermoelektrischen Eigenschaften auch stark von der Defektdichte abhängig. Oftmals gibt es auch einen direkten Zusammenhang zwischen Substitution und Defektdichte. In der vorliegenden Arbeit sollen daher Chalkopyrite und tetradymitartige Chalkogenide sowie der Einfluss der Substitution auf ihre strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Diese strukturell recht unterschiedlichen Chalkogenide wurden ausgewählt, um den Zusammenhang zwischen Substitution, Defektdichte und thermoelektrischen Eigenschaften genauer untersuchen zu können, da sie sich auch in der Art der vorliegenden Defekte unterscheiden.

1.1 Allgemeines zur Thermoelektrik

Festkörper, die in der Lage sind, Wärme in elektrische Energie umzuwandeln, werden als thermoelektrische Materialien bezeichnet.^[3,4] Dieser direkten Umwandlung liegt der Seebeck-Effekt zu Grunde, der 1821 von Thomas Johann Seebeck entdeckt wurde: Wird zwischen den Kontaktstellen einer Leiterschleife aus zwei verschiedenen elektrisch leitenden Materialien ein Temperaturgradient angelegt, so fließt ein Strom. Dieser entsteht, da die Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) von der heißen zur kalten Seite der Leiterschleife diffundieren und damit die sogenannte Thermospannung verursachen (siehe Abbildung 1-1).

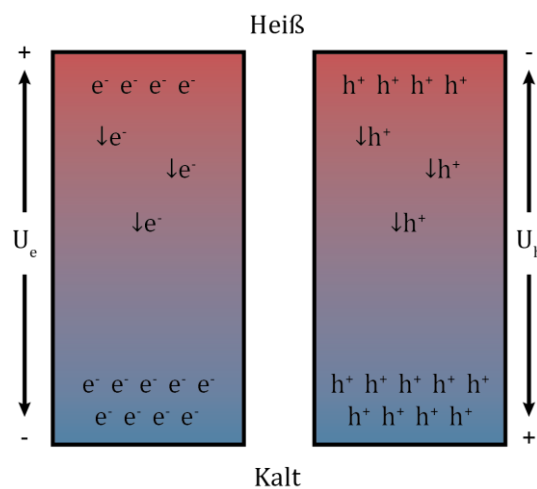


Abbildung 1-1 Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts.

Für geringe Temperaturunterschiede ist die Thermospannung U_T proportional zum Temperaturgradienten ΔT , die Proportionalitätskonstante wird als Seebeck-Koeffizient S bezeichnet.^[3,8,9]

$$S = \frac{U_T}{\Delta T} \quad (1)$$

Der Seebeck-Koeffizient ist eine materialspezifische Eigenschaft, er kann jedoch nur im Kontakt mit einem anderen Material gemessen werden. Materialien mit Löchern als Ladungsträgern haben einen positiven Seebeck-Koeffizienten und werden als p-Typ bezeichnet. Dem gegenüber stehen die n-Typ Materialien mit einem negativen Seebeck-Koeffizienten und Elektronen als Hauptladungsträgern. Verbindet man p- und n-Typ Materialien elektrisch in Reihe und thermisch parallel zueinander, erhält man ein thermoelektrisches Modul (Abbildung 1-2), welches zur Stromgewinnung genutzt werden kann.^[3,8,9]

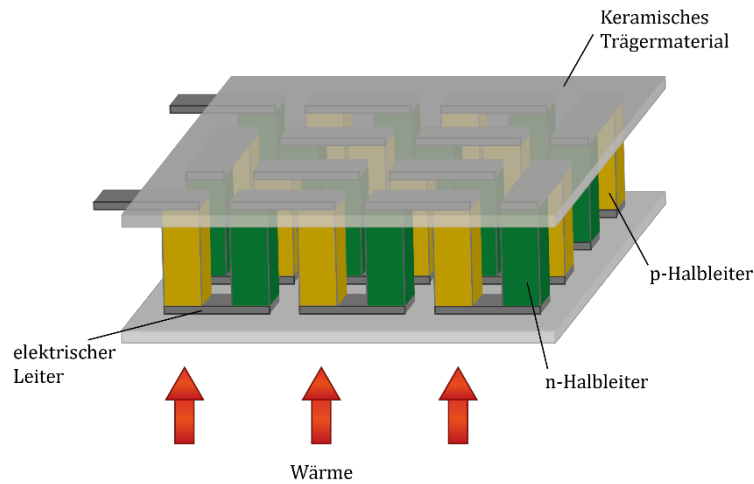


Abbildung 1-2 Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Moduls.

Einen weiteren thermoelektrischen Effekt demonstrierte Jean Charles Athanase Peltier 1834. Fließt ein Strom I durch eine Leiterschleife aus den Materialien A und B, so kommt es zu einer Aufwärmung bzw. Abkühlung an den Kontaktstellen. Das Verhältnis zwischen dem Wärmefluss q und der Stromstärke I wird durch den Peltier-Koeffizienten π_{AB} beschrieben.^[8,10,11]

$$q = \pi_{AB} I \quad (2)$$

William Thomson stellte 1855 unter Anwendung der thermodynamischen Gesetze fest, dass Seebeck- und Peltier-Effekt voneinander abhängig sind. Die beiden Koeffizienten lassen sich mit Hilfe der Temperatur ineinander überführen.

$$\pi_{AB} = S_{AB} T \quad (3)$$

Thomson entdeckte außerdem den dritten thermoelektrischen Effekt. Wird an einen stromdurchflossenen Leiter ein Temperaturgradient angelegt, so wird Wärme absorbiert oder emittiert. Bei kleinen Temperaturdifferenzen ΔT gilt der in Gleichung (4) dargestellte Zusammenhang, wobei τ der Thomson-Koeffizient ist.^[8,10,12]

$$q = \tau I \Delta T \quad (4)$$

1.2 Transporteigenschaften

Zusätzlich zu thermoelektrischen Effekten treten in den Materialien auch noch Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Widerstands auf. Da diese Eigenschaften Auswirkungen auf die Eignung eines Stoffes als thermoelektrisches Material haben, sollen sie hier noch einmal gesondert betrachtet werden.

1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Das Ohmsche Gesetz besagt, dass bei einem stromdurchflossenen Objekt die Stromstärke I proportional zur angelegten Spannung U ist. Die Proportionalitätskonstante wird als elektrischer Widerstand R bezeichnet.

$$I = \frac{U}{R} \quad (5)$$

Er lässt sich aus der Querschnittsfläche A des Objekts, dessen Länge l und dem vom Material abhängigen spezifischen Widerstand ρ berechnen.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (6)$$

Der Kehrwert des spezifischen Widerstands ist die elektrische Leitfähigkeit σ , die wie folgt definiert werden kann:^[8]

$$I = \sigma \frac{UA}{l} \quad (7)$$

Der Transport von elektrischer Ladung findet im Festkörper über die Bewegung von Elektronen bzw. Löchern statt. Die elektrische Leitfähigkeit hängt daher von der Konzentration n , der Ladung e und der Beweglichkeit μ der Ladungsträger ab.

$$\sigma = ne\mu \quad (8)$$

1.2.2 Wärmeleitfähigkeit

Der Wärmefluss durch einen Festkörper lässt sich durch das Fouriersche Gesetz beschreiben, wobei κ die Wärmeleitfähigkeit darstellt.^[8]

$$q = -\kappa \frac{A\Delta T}{l} \quad (9)$$

Der Transport von Wärme findet im Festkörper sowohl über Gitterschwingungen als auch über Ladungsträger statt. Die Wärmeleitfähigkeit kann daher als die Summe aus dem Gitterbeitrag κ_G und dem Anteil der elektrischen Ladungsträger κ_{el} beschrieben werden.^[8]

$$\kappa = \kappa_G + \kappa_{el} \quad (10)$$

Der Gitteranteil wird durch die gekoppelten Schwingungen von Atomen bzw. Molekülen im Gitter, den sogenannten Phononen verursacht. Er kann aus der Wärmekapazität C_v , der Geschwindigkeit der Phononen v und der mittleren freien Weglänge Λ wie folgt berechnet werden.^[13,14]

$$\kappa_G = \frac{1}{3} C_v v \Lambda \quad (11)$$

Da ein Teil der Wärme über die Ladungsträger transportiert wird, besteht zwischen dem elektrischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit ein direkter Zusammenhang. Dieser wurde erstmals von Gustav Heinrich Wiedemann und Rudolph Franz erkannt und dann von Ludvig Lorenz, Paul Drude und Arnold Sommerfeld zum heutigen Wiedemann-Franz'schen Gesetz weiterentwickelt.^[15,16]

$$\kappa_{el} = L\sigma T = Lne\mu T \quad (12)$$

Dabei ist L die Lorenzzahl und ihr Wert für freie Elektronen, wie sie idealisiert in Metallen angenommen werden können, beträgt $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$. Für Halbleiter mit geringeren Ladungsträgerkonzentrationen stimmt dieser Wert jedoch nicht. Da direkte Messungen der Lorenzzahl in den für thermoelektrischen Verbindungen interessanten Temperaturbereichen schwierig sind, haben Kim et al.^[17] eine Näherung entwickelt, die den Seebeck-Koeffizienten verwendet.

$$L = 1,5 + \exp\left(-\frac{|S|}{116}\right) \quad (13)$$

Die Einheiten für die Lorenzzahl und den Seebeck-Koeffizienten sind dabei $10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ und μVK^{-1} . Diese Näherung beruht auf dem single parabolic band-Modell mit Streuung der akustischen Phononen.

1.3 Thermoelektrische Gütezahl ZT

Um eine Aussage über die Qualität eines Materials als Thermoelektrikum treffen zu können, muss man außer dem thermoelektrischen Effekt auch die anderen Transporteigenschaften betrachten. Dabei fällt auf, dass drei Bedingungen gelten müssen. Erstens müssen der Seebeck-Effekt und damit auch der Seebeck-Koeffizient S groß sein. Der hierfür benötigte Temperaturunterschied sollte außerdem aufrecht erhalten bleiben, sodass die Wärmeleitfähigkeit κ des Materials nicht zu groß sein darf. Und drittens muss der elektrische Widerstand ρ so klein wie möglich sein, damit beim Stromfluss nicht zu viel Energie durch Joulesche Wärme verloren geht. Umgekehrt bedeutet dies, dass die elektrische Leitfähigkeit σ so groß wie möglich sein muss. Diese drei Bedingungen können quantitativ zur dimensionslosen Gütezahl ZT zusammengefasst werden:

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (14)$$

Auch der Wirkungsgrad η eines thermoelektrischen Generators kann mit Hilfe der Gütezahl beschrieben werden. Er ist durch den Carnot-Wirkungsgrad $\eta_c = (T_1 - T_2)/T_1$ nach oben hin begrenzt.^[8,10]

$$\eta = \eta_c \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_2}{T_1}} \quad (15)$$

Eine Steigerung der Gütezahl ist jedoch nicht ohne Weiteres möglich, da die thermoelektrischen Eigenschaften nicht unabhängig voneinander variierbar sind. Die Gleichungen (8) und (12) zeigen bereits die Abhängigkeit der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Betrachtet man die folgende näherungsweise Beschreibung des Seebeck-Koeffizienten von Metallen und entarteten Halbleitern (hohe Ladungsträgerkonzentration) kann ebenfalls eine Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration festgestellt werden.

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (16)$$

Dabei sind k_B und h die Boltzmann- bzw. Planck-Konstante und m^* die effektive Masse der Ladungsträger.^[4] Aus diesen Gleichungen ergibt sich, dass der Seebeck-Koeffizient mit steigender Ladungsträgerkonzentration sinkt, wohingegen die elektrische sowie die Wärmeleitfähigkeit ansteigen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1-3 dargestellt. Es

zeigt sich, dass für einen hohen ZT-Wert ein Kompromiss zwischen diesen drei thermoelektrischen Eigenschaften gefunden werden muss. In dieser Hinsicht haben sich vor allen Materialien mit mittleren Ladungsträgerkonzentrationen wie Halbleiter und Halbmetalle als geeignet erwiesen.

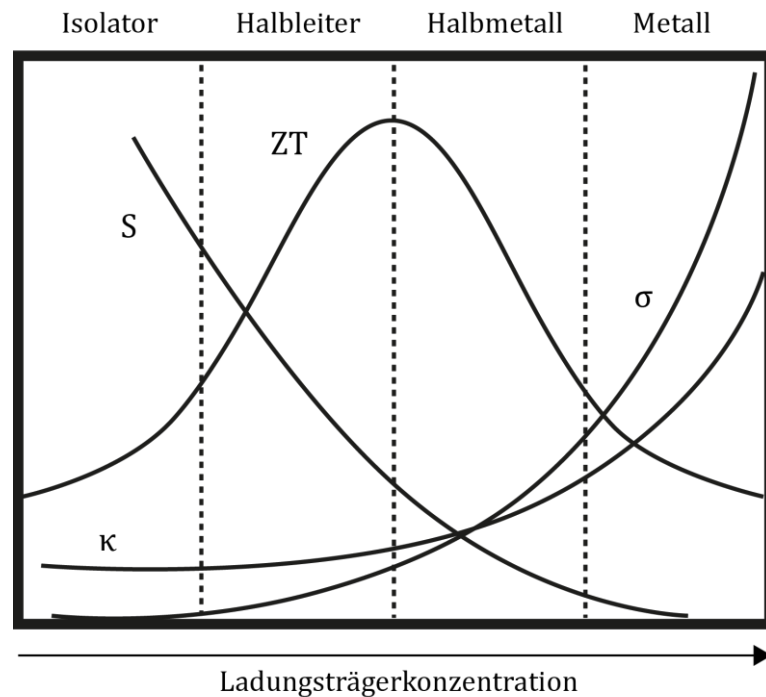


Abbildung 1-3 Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften sowie der Gütezahl von der Ladungsträgerkonzentration.

1.4 Optimierung der Gütezahl

Der für die Berechnung des ZT-Wertes verwendete Term $S^2\sigma$ wird als Leistungsfaktor bezeichnet. Da der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit nicht unabhängig voneinander optimiert werden können, wird der Leistungsfaktor oftmals verwendet um thermoelektrische Materialien miteinander zu vergleichen. Auch der elektrische Beitrag der Wärmeleitfähigkeit hängt über die elektrische Leitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration ab und lässt sich daher nicht unabhängig optimieren. Einzig der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit kann ohne Einfluss auf die anderen thermoelektrischen Eigenschaften variiert werden. Um höhere Gütezahlen zu erreichen werden daher hauptsächlich zwei Wege genutzt: die Maximierung des Leistungsfaktors und die Minimierung der Gitterwärmeleitfähigkeit.^[18]

1. Einleitung

Die Anzahl der Ladungsträger wirkt sich gegenteilig auf die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten aus. Um einen hohen Leistungsfaktor zu erreichen darf die Ladungsträgerkonzentration also nicht zu hoch und nicht zu niedrig sein. Experimentell haben sich je nach Material Ladungsträgerkonzentrationen zwischen 10^{19} und 10^{21} Ladungsträger pro Kubikzentimeter als am besten geeignet herausgestellt.^[4] Die einfachste Möglichkeit, die Ladungsträgerkonzentration eines Materials zu verändern, ist durch Dotierung. Durch das Einbauen von Fremdatomen wie zum Beispiel Cadmium in CuInTe_2 ^[19], Antimon in TiNiSn ^[20] oder auch Aluminium in ZnO ^[21] kann der Leistungsfaktor stark erhöht werden.

Wie aus Gleichung (11) ersichtlich hängt die Gitterwärmeleitfähigkeit von der Wärmekapazität und der mittleren freien Weglänge ab. Niedrige Wärmekapazitäten erhält man in Verbindungen mit schweren Atomen, schwachen Bindungen und großen Elementarzellen. Die mittlere freie Weglänge kann zusätzlich durch Defekte im Material verringert werden. Punktdefekte können leicht durch Dotierung oder Substitution mit isovalenten Atomen eingeführt werden. Dies konnte bereits anhand zahlreicher Verbindungen unterschiedlichster Struktur gezeigt werden.^[22-25] Auch durch große Elementarzellen mit komplexen Strukturelementen kann die mittlere freie Weglänge verkürzt werden.^[18] Dieses Phänomen tritt beispielsweise bei ternären und quaternären Bismutchalkogeniden auf. Intensiv erforscht wird auch die Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch Nanostrukturierung oder das gezielte Aufbauen von Übergittern.^[26-28] Eine weitere Möglichkeit niedrige Gitterwärmeleitfähigkeiten zu erreichen, wird durch das Phononenglas-Elektronenkristall-Modell (PGEC) beschrieben. PGEC-Materialien sollen eine glasähnliche Wärmeleitfähigkeit in Kombination mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten aufweisen. Dies kann durch kleine Atome erreicht werden, die sich in durch die Kristallstruktur bedingten Tunneln oder „Käfigen“ befinden und dadurch schwingen können. Beispiele für solche Materialien sind Chlathrate und gefüllte Skutterudite.^[9,18]

1.5 Materialien

1.5.1 Chalkopyrite

Verbindungen, deren Struktur sich von der Diamantstruktur ableiten lassen, werden als diamantartige Verbindungen bezeichnet. Geht man von der kubischen Diamantstruktur (A) aus, kommt man zunächst zur Zinkblendestruktur (AX, s. Abbildung 1-4). Hierbei sind die Atome mit vier Valenzelektronen (A^{IV}) alternierend durch Atome mit zwei und sechs

Valenzelektronen (A^{II} und X^{VI}) ersetzt, sodass sie Valenzelektronenzahl im Mittel weiterhin vier ergibt. Geht man nun einen Schritt weiter und ersetzt die Atome mit zwei Valenzelektronen durch solche mit einem und dreien, so ergibt sich die Chalkopyritstruktur ABX_2 .^[29] Der Name leitet sich von dem auch als Kupferkies bekannten Mineral $CuFeS_2$ ab.

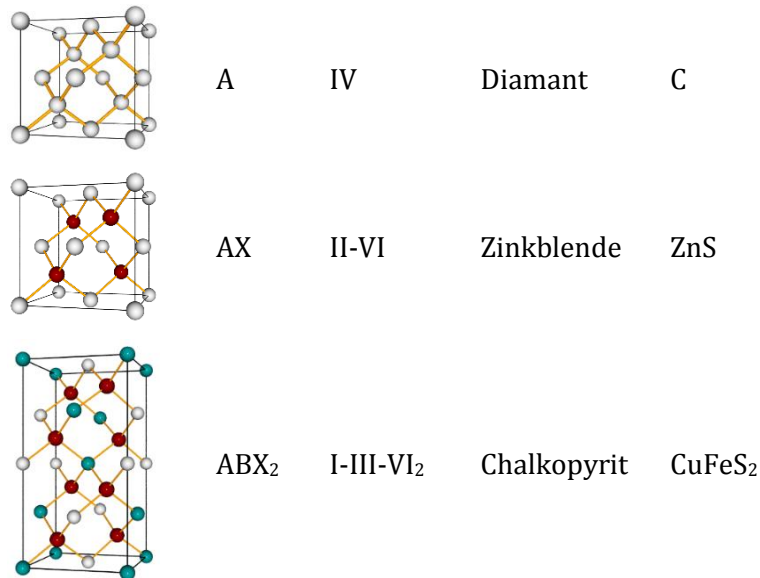


Abbildung 1-4 Strukturen der diamantartigen Verbindungen.

Die künstlichen Chalkopyrite ABX_2 mit $A=Cu, Ag, B=Al, Ga, In$ und $X=S, Se, Te$ sind schon seit den 50er Jahren bekannt.^[30] In Abbildung 1-5 ist die Struktur am Beispiel von $CuGaTe_2$ gezeigt; die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 1-1. Alle Atome sind tetraedrisch koordiniert, wobei Kupfer und Gallium jeweils von vier Telluratomen umgeben sind (Abbildung 1-5a). Die Metall-Tellur-Tetraeder sind über Ecken verknüpft (Abbildung 1-5b), an jeder Ecke treffen sich zwei $CuTe_4$ - und zwei $GaTe_4$ -Tetraeder.

Tabelle 1-1 Kristallographische Daten von $CuGaTe_2$.

Raumgruppe	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Z		
$\bar{4}2d(122)$	6.019240(12)	11.93215(4)	432,317(2)	3		
Atom	Wyckoff	x	y	z	Symmetrie	Besetzung
Ga	4a	0	0	0	$\bar{4}..$	1
Cu	4b	0	0	0,5	$\bar{4}..$	1
Te	8d	0	0	0,2594	.2.	1

1. Einleitung

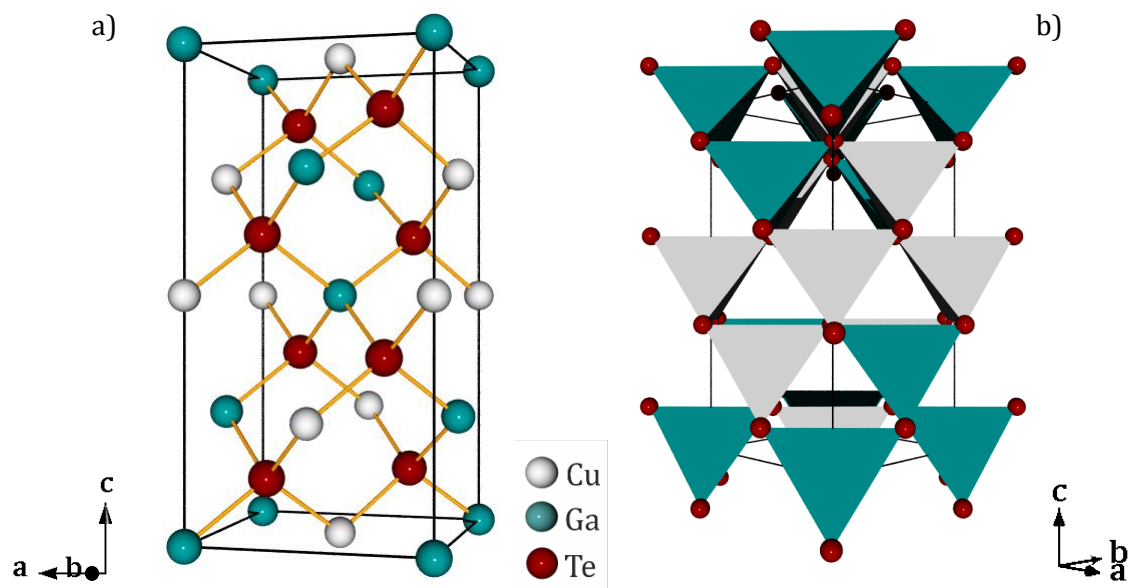


Abbildung 1-5 Chalkopyritstruktur am Beispiel von CuGaTe_2 : a) Elementarzelle b) Verknüpfung der Tetraeder.

Zur Synthese und Struktur der verschiedenen Chalkopyrite^[31-33] und ihren Mischreihen^[34-37] untereinander wurden zahlreiche Studien durchgeführt. Besonders die Gruppe um Bodnar beschäftigte sich eingehend mit den strukturellen und thermischen Eigenschaften der Mischreihen.^[38-43] Bei den physikalischen Eigenschaften der Chalkopyrite wurden unter anderem die thermischen^[44-46], magnetischen^[47,48] und optischen Eigenschaften^[49-52] untersucht. Vor allem die Selenide wurden als Material für Solarzellen in Betracht gezogen.^[53-57] Trotz ihrer relativ hohen Bandlücken sind die Chalkopyrite für die Anwendung als thermoelektrische Materialien interessant, da sie über hohe Seebeckwerte und recht niedrige Wärmeleitfähigkeiten verfügen.^[58,59] Auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften wurden bisher vornehmlich die gallium- und indiumhaltigen Telluride untersucht. Plirdpring et al. berichten für CuGaTe_2 einen ZT-Wert von 1,4 bei 950 K^[60], welcher jedoch deutlich höher ist als die meisten Literaturwerte, die zumeist um 0,8 liegen. Steigerungen dieses Wertes wurden durch Dotierungen unter anderem mit Ag^[61], Sb^[59] und Zn^[62] sowie durch Einlagerung von Cu_2Se ^[63] erreicht. Auch CuInTe_2 und die Auswirkung von Defekten^[64], Dotierung^[19,65] und der Mischung mit CuGaTe_2 ^[66,67] auf die thermoelektrischen Eigenschaften wurden untersucht. Zu CuAlTe_2 hingegen gibt es bisher nur theoretische Berechnungen, die jedoch mit CuGaTe_2 vergleichbare ZT-Werte vorhersagen.^[68]

In dieser Arbeit wurde die Synthese und thermoelektrische Charakterisierung der Mischreihen $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ und $\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$ betrachtet, von denen bisher nur Untersuchungen zur Struktur zu finden sind.^[35,42,43,69]

1.5.2 Tetradymitartige ternäre Chalkogenide

Chalkogenide mit Tetradymitstruktur wie Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 und ihre Mischkristalle gehören zu den meist verwendeten thermoelektrischen Materialien.^[9,70] Die Tetradymitstruktur besteht aus zweilagigen Schichten von kantenverknüpften BX_6 Oktaedern ($\text{B} = \text{Sb}, \text{Bi}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Zwischen den Schichten bestehen Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Atomabfolge entlang einer Schicht lautet $\text{X}(1)\text{-B-X}(2)\text{-B-X}(1)$. Die X-Atome an Position 1 sind mit drei B-Atomen verbunden, während die an Position 2 oktaedrisch koordiniert sind.^[71,72] Sucht man nun nach ähnlichen Schichtverbindungen, findet man diese in den Phasendiagrammen der quasibinären Mischungen $(\text{AX})_x(\text{B}_2\text{X}_3)_y$ mit $\text{A} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$.^[73-75] Die Kristallstrukturen von AB_2X_4 ($x=1, y=1$), AB_4X_7 ($x=1, y=2$), AB_6X_{10} ($x=1, y=3$), etc. lassen sich aus der Tetradymitstruktur durch „Einschieben“ von Lagen aus AX_6 -Oktaedern in unterschiedlichen Abständen darstellen (siehe Abbildung 1-6).

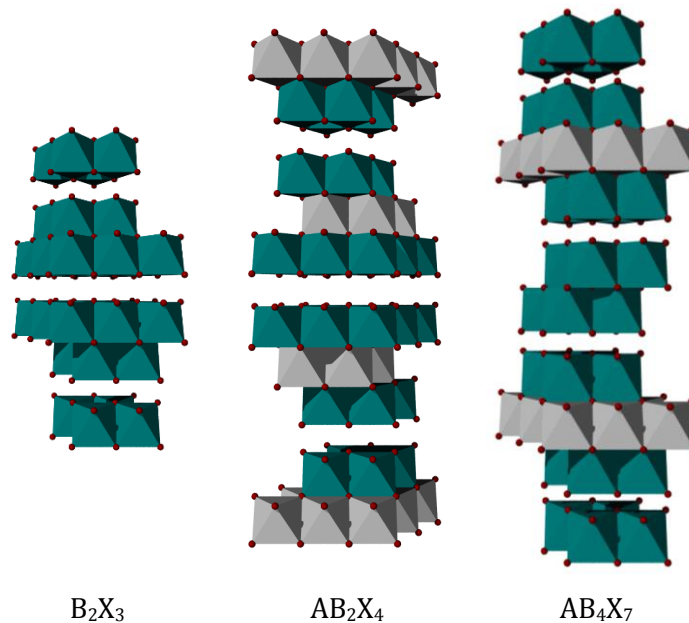


Abbildung 1-6 Schichtstrukturen der Reihe $(\text{AX})_x(\text{B}_2\text{X}_3)_y$; $x = 0$ und $y = 1$; $x = 1$ und $y = 1, 2$.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Verbindungen der Summenformel AB_2X_4 genauer untersucht, da es bei ihrer Synthese im Vergleich zu den höheren Mitgliedern der Reihe einfacher ist, saubere Produkte zu erhalten. Die Kristallstruktur dieser Verbindungsklasse ist in Abbildung 1-7 am Beispiel von SnSb_2Te_4 noch einmal genauer dargestellt; die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 1-2. In der Elementarzelle befinden sich drei Schichten aus jeweils drei Lagen kantenverknüpfter Oktaeder, wobei die mittlere Lage aus AX_6 -Oktaedern und die beiden äußeren aus leicht verzerrten BX_6 -Oktaedern bestehen. Die Atomabfolge lautet hierbei $\text{X}(1)\text{-B-X}(2)\text{-A-X}(2)\text{-B-X}(1)$ (Im Fall von SnSb_2Te_4 : $\text{Te}(1)\text{-Sb}$ -

1. Einleitung

Te(2)-Sn-Te(2)-Sb-Te(1)). Diese Beschreibung gilt jedoch nur, wenn man von einer Ordnung der Kationen ausgeht, worüber schon seit längerem diskutiert wird. In der Literatur finden sich sowohl für die geordnete Variante^[76-79] als auch für eine variable Verteilung der Kationen^[80-82] zahlreiche Beschreibungen. Mittels Mößbauerspektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich das Zinn in SnSb_2Te_4 ^[83] und SnBi_2Te_4 ^[84] in einer symmetrischen Umgebung befindet, was für die geordnete Variante spricht. Oeckler et al.^[85] und Kuropatwa et al.^[86,87] fanden jedoch durch Verfeinerung von Röntgendiffraktogrammen eine Verteilung der Kationen auf beide Positionen, bei der die B-Kationen allerdings bevorzugt auf den verzerrten Oktaederplätzen sitzen.

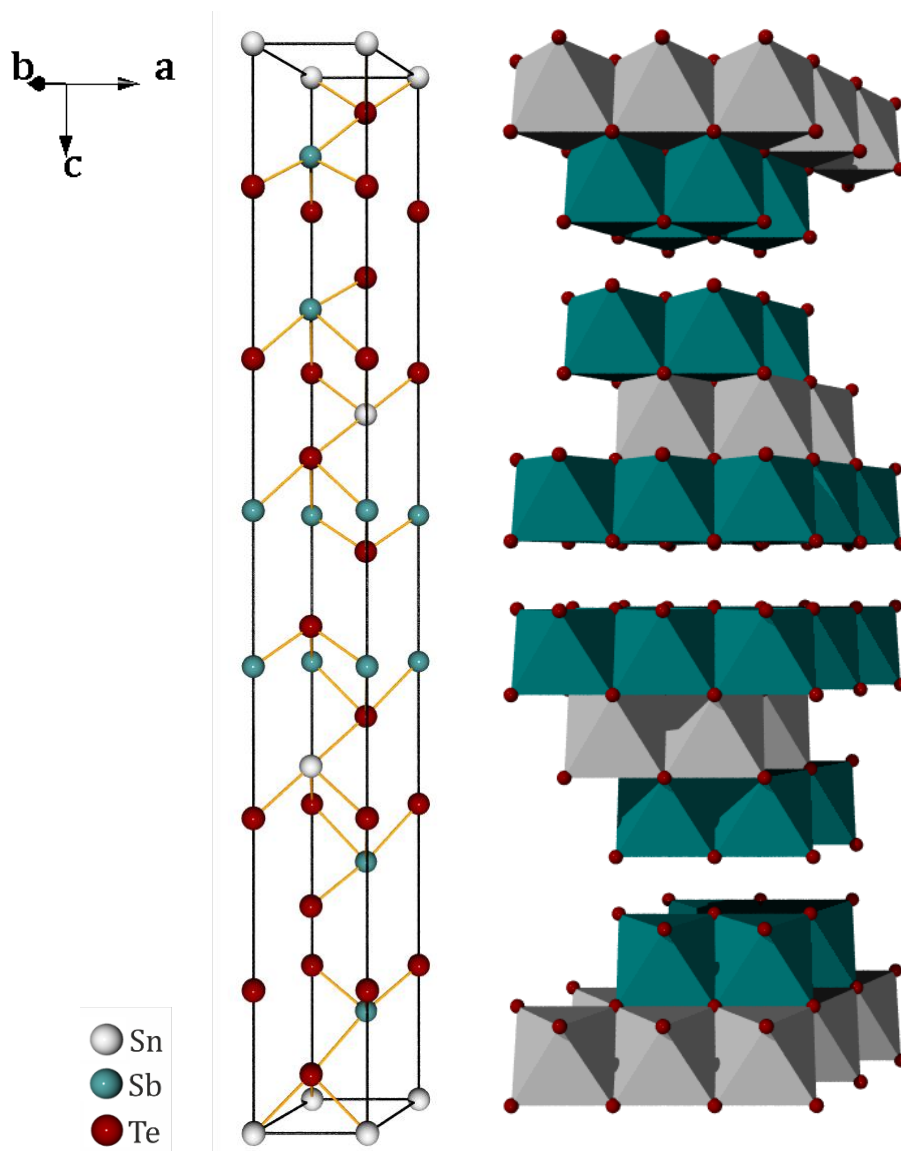


Abbildung 1-7 Kristallstruktur von AB_2X_4 am Beispiel von SnSb_2Te_4 mit geordneter Verteilung der Kationen.

Tabelle 1-2 Kristallographische Daten von SnSb₂Te₄.

Raumgruppe	a/Å	c/Å			V/Å ³	Z
$R\bar{3}m$ (166)	4,30514(5)	41,5204(14)			666,45(3)	3
Atom	Wyckoff	x	y	z	Symmetrie	Besetzung
Sn	3a	0	0	0	$\bar{3}m$	1
Sb	6c	0	0	0,42677	3m	1
Te(1)	6c	0	0	0,13371	3m	1
Te(2)	6c	0	0	0,28897	3m	1

An den tetradymitartigen Verbindungen wird momentan vor allem in ihrer Eigenschaft als Phasenwechselmaterialien geforscht, welche in dünnen Schichten für PCRAMs (Phase-change random access memory) verwendet werden können.^[88-90] Es hat sich außerdem gezeigt, dass viele der tetradymitartigen Verbindungen topologische Isolatoren sind. Dies sind Materialien, die eine Bandlücke in der Größenordnung eines Isolators haben, an der Oberfläche jedoch leitende Zustände besitzen. Diese können nicht durch Defekte zerstört werden, sie sind topologisch geschützt.^[91] In der Literatur finden sich daher zahlreiche Artikel über die elektronische Struktur der tetradymitartigen Verbindungen.^[92-95] Diese vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit eines topologischen Isolators in Kombination mit niedrigen Wärmeleitfähigkeiten macht diese Stoffe auch als thermoelektrische Materialien interessant.^[96] Kuznetsova et al.^[97], Shelimova et al.^[98] und Kuropatwa et al.^[86] beschäftigten sich mit den thermoelektrischen Eigenschaften der Systeme (SnTe)_x(Bi₂Te₃)_y und (GeTe)_x(Bi₂Te₃)_y. An der Verbindungsklasse AB₂X₄ und ihren Mischkristallen untereinander forschten unter anderen Welzmler et al.^[99], die eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften bei der Substitution von Germanium durch Zinn in GeSb₂Te₄ fanden und Pan et al. sowie Tak et al.^[100,101], die bei der Mischreihe Pb_{1-x}Sn_xBi₂Te₄ eine Änderung des Leitertyps von n- nach p-leitend mit steigendem Zinngehalt entdeckten. Kuropatwa et al. fanden heraus, dass die teilweise Substitution des Zinn oder Bismut in SnBi₂Te₄ durch Thallium (Ga, In, Tl) die elektrische Leitfähigkeit und damit auch die Gütezahl verringert.^[87]

1.5.3 SnSb₂Se₄

Im Gegensatz zu SnSb₂Te₄ kristallisiert SnSb₂Se₄ nicht in einer tetradymitartigen Struktur. Smith et al. beschrieben die in Abbildung 1-8 dargestellte Struktur als Bänder aus kantenverknüpften verzerrten „Semioktaedern“ (Pyramiden), die sich in c-Richtung fortsetzen. Die Bänder sind über Selenatome miteinander verknüpft. Die Metallatome sind nicht genau im Zentrum der Pyramidenbasis wodurch eher eine 1+2+2 Koordination

1. Einleitung

entsteht.^[102] Die kristallographischen Daten von SnSb_2Se_4 sind in Tabelle 1-3 zu finden. Dieser Strukturtyp tritt sonst nur noch bei SnSb_2S_4 ^[102] und PbSb_2Se_4 ^[103] auf.

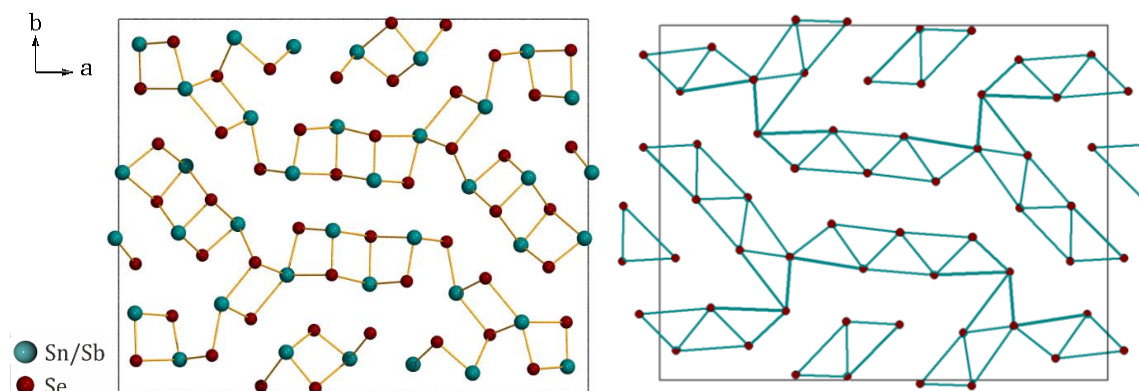


Abbildung 1-8 Kristallstruktur von SnSb_2Se_4 , rechts Polyederdarstellung.

Tabelle 1-3 Kristallographische Daten von SnSb_2Se_4 .

Raumgruppe	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³	Z	
<i>Pnmm</i> (58)	26,648	21,0874	4,0448	2272,92	12	
Atom	Wyckoff	x	y	z	Symmetrie	Besetzung
Sb(1)	4 <i>g</i>	0,00779	0,58838	0	.. <i>m</i>	0,667
Sn(1)	4 <i>g</i>	0,00779	0,58838	0	.. <i>m</i>	0,333
Sb(2)	4 <i>g</i>	0,12715	0,42641	0	.. <i>m</i>	0,667
Sn(2)	4 <i>g</i>	0,12715	0,42641	0	.. <i>m</i>	0,333
Sb(3)	4 <i>g</i>	0,14328	0,60594	0,5	.. <i>m</i>	0,667
Sn(3)	4 <i>g</i>	0,14328	0,60594	0,5	.. <i>m</i>	0,333
Sb(4)	4 <i>g</i>	0,25375	0,44974	0,5	.. <i>m</i>	0,667
Sn(4)	4 <i>g</i>	0,25375	0,44974	0,5	.. <i>m</i>	0,333
Sb(5)	4 <i>g</i>	0,37032	0,58631	0	.. <i>m</i>	0,667
Sn(5)	4 <i>g</i>	0,37032	0,58631	0	.. <i>m</i>	0,333
Sb(6)	4 <i>g</i>	0,54376	0,56736	0	.. <i>m</i>	0,667
Sn(6)	4 <i>g</i>	0,54376	0,56736	0	.. <i>m</i>	0,333
Sb(7)	4 <i>g</i>	0,28097	0,73538	0,5	.. <i>m</i>	0,667
Sn(7)	4 <i>g</i>	0,28097	0,73538	0,5	.. <i>m</i>	0,333
Sb(8)	4 <i>g</i>	0,46563	0,71112	0,5	.. <i>m</i>	0,667
Sn(8)	4 <i>g</i>	0,46563	0,71112	0,5	.. <i>m</i>	0,333
Sb(9)	4 <i>g</i>	0,14155	0,81312	0	.. <i>m</i>	0,667
Sn(9)	4 <i>g</i>	0,14155	0,81312	0	.. <i>m</i>	0,333
Se(1)	4 <i>g</i>	0,96424	0,65677	0,5	.. <i>m</i>	1
Se(2)	4 <i>g</i>	0,08114	0,51021	0,5	.. <i>m</i>	1
Se(3)	4 <i>g</i>	0,17811	0,36625	0,5	.. <i>m</i>	1
Se(4)	4 <i>g</i>	0,08389	0,66529	0	.. <i>m</i>	1
Se(5)	4 <i>g</i>	0,19673	0,51542	0	.. <i>m</i>	1
Se(6)	4 <i>g</i>	0,29047	0,347	0	.. <i>m</i>	1

Se(7)	4g	0,30143	0,59734	0,5	..m	1
Se(8)	4g	0,46325	0,58325	0,5	..m	1
Se(9)	4g	0,61646	0,56076	0,5	..m	1
Se(10)	4g	0,2186	0,69552	0	..m	1
Se(11)	4g	0,38642	0,70368	0	..m	1
Se(12)	4g	0,54629	0,68654	0	..m	1

1. Einleitung

2 Experimentell

2.1 Synthese

2.1.1 Allgemeines Vorgehen

Die Synthesen erfolgten aus den Elementen mittels Festkörpersynthese in evakuierten Quarzampullen. Die Ampullen wurden zuvor für mehrere Stunden unter dynamischem Vakuum bei 1073 K erhitzt, um eine möglichst wasserfreie Atmosphäre zu erreichen. Zusätzlich fanden das Abwiegen der Elemente und die Überführung in die Ampullen in einem Handschuhkasten (MBRAUN LABmaster 130 Glovebox, M.Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching, Deutschland, im folgenden Glovebox genannt) unter Stickstoffatmosphäre statt. Die Reinheit der Edukte wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie geprüft und eventuell vorhandene Oxide durch Erhitzen unter Formiergas (N_2/H_2 95:5) entfernt. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in Röhrenöfen (Carbolite MTF 12/38/400, Carbolite GmbH & Co. KG, Neuhausen, Deutschland) den verschiedenen Synthesebedingungen (siehe folgende Kapitel) unterzogen.

2.1.2 Synthese Chalkopyrite

Für die Synthese der Chalkopyrit-Verbindungen wurden Kupfer (Pulver, 99,999%, Alfa Aesar), Aluminium (Pulver, 99,997%, Alfa Aesar), Gallium (Pellets, 99,9999%, ABCR und Alfa Aesar), Tellur (Stücke, 99,999%, Sigma-Aldrich), Selen (Pulver, 99,999%, Alfa Aesar), Schwefel (Stücke, 99,999%, Alfa Aesar) und Silber (Pulver, 99,999%, ABCR) verwendet. Die Elemente wurden gemörsert (außer Gallium) und in die Quarzampullen überführt. Für die Synthese von $CuGaTe_2$ wurden die Ampullen zunächst 16 Stunden lang bei 1173 K erhitzt und dann weitere sechs Tage bei 973 K getempert. Im Gegensatz dazu war für die anderen Chalkopyrite nur jeweils ein einzelner Temperaturschritt vonnöten. $CuAlTe_2$, $CuAlSe_2$ sowie $Cu_{1-x}Ag_xAlTe_2$ ($x = 0,1; 0,4; 1$) wurden durch Tempern für 14 Tage bei 773 K hergestellt. Zur Herstellung von $CuGaSe_2$ und $CuAlS_2$ wurden sieben Tage bei 973 K benötigt. Bei den Synthesen erhielt man graue Reguli bei $CuGaTe_2$ (Abbildung 2-1a) und $CuGaSe_2$ sowie zusammengebackene Pulver in verschiedenen Farben bei den anderen Chalkopyriten ($CuAlTe_2$: schwarz, $CuAlSe_2$: gelb, $CuAlS_2$: hellgrau, Abbildung 2-1b-d). Diese wurden wiederum in die Glovebox überführt und gemörsert. Für die Synthese der Substitutionsreihen $CuGa_{1-x}Al_xTe_2$ ($x=0-1$) und $CuGaTe_{2-x}Se_x$ wurden $CuGaTe_2$ sowie $CuAlTe_2$ bzw. $CuGaSe_2$ in den entsprechenden Mengen miteinander vermischt und dann für fünf bis sechs Tage bei 973 K erhitzt. Bei diesen Synthesen erhielt man graue Pulver.

2. Experimentell

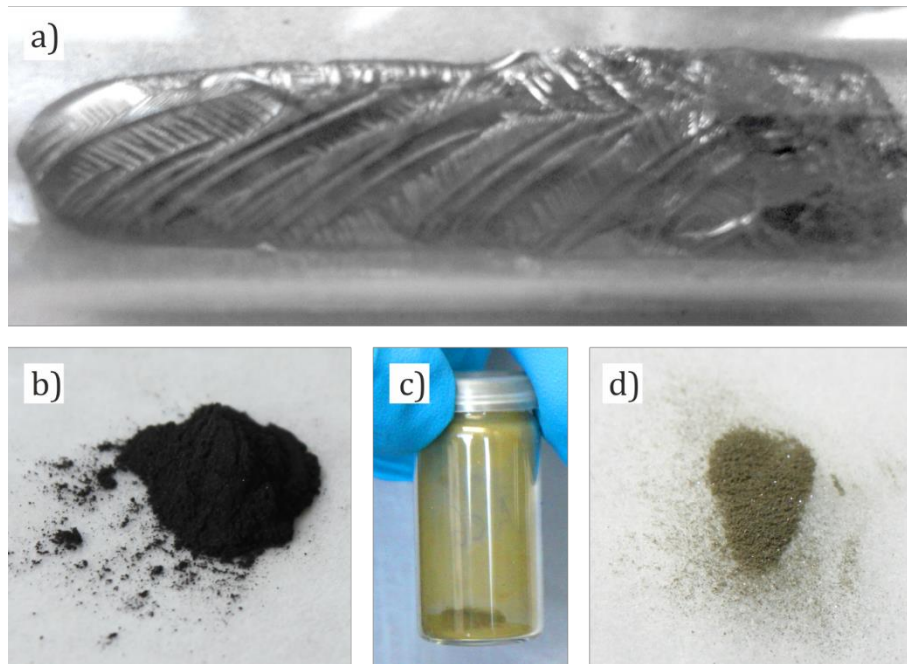


Abbildung 2-1 a) CuGaTe_2 ; b) CuAlTe_2 ; c) CuAlSe_2 ; d) CuAlS_2 .

2.1.3 Synthese Tetradymitartige

Für die Synthese der tetradymitartigen Verbindungen wurden Zinn (Pulver, 99,999%, Alfa Aesar), Antimon (Pulver, 99,999%, Chempur), Bismut (Granalien, 99,997%, Alfa Aesar), Selen (Pulver, 99,999%, Alfa Aesar) und Tellur (Stücke, 99,999%, Sigma-Aldrich) verwendet. Die Edukte wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung abgewogen, gemörsert und in Ampullen überführt. Diese wurden zuerst 16 Stunden lang bei 923 K und dann sechs Tage bei 843 K erhitzt. Die erhaltenen Reguli waren grau und duktil und ergaben gemörsert schwarze Pulver (Abbildung 2-2).



Abbildung 2-2 SnSb_2Te_4 .

2.2 Pressen

Die Chalkopyrit-Proben wurden in einer FCT Spark-Plasma-Sinteranlage HP D 25/3-SD (FCT-Systeme GmbH, Rauenstein) bei einem angelegten Druck von 50 MPa (16kN) 10 bis 20 Minuten bei 773 K zu Tabletten gepresst. Das Presswerkzeug bestand aus Graphit und hatte einen Innendurchmesser von 20 mm. Zwischen Probe und Presswerkzeug befand sich Graphitfolie. Die entstandenen Tabletten hatten relative Dichten über 94% und wurden für die thermoelektrischen Messungen zurecht geschnitten (Abbildung 2-3a-c).

Zum Pressen der Tetradymitartigen wurde eine Weber Laborpresse PW 10 (Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden) mit einem beheizbaren Stahlpresswerkzeug verwendet. Die Proben wurden für vier Stunden bei 443 K und 50 kN gepresst. Die erhaltenen Tabletten hatten eine relative Dichte von über 97% (Abbildung 2-3d).

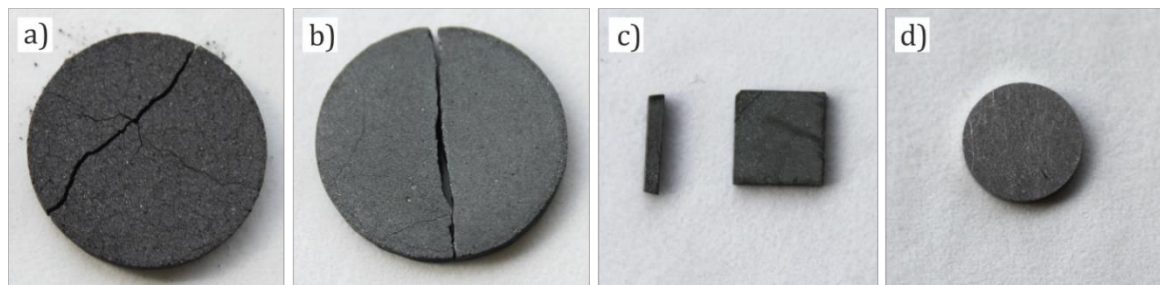


Abbildung 2-3 SPS-Tabletten von a) CuAlTe_2 und b) $\text{CuAl}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$; c) Stücke einer $\text{CuAl}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{Te}_2$ -Tablette, zurechtgeschnitten für thermoelektrische Messungen; d) Tablette aus SnSb_2Te_4 .

2.3 Chemische Charakterisierung

2.3.1 XRD

Die Pulverdiffraktogramme wurden auf einem Siemens D500 Diffraktometer (Siemens AG, Karlsruhe, Deutschland) in Transmissionsgeometrie unter Verwendung eines ortsempfindlichen Braun M50 Detektors, eines Ge Monochromators (Huber 615 002) und $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Proben wurden zwischen zwei Streifen Scotch®-Klebeband (Scotch® Magic™ 810, 3M France, Cerdy Pontoise Cedex) eingebettet und in einen Flachprobenträger eingespannt.

Die qualitative Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit EVA^[104] unter Zuhilfenahme der ICCD Datenbank PDF-2. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurde das Programm TOPAS Academic V6^[105] unter Anwendung des Fundamental-Parameter-Ansatzes verwendet.

2. Experimentell

2.3.2 Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermischen Analyse-Apparatur NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® (Netzsch GmbH Co. KG, Selb, Deutschland) wurden an Pulvern der Verbindungen in einem kontinuierlichen Argonstrom simultan Differenz-Thermoanalysen sowie thermogravimetrische Messungen (DTA-TG) vorgenommen.

2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronische Aufnahmen wurden an einem FEI Nova NanoSEM (FEI Deutschland GmbH, Frankfurt, Deutschland) unter Hochvakuum und Verwendung eines Niedrigspannung-Hochkontrastdetektors (vCD) aufgenommen.

2.4 Transporteigenschaften

2.4.1 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich mittels folgender Formel (17) berechnen.

$$\kappa = a \cdot \rho_d \cdot c \quad (17)$$

κ	Wärmeleitfähigkeit
a	Temperaturleitfähigkeit
ρ_d	Dichte
c	spezifische Wärmekapazität

Die Messung der Temperaturleitfähigkeit erfolgte mit an einer Netzsch Laser-Flash-Anlage 457 Microflash® (Netzsch GmbH Co. KG, Selb, Deutschland) sowie an einer Linseis Xenon Flash Anlage 500 (Linseis Messgeräte GmbH, Selb, Deutschland). Dafür wurden die Tabletten poliert und mit einer dünnen Graphitschicht versehen. Bei der Messung wurde die Unterseite der Probe mit einem Energieimpuls aus einem Laser bzw. einer Xenon-Blitzröhre bestrahlt. Der Temperaturanstieg wurde auf der Oberseite mit Hilfe eines Infrarotsensors detektiert. Aus dem zeitlichen Temperaturverlauf und der Probendicke kann die Temperaturleitfähigkeit bestimmt werden. Die Probenhalter bestanden ebenfalls aus Graphit. Die Wärmekapazität wurde mittels des Dulong-Petit-Gesetzes ($N \cdot 3R/M$, N = Anzahl Atome pro Formeleinheit) berechnet. Die Dichte wurde nach dem archimedischen Verdrängungsprinzip mit Hilfe eines Dichtebestimmungs-Sets (Precisa Dichteset 350-8556, Precisa Gravimetrics GmbH Deutschland, Aldingen, Deutschland) bestimmt.

2.4.2 Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient

Der Seebeckkoeffizient und die elektrische Leitfähigkeit wurden mit Hilfe eines Linseis LSR-3 (Linseis Messgeräte GmbH, Selb, Deutschland) bestimmt. Dafür wurden aus den Tabletten Rechtecke herausgeschnitten, die dann zwischen zwei Elektroden eingeklemmt wurden. Die Elektroden enthielten außerdem Heizelemente, die während der Messung für einen Temperaturgradienten innerhalb der Probe sorgten. Zwei an einer Seite der Probe angelegte Thermoelemente maßen für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten sowohl den Temperaturgradienten als auch die elektromotorische Kraft. Für die Messung des spezifischen Widerstandes wurde die 4-Punktmessung verwendet. Dabei wurde ein konstanter Strom an die Probe angelegt und der Spannungsabfall zwischen den beiden Thermoelementen gemessen.

2. Experimentell

3 Chalkopyrite

3.1 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$

3.1.1 Chemische Charakterisierung

CuAlTe_2 und CuGaTe_2 kristallisieren beide in der Chalkopyritstruktur. Da sich die Radien von Aluminium (1,30 Å) und Gallium (1,26 Å)^[106] nicht sehr stark unterscheiden, sollten sich Mischkristalle aus beiden Verbindungen herstellen lassen. Im Folgenden werden die Auswirkungen des Austauschs von Aluminium durch Gallium beschrieben. Hierbei war es möglich, Verbindungen der kompletten Mischreihe ohne Nebenphasen zu synthetisieren. Beispielhaft ist in Abbildung 3-1a das Röntgenpulverdiffraktogramm inklusive Rietveldverfeinerung von CuAlTe_2 dargestellt. Die Verfeinerungen aller weiteren Verbindungen sind im Anhang 7.1.1 zu finden. Ein Vergleich aller Diffraktogramme der Substitutionsreihe ist in Abbildung 3-1b dargestellt.

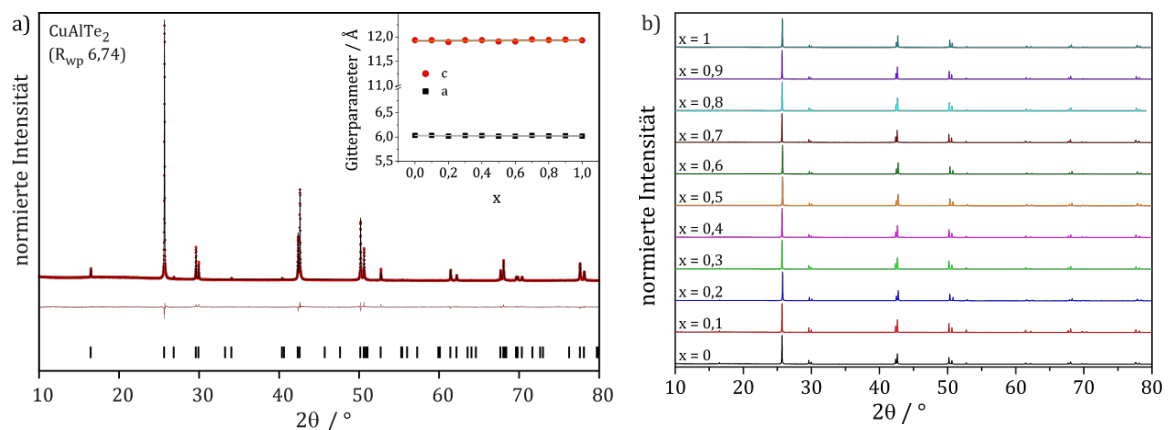


Abbildung 3-1 a) Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche) von CuAlTe_2 , das Inset zeigt die verfeinerten Gitterparameter a und c der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$; b) Röntgenpulverdiffraktogramme der Reihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$.

In Tabelle 3-1 sind die verfeinerten Gitterparameter, die Zellvolumina und die gewichteten Profil-R-Werte R_{wp} aufgelistet. Wie gut im Inset von Abbildung 3-1a zu erkennen, ändern sich die Gitterparameter kaum und es ist keine mit dem Substitutionsgrad auftretende systematische Veränderung zu erkennen. Die verfeinerten Gitterparameter sind in guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Werten, die in den Bereichen 5,96–6,04 Å und 11,78–11,94 Å für CuAlTe_2 ^[30,33,107] bzw. 5,99–6,03 Å und 11,91–12,02 Å für CuGaTe_2 ^[30,49,108–112] liegen. Diese doch relative große Varianz in den Gitterparametern liegt in der Tatsache begründet, dass es in der Chalkopyritstruktur leicht zu Fehlstellen, vor allen in der

3. Chalkopyrite

Kupferposition (V'_{Cu}), kommt.^[59,113-116] Unterschiedliche Defektmengen führen zu unterschiedlichen Gitterparametern.

Tabelle 3-1 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumen und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $CuAl_{1-x}Ga_xTe_2$.

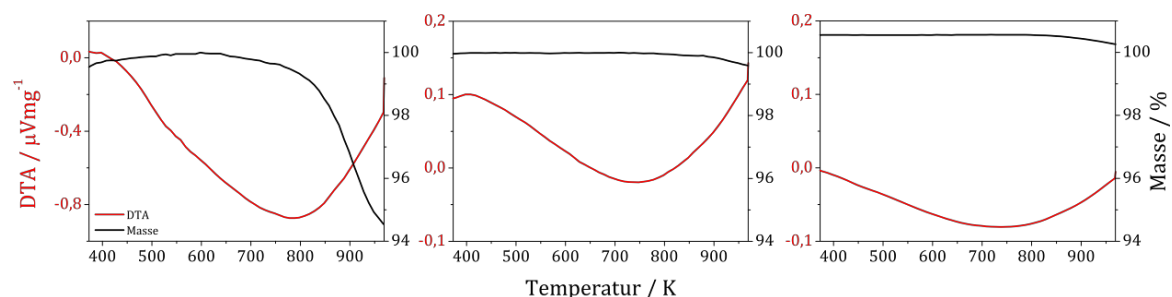
x	a/Å	c/Å	c/a	V/Å ³	R_{wp}
0	6,034653(13)	11,93624(5)	1,978	434,683(3)	6,74
0,1	6,03328(2)	11,93258(6)	1,978	434,352(4)	9,89
0,2	6,019446(13)	11,89749(5)	1,977	431,090(3)	7,23
0,3	6,033093(13)	11,93660(4)	1,979	434,471(2)	10,39
0,4	6,031869(10)	11,93658(4)	1,979	434,294(2)	7,34
0,5	6,017804(12)	11,90838(4)	1,979	431,250(2)	6,89
0,6	6,018279(11)	11,90727(4)	1,979	431,277(2)	7,17
0,7	6,033856(14)	11,95046(5)	1,981	435,086(3)	10,61
0,8	6,026207(11)	11,93879(4)	1,981	433,559(2)	9,07
0,9	6,028464(14)	11,94720(5)	1,982	434,189(3)	10,63
1	6,019249(13)	11,93220(4)	1,982	432,320(2)	8,41

Zum genaueren Verständnis wurde die Besetzung der Kupfer-Position bei verschiedenen eingewogenen Zusammensetzungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-2 aufgelistet. Generell wurde bei allen Verfeinerungen ein Kupfer-Unterschuss gefunden, der größer wird, je weniger Kupfer eingewogen wurde. Es ist jedoch keine direkte Abhängigkeit der Gitterparameter vom Kupfergehalt zu erkennen. Es ist daher anzunehmen, dass noch weitere Defekte (V'''_{Al} , V''_{Te} , Al''_{Cu} , Cu''_{In}) vorhanden sind. Eine parallele Verfeinerung der verschiedenen Defekte war jedoch mit den vorhandenen Röntgendaten nicht sinnvoll möglich.

Tabelle 3-2 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumen, Besetzung der Kupferposition und R_{wp} -Werte verschiedener Zusammensetzungen von „CuAlTe₂“.

Cu	Al	Te	a/Å	c/Å	c/a	V/Å ³	Occ(Cu)	R_{wp}
1	1	2	6,039467(12)	11,94507(4)	1,978	435,698(2)	0,935(4)	8,44
1	1	2	6,035972(12)	11,93837(4)	1,978	434,950(2)	0,939(4)	8,89
0,98	1	2	6,037421(12)	11,94053(4)	1,978	435,238(2)	0,923(4)	8,98
0,95	1	2	6,039098(14)	11,94422(5)	1,978	435,614(3)	0,925(4)	8,75
0,8	1	2	6,03450(2)	11,93716(8)	1,978	434,695(4)	0,895(5)	8,95
0,8	1	2	6,038415(15)	11,94248(5)	1,978	435,452(3)	0,915(5)	9,71
1	1,1	2	6,034654(13)	11,93625(4)	1,978	434,683(2)	0,919(3)	6,57
1	1,1	2	6,03080(2)	11,93032(8)	1,978	433,913(4)	0,901(4)	7,75

Um die thermische Stabilität der Chalkopyrite zu ermitteln, wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Sie zeigen eine Zersetzung von CuAlTe₂ ab 816 K, von CuAl_{0,5}Ga_{0,5}Te₂ ab 858 K und CuGaTe₂ ab 862 K (Abbildung 3-2). Die Zersetzung ist bei CuAlTe₂ etwas stärker als bei den galliumhaltigen Verbindungen.

**Abbildung 3-2** DTA/TG-Messung von CuAlTe₂ (links), CuAl_{0,5}Ga_{0,5}Te₂ (mittig) und CuGaTe₂ (rechts).

Für die thermoelektrischen Messungen wurden die Proben mittels Spark-Plasma-Sintern (SPS) zu Tabletten gepresst. Dabei wurden Tabletten mit relativen Dichten über 94% erhalten, die jedoch stets in unterschiedlich große Stücke zerbrachen. Durch das Zerkleinern der synthetisierten Proben mithilfe einer Kugelmühle sollte die Stabilität der gesinterten Tabletten erhöht werden. Kumagai et al.^[117] berichteten außerdem von einer Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften bei Verwendung von gemahlener Pulvern. Die zuvor mit einem Quarzmörser zerkleinerten Pulver wurden mit Ethanol bei 300 rpm für 1-12 Stunden in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Der Mahlbecher und die Kugeln (5 g, Durchmesser 1 mm) bestanden aus Zirkoniumoxid. In Abbildung 3-3 sind Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) nach unterschiedlichen Mahlzeiten (0, 1, 2 und 12

3. Chalkopyrite

Stunden) zu sehen. Bereits nach einer Stunde ist eine deutliche Verkleinerung der Teilchen zu erkennen. Je länger die Pulver in der Kugelmühle verbleiben, desto kleiner werden die erhaltenen Kristallite und desto homogener ist die Korngrößenverteilung.

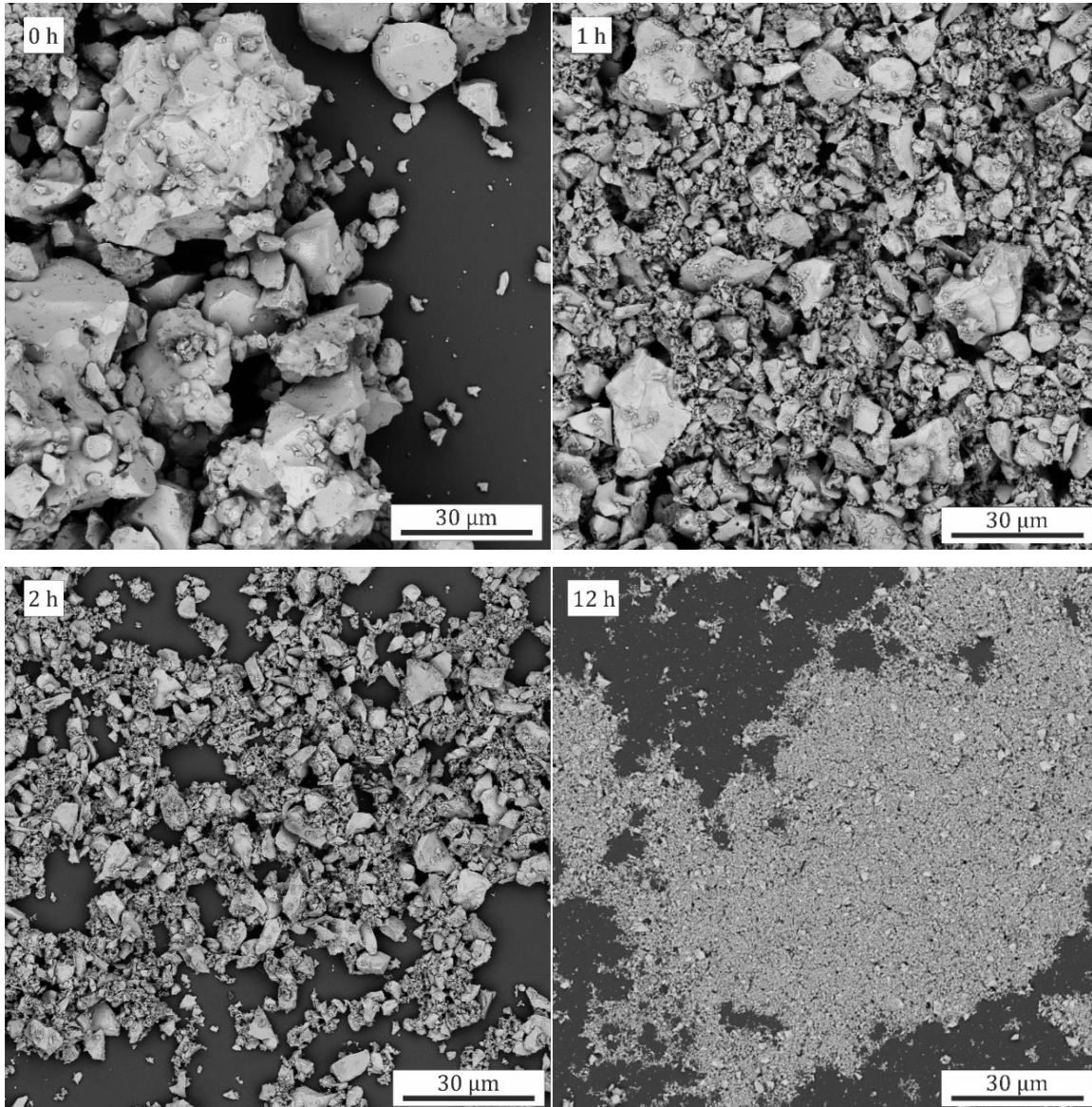


Abbildung 3-3 REM-Bilder von CuAlTe₂ nach verschiedenen Zeiten in der Kugelmühle.

Selbst längere Mahlzeiten in der Kugelmühle haben keine Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Verbindung, wie ein Vergleich der erhaltenen Pulverdiffraktogramme bis zu einer Mahlzeit von 12h zeigen (Abbildung 3-4a). Es tritt lediglich eine Verbreiterung der erhaltenen Reflexe auf, was direkt auf kleinere Kristallite im Pulver zurückgeführt werden kann.

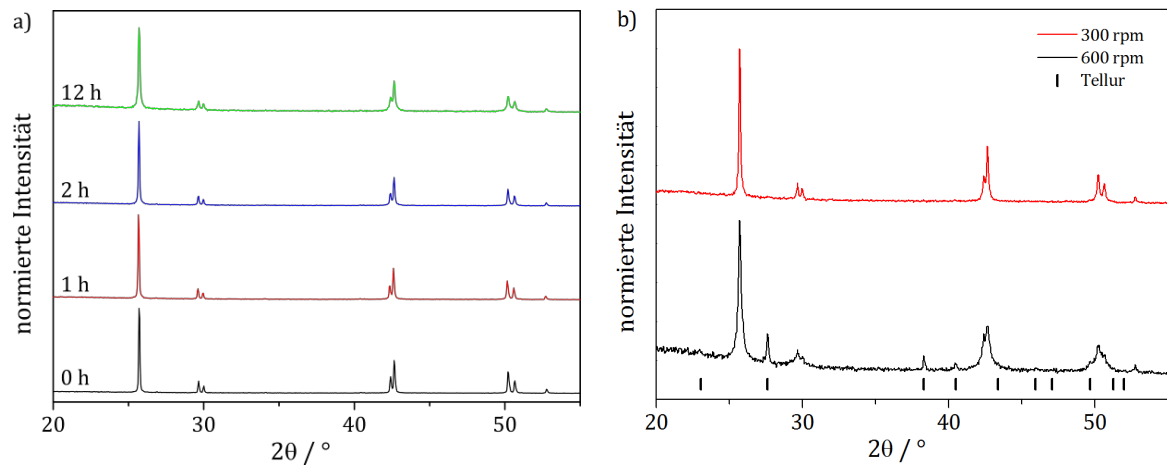


Abbildung 3-4 a) Röntgenpulverdiffraktogramme von CuAlTe₂ nach verschiedenen Zeiten in der Kugelmühle, b) Röntgenpulverdiffraktogramm von CuAlTe₂ nach 12 Stunden in der Kugelmühle bei verschiedenen Umdrehungen pro Minute.

Wird die Mahlgeschwindigkeit von 300 rpm auf 600 rpm erhöht führt dies zu deutlich kleineren Partikelgrößen, wie in Abbildung 3-5 zu sehen ist. Gleichzeitig führt dies jedoch zu einer Zersetzung des Materials, bei der Tellur entsteht (Abbildung 3-4b).

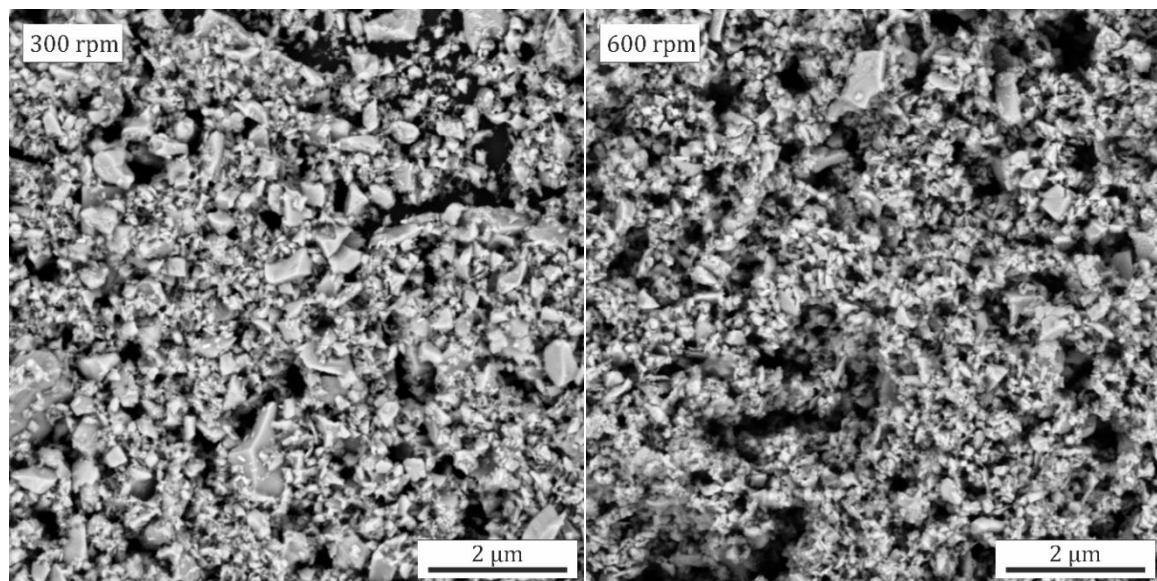


Abbildung 3-5 REM-Bilder von CuAlTe₂ nach 12 Stunden in der Kugelmühle bei verschiedenen Mahlgeschwindigkeiten.

Das Zerkleinern der Proben wirkt sich jedoch nicht positiv auf die Stabilität der gesinterten Tabletten aus. Sie sind im Gegenteil sogar noch brüchiger, sodass keine für die thermoelektrischen Messungen geeigneten Proben erhalten wurden.

3.1.2 Thermoelektrische Charakterisierung

In Abbildung 3-6 sind die temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ dargestellt. Wie für Halbleiter zu erwarten sinken die Werte mit steigender Temperatur. Die Wärmeleitfähigkeit von CuGaTe_2 sinkt von $6,76 \text{ W(Km)}^{-1}$ bei 373 K auf $3,08 \text{ W(Km)}^{-1}$ bei 673 K und passt damit gut zu den von Plirdpring et al.^[60], Kumagai et al.^[117] und Carr et al.^[67] publizierten Werten. Die aluminiumhaltigen Chalkopyrite haben eine im Vergleich zu CuGaTe_2 deutlich niedrigere Wärmeleitfähigkeit. Es ist jedoch keine Abhängigkeit vom Substitutionsgrad zu erkennen.

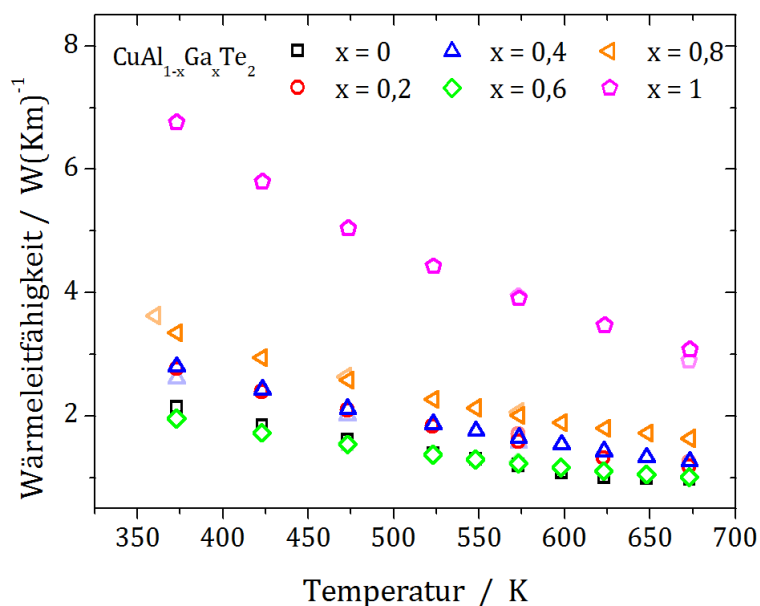


Abbildung 3-6 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ mit $x = 0-1$, die Abkühlraten sind in einer helleren Schattierung der jeweiligen Farbe dargestellt.

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten und der spezifischen Widerstände gestaltete sich als äußerst schwierig. Der spezifische Widerstand von CuAlTe_2 ist größer als die obere Messgrenze des verwendeten Gerätes, was eine Messung unmöglich macht. Die oben bereits beschriebene Instabilität der gesinterten Tabletten machte es bei den anderen Proben schwierig bis unmöglich, Proben mit messbaren Geometrien zu erhalten. Die Werte der wenigen messbaren Tabletten werden im Folgenden diskutiert. Eine Aussage zur Auswirkung der Substitution von Aluminium durch Gallium kann aufgrund der wenigen Messdaten nicht getroffen werden.

Die spezifischen Widerstände von $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ mit $x = 0,2, 0,6$ und $0,8$ sind in Abbildung 3-7 zu sehen. Dargestellt sind die Mittelwerte aus jeweils drei Messpunkten; die Rohdaten sind im Anhang 7.1.2 zu finden. Sie unterscheiden sich relativ stark voneinander. Bezüglich der

Größenordnung passen die gemessenen Werte gut zu den von Plirdpring et al.^[60], Cui et al.^[59], Kumagai et al.^[117] und Carr et al.^[67] angegeben spezifischen Widerständen für CuGaTe_2 von 60 bis 700 $\mu\Omega\text{m}$. Die gemessenen Widerstände von $\text{CuAl}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Te}_2$ und $\text{CuAl}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Te}_2$ liegen unterhalb, der von $\text{CuAl}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Te}_2$ oberhalb dieser Werte, es lässt sich also kein Trend in Bezug auf den Gehalt an Gallium feststellen. Der spezifische Widerstand ist bei den Chalkopyriten jedoch auch stark von der Defektdichte, vor allen von Fehlstellen, abhängig. So beschreiben beispielsweise Yusufu et al. für $\text{Ag}_{1-x}\text{GaTe}_2$ ein Absinken der Widerstände mit steigendem Silberunterschuss von 10^6 ($x = 0$) auf 10^4 $\mu\Omega\text{m}$ ($x = 0,05$).^[118] Kosuga et al. berichten für $\text{Cu}_{1-x}\text{InTe}_2$ mit sinkenden Kupfergehalt zunächst ein Absinken von 10^3 ($x = 0$) auf 10 $\mu\Omega\text{m}$ ($x = 0,05$) und dann ein Ansteigen auf 10^2 ($x = 0,2$).^[64] Die starke Varianz bei den spezifischen Widerständen kann also auch an unterschiedlichen Defektkonzentrationen liegen. Bei $\text{CuAl}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Te}_2$ ist bei den Aufheiz- und Abkühl Daten eine Hysterese zu erkennen, die vermutlich auf eine schlechte Kontaktierung zwischen Probe und Thermoelement zurückzuführen ist. Die Messung der $\text{CuAl}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Te}_2$ -Probe brach zwischendurch aufgrund von mangelndem Kontakt zum Thermoelement ab. Daher konnte nicht der komplette Verlauf dargestellt werden.

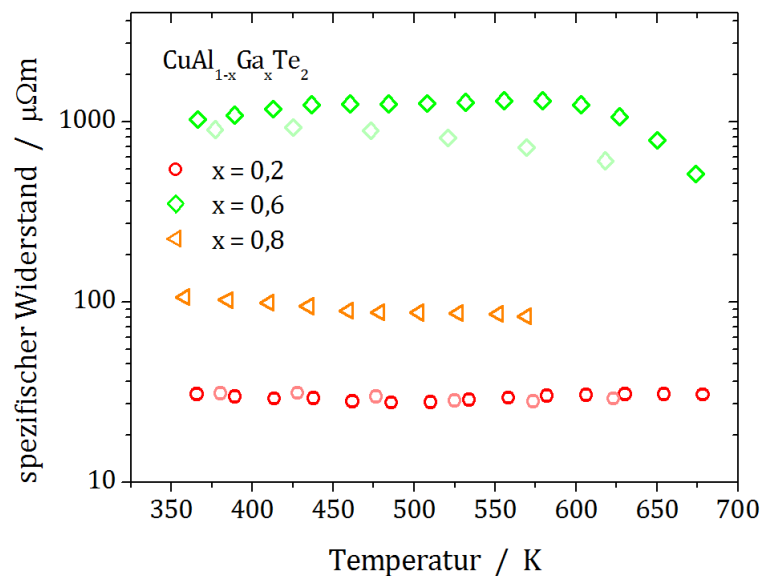


Abbildung 3-7 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ mit $x = 0-1$, die Abkühl Daten sind heller dargestellt.

Auch die gemessenen Seebeck-Koeffizienten unterscheiden sich stark. Dies trifft allerdings ebenfalls auf die bereits publizierten Werte für CuGaTe_2 zu. Plirdpring et al. zeigen beispielsweise Koeffizienten zwischen 280 und 400 μVK^{-1} ^[60], während Cui et al. 140 bis 220 μVK^{-1} angeben^[59]. Die Defektkonzentration ist auch hier nicht zu vernachlässigen. Yusufu et al.^[118] und Kosuga et al.^[64] geben ein Absinken um ungefähr 200 μVK^{-1} für $\text{Ag}_{1-x}\text{GaTe}_2$ ($x = 0,05$) bzw. $\text{Cu}_{1-x}\text{InTe}_2$ ($x \leq 0,2$) an. Ebenso ist bei $\text{CuAl}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Te}_2$ wieder ein

3. Chalkopyrite

hystereseseartiger Verlauf zu erkennen (Abbildung 3-8). Es sind wiederum Mittelwerte aus drei Messpunkten zu sehen, die Rohdaten befinden sich im Anhang 7.1.2.

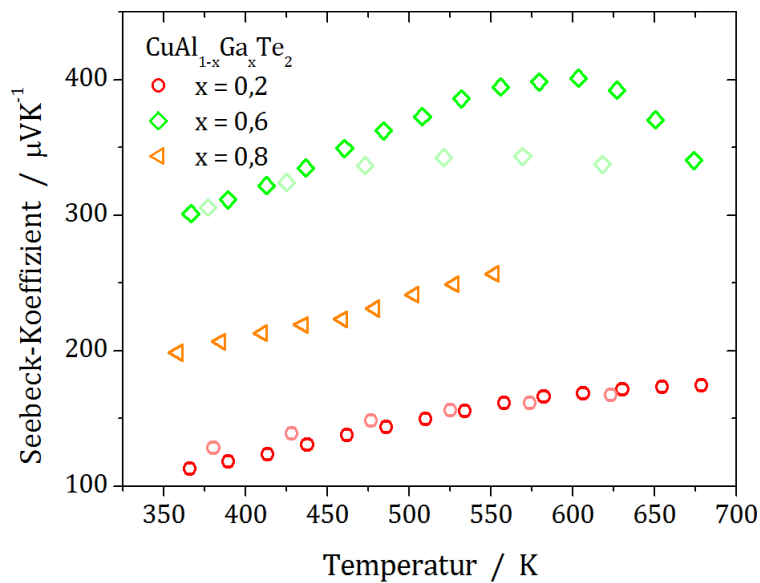


Abbildung 3-8 Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ mit $x = 0-1$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

In Abbildung 3-9 sind die ermittelten Leistungsfaktoren von $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ mit $x = 0,2, 0,6$ und $0,8$ dargestellt. Trotz des hohen Seebeck-Koeffizienten ist der Leistungsfaktor von $\text{CuAl}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Te}_2$ deutlich niedriger als die der beiden anderen Proben, was aus dem hohen spezifischen Widerstand dieser Verbindung resultiert.

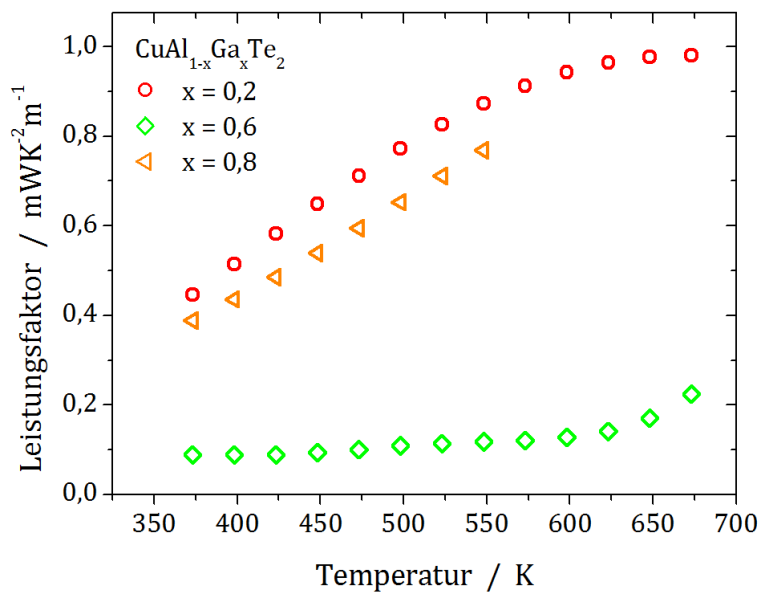


Abbildung 3-9 Temperaturabhängigkeit der Leistungsfaktoren der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ mit $x = 0-1$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

Aufgrund der Schwierigkeiten beim Messen der Seebeck-Koeffizienten und der spezifischen Widerstände können die berechneten Gütezahlen nur als ungefähre Richtwert angesehen werden. Sie sind in Abbildung 3-10 zu sehen. Bei 673 K werden mit $\text{CuAl}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Te}_2$ ZT-Werte von 0,5 erreicht. Auch dieser Wert passt gut zu den für CuGaTe_2 erreichten Werten.^[59,60,67,117]

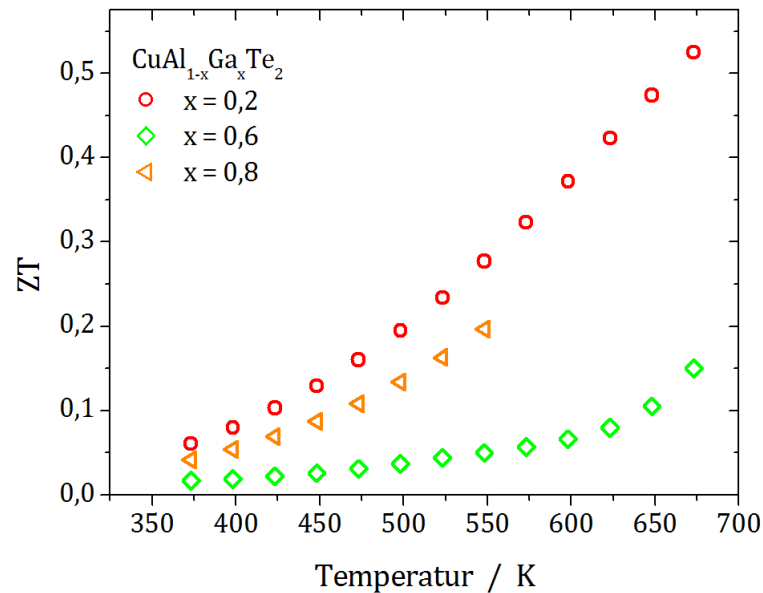


Abbildung 3-10 Temperaturabhängigkeit der Gütezahlen der Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ mit $x = 0-1$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

3.2 $\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$

Auch CuGaSe_2 kristallisiert in der Chalkopyritstruktur. Selen ($1,17 \text{ \AA}$) ist jedoch deutlich kleiner als Tellur ($1,37 \text{ \AA}$). Es wurde daher untersucht, ob es möglich ist, eine Mischreihe aus CuGaTe_2 und CuGaSe_2 herzustellen. Im Folgenden sind die Ergebnisse dargestellt. Die Verbindungen $\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0; 0,5; 1; 1,5$ und 2 konnten ohne Nebenphasen hergestellt werden. In Abbildung 3-11 sind die Röntgendiffraktogramme zu sehen.

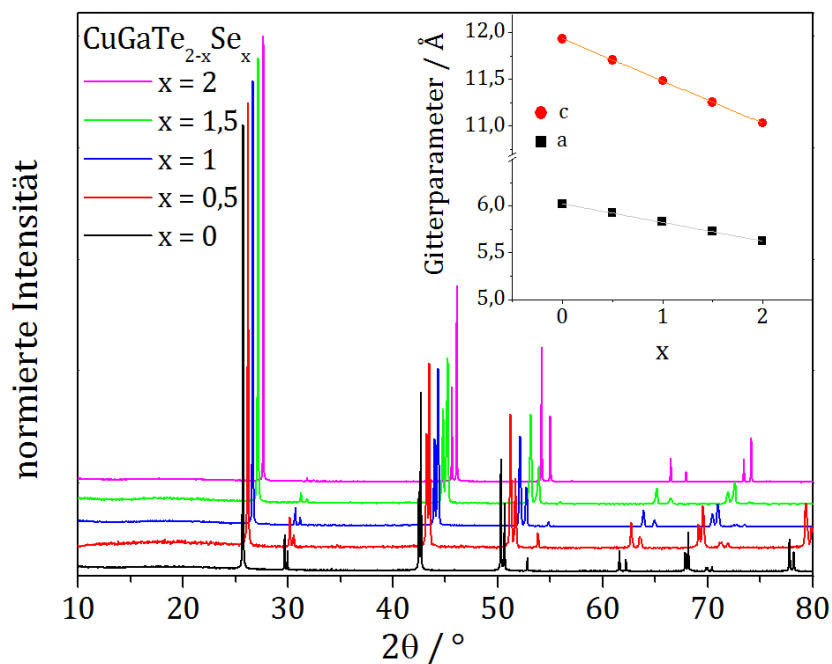


Abbildung 3-11 Röntgenpulverdiffraktogramme der Reihe $\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$, das Inset zeigt die verfeinerten Gitterparameter a und c sowie den Trend nach der Vegardschen Regel.

Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden Rietveldverfeinerungen durchgeführt, die im Anhang 7.1.3 abgebildet sind. Die verfeinerten Gitterparameter, die Zellvolumina und die gewichteten Profil-R-Werte R_{wp} sind in Tabelle 3-3 zu finden. Wie auch im Inset in Abbildung 3-11 zu sehen, werden die Gitterparameter erwartungsgemäß mit steigendem Selengehalt kleiner. Sie folgen dabei der Vegardschen Regel.

Tabelle 3-3 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumen und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$.

x	a/Å	c/Å	c/a	V/Å ³	R_{wp}
0	6,019249(13)	11,93220(4)	1,982	432,320(2)	8,41
0,5	5,92046(4)	11,70283(13)	1,977	410,206(7)	13,67
1	5,82693(3)	11,48294(9)	1,971	389,882(4)	8,68
1,5	5,72440(5)	11,24582(18)	1,965	368,511(9)	16,80
2	5,622273(10)	11,03243(3)	1,962	348,7346(15)	8,90

3.3 Weitere Chalkopyrite

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Verbindungen konnten noch die Chalkopyrite CuAlSe_2 , CuAlS_2 , AgAlTe_2 sowie die Mischverbindungen $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlTe}_2$ mit $x = 0,1$ und $0,5$ hergestellt werden. Leider war es nicht möglich, die Verbindungen reproduzierbar in ausreichender Reinheit zu synthetisieren, um weitere Messungen durchführen zu können. Die Röntgendiffraktogramme der saubersten Proben sind im Anhang 7.1.3 zu finden. CuAlSe_2 zersetzt sich innerhalb weniger Stunden an Luft, weswegen es sich nicht als thermoelektrisches Material eignet.

3. Chalkopyrite

4 SnSb₂Se₄

Für die Synthese von SnSb₂Se₄ wurden verschiedene Temperaturprogramme getestet. Bei allen erhielt man die Verbindung als Hauptprodukt. Die Herstellung von SnSb₂Se₄ ohne Nebenprodukte gelang jedoch nur vereinzelt bei verschiedenen Bedingungen und war nicht reproduzierbar. Das Pulverdiffraktogramm samt Rietveldverfeinerung einer sauberen Probe ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

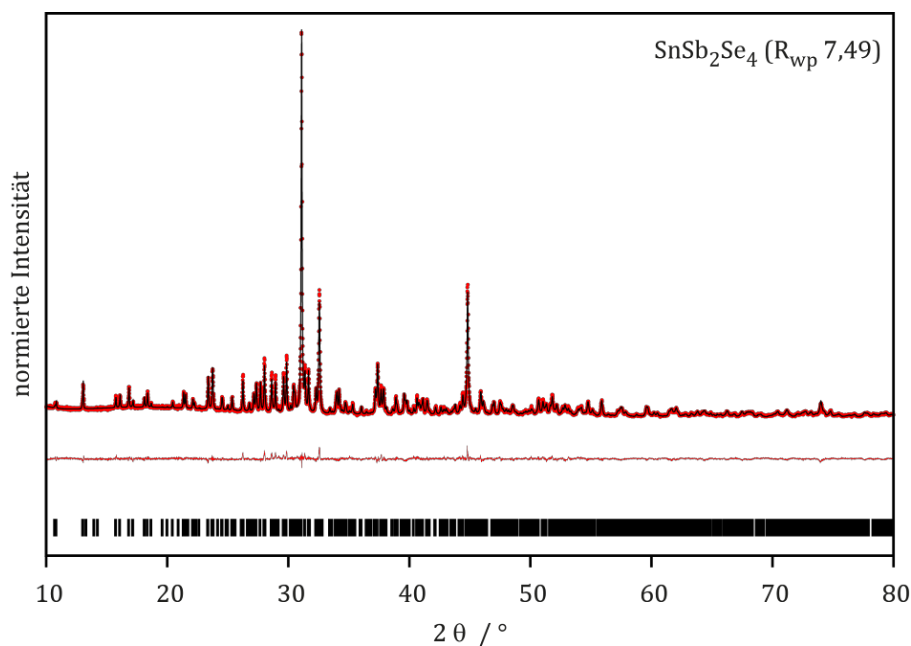


Abbildung 4-1 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSb₂Se₄ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

Die DTA/TG-Messung von SnSb₂Se₄ ist in Abbildung 4-2 zu sehen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 844 K, wie in der DTA-Kurve zu erkennen ist. Dass es sich dabei um den Schmelzpunkt und nicht etwa um eine Phasenumwandlung handelt, konnte durch Aufheizen der Verbindung in Quarzampullen überprüft werden. Es kommt über den gesamten Messbereich zu keinem Masseverlust. Eine erneute Röntgenmessung nach dem Aufheizen zeigt jedoch, dass sich die Verbindung zum Teil in die binären Stoffe SnSe und Sb₂Se₃ zersetzt (Abbildung 4-2b).

4. SnSb₂Se₄

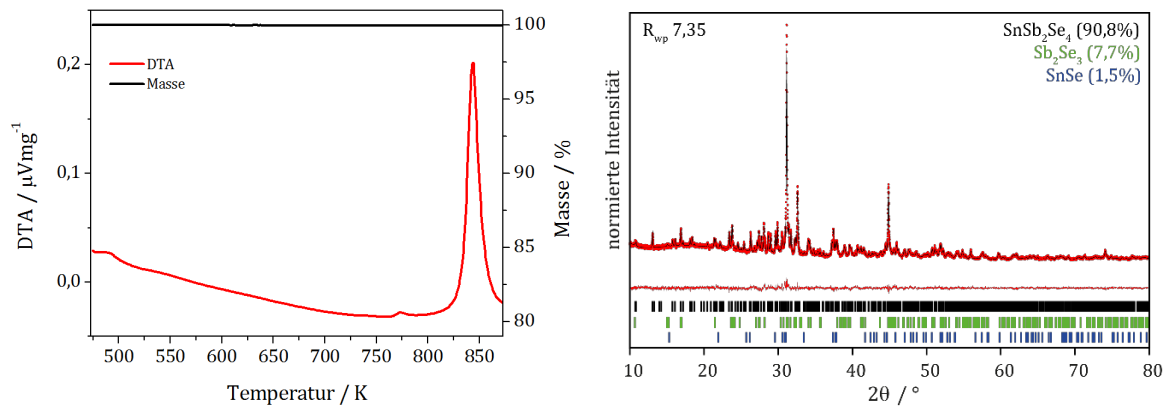


Abbildung 4-2 a) DTA/TG-Messung von SnSb₂Se₄; b) Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen von SnSb₂Se₄ (schwarz), Sb₂Se₃ (grün) und SnSe (blau).

In Abbildung 4-3 sind die Wärmeleitfähigkeiten von drei verschiedenen Tabletten aus SnSb₂Se₄ zu sehen. Es fällt auf, dass sich die Werte nicht stark unterscheiden und mit ca. $0,2 \text{ W(Km)}^{-1}$ extrem niedrig sind. Messungen des elektrischen Widerstands gestalteten sich als äußerst schwierig. Es konnte nur festgestellt werden, dass die Werte ungefähr bei $100.000 \mu\Omega\text{m}$ liegen. Die elektrische Leitfähigkeit ist also sehr gering und der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit ist vernachlässigbar. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit kann daher mit der Gitterwärmeleitfähigkeit gleichgesetzt werden. Wie zu erwarten, sinkt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur zunächst ab. Ab 573 K steigt die Wärmeleitfähigkeit wieder, was vermutlich mit der Zersetzung von SnSb₂Se₄ in die binären Verbindungen zusammenhängt.

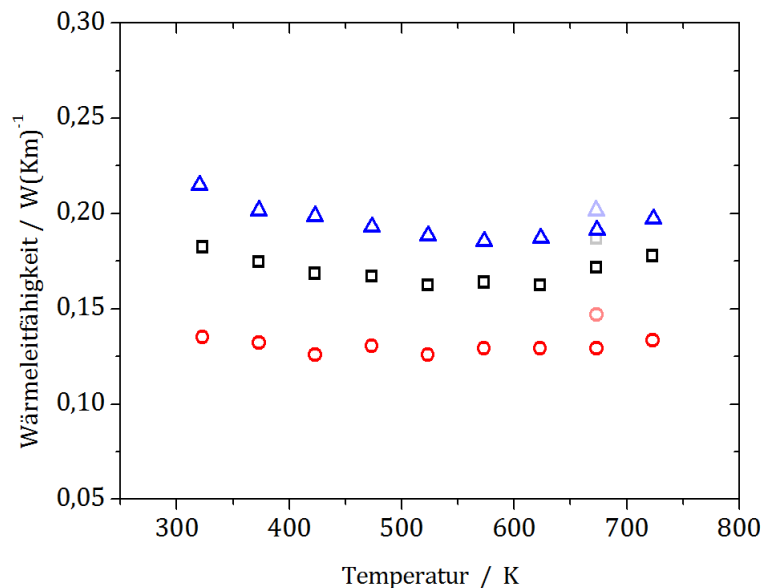


Abbildung 4-3 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten von SnSb₂Se₄, die Abkühltdaten sind heller dargestellt.

5 Tetradymitartige

5.1 $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$

5.1.1 Strukturelle und Chemische Charakterisierung

Im Folgenden soll der Einfluss einer Anionensubstitution in SnSb_2Te_4 untersucht werden. Ein vollständiger Austausch von Tellur mit Selen ist nicht unter Erhalt der Kristallstruktur möglich, da sich die Struktur des reinen Selenids von der des Tellurids unterscheidet (siehe 1.5.3, die Charakterisierung von SnSb_2Se_4 erfolgte in Kapitel 4). Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die Auswirkungen der Substitution auf die Kristallstruktur überprüft. Innerhalb der SnSb_2Te_4 -Struktur ist es möglich, die Hälfte ($x = 2$) des Tellurs durch Selen zu ersetzen. Bei höheren Selengehalten entstehen Mischungen der Selen- und der Tellurverbindung sowie verschiedene binäre Selenide und Telluride. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0 - 2$ sind in Abbildung 5-1a dargestellt. Im Anhang 7.2.1 befinden sich außerdem Diffraktogramme der Verbindungen mit $x \leq 0,5$.

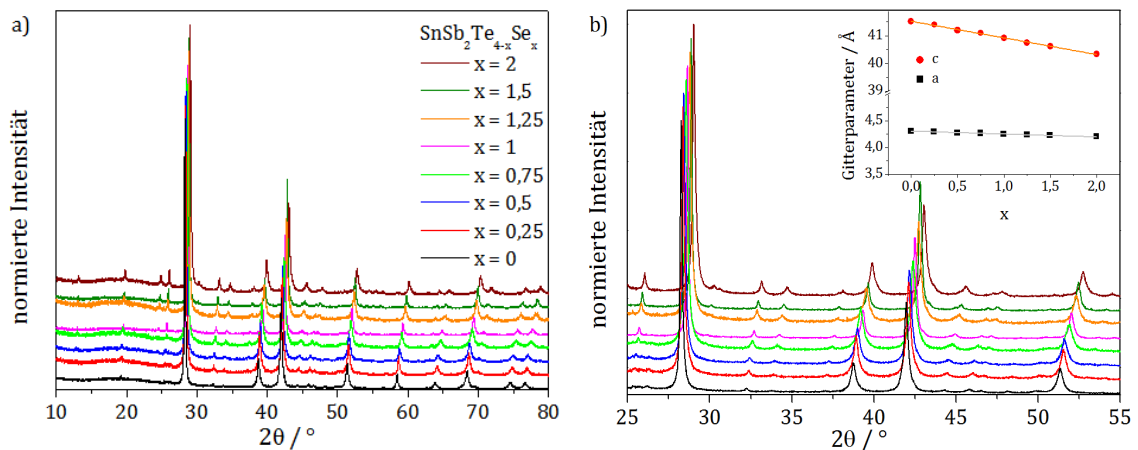


Abbildung 5-1 a) Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$; b) Ausschnitt aus den Diffraktogrammen von a); das Inset zeigt die aus der Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter a und c , deren Verlauf der Vegardschen Regel folgt.

Durch Rietveldverfeinerungen konnte die Reinheit der Proben sichergestellt (siehe Anhang 7.2.1) und die Auswirkungen der Substitution auf die Struktur überprüft werden. Die aus der Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter, die Zellvolumina, die Besetzung der Anionenpositionen mit Selen sowie die gewichteten Profil-R-Werte R_{wp} sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Wie zu erwarten werden die Gitterparameter mit steigendem Selengehalt kleiner und folgen dabei der Vegardschen Regel. Diese Änderung sowie die daraus resultierende Verschiebung der Röntgenreflexe sind in Abbildung 5-1b) dargestellt.

5. Tetradymitartige

Tabelle 5-1 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumina, Besetzungen der Anionenpositionen mit Selen und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$.

x	a/Å	c/Å	V/Å ³	occTe(1) ^{Se}	occTe(2) ^{Se}	R_{wp}
0	4,30514(5)	41,5204(14)	666,45(3)	0	0	6,98
0,25	4,29093(6)	41,4014(16)	660,16(3)	0,000(19)	0,125(17)	7,12
0,5	4,27424(6)	41,2042(18)	651,91(3)	0,000(18)	0,250(16)	6,54
0,75	4,26414(6)	41,1078(17)	647,32(3)	0,000(17)	0,375(16)	7,25
1	4,24817(7)	40,917(2)	639,50(4)	0,00(2)	0,500(18)	6,21
1,25	4,23231(6)	40,7456(16)	632,07(3)	0,019(17)	0,606(15)	6,43
1,5	4,22019(5)	40,6208(15)	626,53(3)	0,028(15)	0,722(13)	6,30
2	4,20022(6)	40,3387(17)	616,31(3)	0,064(16)	0,936(5)	7,50

Die Verfeinerung der Besetzung der Anionenpositionen zeigt, dass das Selen die Position Te(2) bevorzugt. Diese Beobachtung lässt sich auch bei $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ finden.^[72,119] Da Selen elektronegativer ist, besetzt es lieber Position 2, bei welcher es sechs Bindungspartner hat. Eine Verfeinerung der Besetzung der Positionen Sn und Sb konnte nicht sinnvoll durchgeführt werden, da die erhaltenen Fehler zu groß waren. Ein Grund dafür sind die zu ähnlichen Formfaktoren von Zinn und Antimon. Zu der in Kapitel 1.5.2 beschriebenen Verteilung der Kationen konnte daher keine Aussage getroffen werden.

Betrachtet man die Diffraktogramme noch einmal genauer, erkennt man, dass mit steigendem Selengehalt scheinbar zusätzliche Reflexe auftauchen (besonders deutlich bei 26° und 33°). Es handelt sich jedoch nicht um neu hinzukommende Reflexe sondern um solche, die durch die unterschiedlichen Formfaktoren von Tellur und Selen größer werden und sich dadurch vom Untergrund abheben. Eine Simulation der Röntgendiffraktogramme ist im Anhang 7.2.1 zu finden.

Durch den Austausch des Tellurs durch das kleinere Selen an Position 2 kommt es außerdem zu einer Verschiebung der Atompositionen Sb und Te(1) (jeweils Wyckoff-Position 6c) zu niedrigeren sowie von Te(2) zu höheren z-Werten (Abbildung 5-2b). Wie in Abbildung 5-2a zu sehen ist, werden die Oktaederschichten dadurch schmaler und der Abstand zwischen den Schichten etwas breiter.

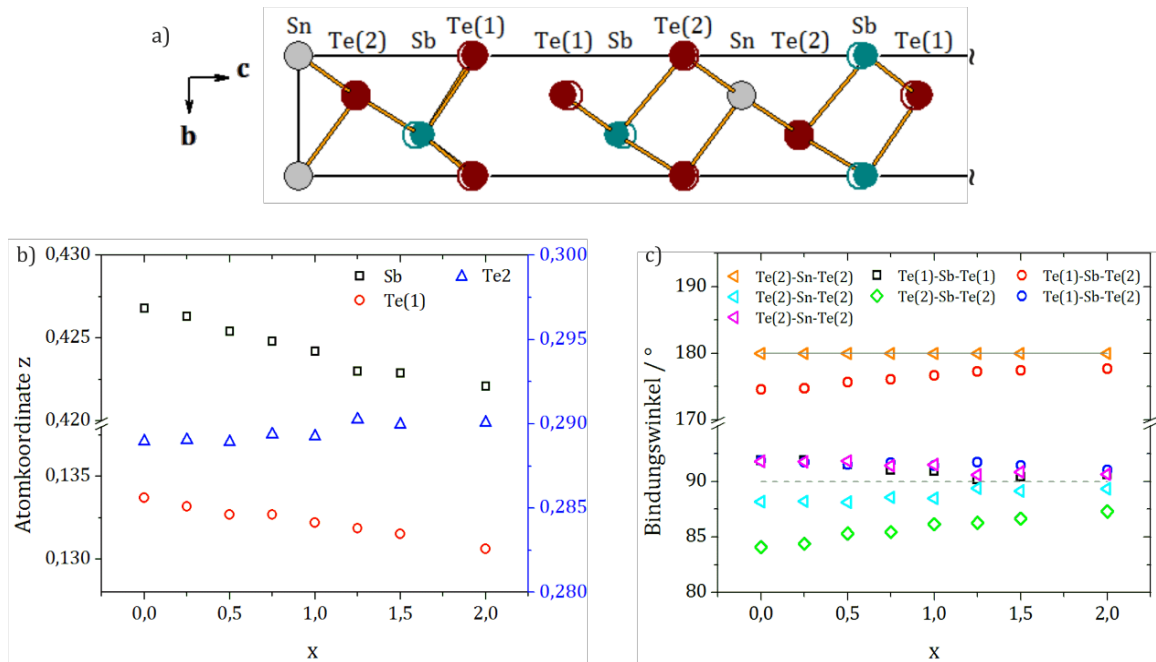


Abbildung 5-2 a) Ausschnitt aus der Elementarzelle, Verschiebung der Atompositionen ist als Split-Lage dargestellt; b) Verfeinerte z-Koordinaten der Positionen Sb und Te(1) der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$; c) Bindungswinkel in den Metall-Chalkogen-Oktaedern, die gestrichelten Linien zeigen die perfekten Oktaederwinkel 90° und 180° .

Die Verschiebung der Atompositionen hat auch Einfluss auf die Bindungswinkel in den Metall-Chalkogen-Oktaedern. Mit steigendem Selengehalt nähern sich diese immer mehr den Winkeln eines perfekten Oktaeders (90° und 180° , gestrichelte Linie in Abbildung 5-2c) an. Solche Änderungen in der Kristallstruktur können Auswirkungen auf die Phononenstreuung und damit auch auf die Gitterwärmeleitfähigkeit haben.

DTA/TG-Messungen zeigen bis 673 K weder ein thermisches Ereignis noch einen Masseverlust (beispielhaft dargestellt anhand von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$ in Abbildung 5-3a. Betrachtet man jedoch die Röntgendiffraktogramme nach Erhitzen der Verbindung auf verschiedene Temperaturen (Abbildung 5-3b), so erkennt man eine Zersetzung der Verbindung. Bei 523 K ist diese noch nicht vollständig abgelaufen, was daran zu erkennen ist, dass sowohl die Reflexe von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$ als auch die der Zersetzungsprodukte zu sehen sind. Bei 573 K liegen dann nur noch die Zersetzungsprodukte vor, bei denen es sich um SnSe und ein gemischtes Chalkogenid $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ handelt. Um sicherzustellen, dass nur die Eigenschaften der gewünschten Verbindung untersucht werden, wurden daher alle thermoelektrischen Messungen nur bis 473 K durchgeführt.

5. Tetradymitartige

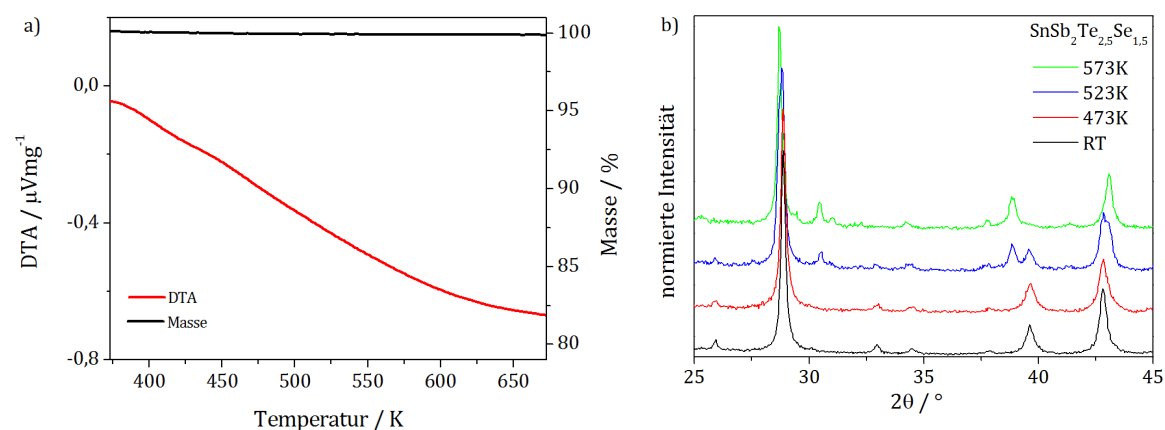


Abbildung 5-3 a) DTA/TG-Messung von SnSb₂Te_{2,5}Se_{1,5}; b) Röntgenpulverdiffraktogramme von SnSb₂Te_{2,5}Se_{1,5} nach Aufheizen der Verbindung auf verschiedenen Temperaturen.

5.1.2 Thermoelektrische Charakterisierung

In Abbildung 5-4 sind die temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten der Mischreihe SnSb₂Te_{4-x}Se_x mit $x = 0-2$ abgebildet. Dargestellt sind Mittelwerte aus jeweils fünf Messpunkten; die Rohdaten sind im Anhang 7.2.2 zu finden. Die Koeffizienten haben ein positives Vorzeichen, was auf Löcher als Hauptladungsträger hinweist, und sie steigen mit dem Selengehalt. Eine Erklärung für diese Sachverhalte lässt sich in Analogie zur Defektentstehung in Sb₂Te₃ und Bi₂Te₃ finden^[120-124]. Bei den aus stöchiometrischen Schmelzen hergestellten Verbindungen liegen Substitutionsdefekte (Sb'_{Te} bzw. Bi'_{Te}) vor, deren negative Ladung durch Löcher h^* ausgeglichen wird. Die Defektdichte ist abhängig von der Polarität der Metall-Chalkogen-Bindung; je weniger polar die Bindung, desto leichter können sich Substitutionsfehlstellen bilden. Aufgrund der ähnlichen Struktur und der Tatsache, dass auch bei SnSb₂Te_{4-x}Se_x Löcher als Ladungsträger fungieren, kann man davon ausgehen, dass in diesen Verbindungen ebenfalls Substitutionsdefekte vorhanden sind. Die Steigerung der Seebeck-Koeffizienten bei höherem Selengehalt lässt sich dadurch ebenfalls erklären. Selen hat eine niedrigere Elektronegativität im Vergleich zu Tellur, wodurch die Polarität der Metall-Chalkogen-Bindung größer wird. Daher entstehen weniger Substitutionsdefekte und die Anzahl an Löchern, die als Ladungsträger fungieren können, sinkt, wodurch wiederum die Seebeck-Koeffizienten ansteigen. Wie es für Halbleiter mit hoher Ladungsträgerkonzentration zu erwarten ist, werden die Seebeck-Koeffizienten auch mit der Temperatur größer.

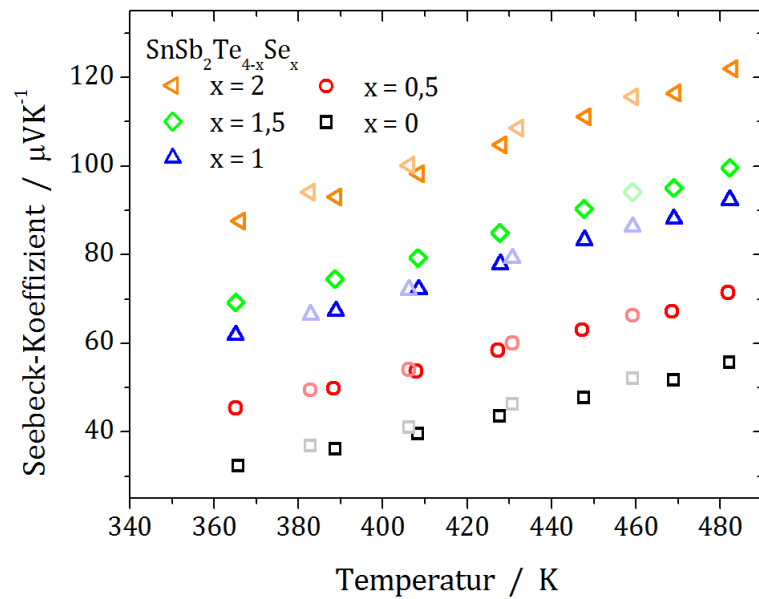


Abbildung 5-4 Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

Die in Abbildung 5-5 dargestellten spezifischen Widerstände sind ebenfalls Mittelwerte aus jeweils fünf Messpunkten; die Rohdaten befinden sich im Anhang 7.2.2. Die ermittelten Widerstände sind relativ niedrig, was wiederum bedeutet, dass die Verbindungen recht hohe elektrische Leitfähigkeiten besitzen. Diese sind durch hohe Ladungsträgerkonzentrationen zu erklären. Die Steigerung der spezifischen Widerstände von $7 \mu\Omega\text{m}$ ($x = 0$) auf $37 \mu\Omega\text{m}$ ($x = 2$) mit zunehmendem Selengehalt lässt sich wiederum durch die Auswirkungen der Bindungspolarität auf die Ladungsträgerkonzentration erklären. Wie oben beschrieben, sinkt die Anzahl der freien Ladungsträger mit steigendem Selengehalt, wodurch die spezifischen Widerstände größer werden. Sie bleiben außerdem über den kompletten Temperaturbereich konstant, wie es von Halbleitern mit hoher Ladungsträgerkonzentration zu erwarten ist.

5. Tetradymitartige

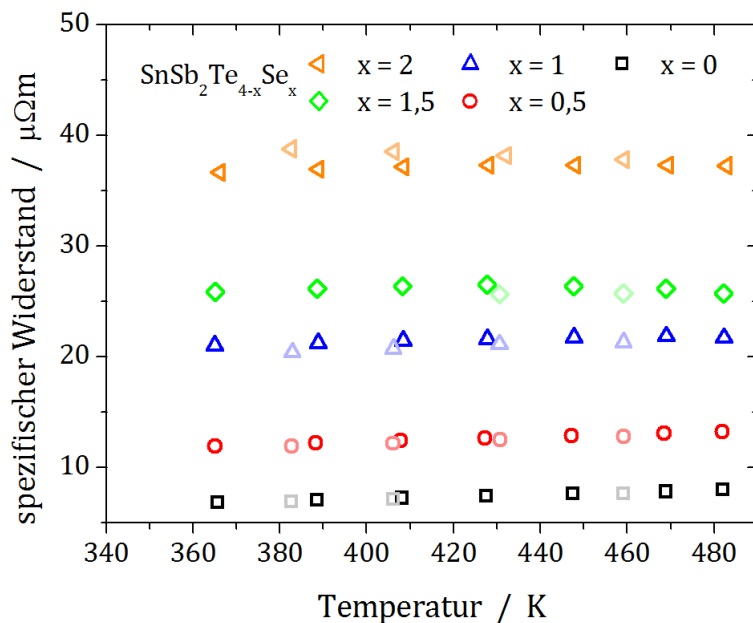


Abbildung 5-5 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$, die Abkühlkurven sind heller dargestellt.

Da die sinkende Ladungsträgerkonzentration sowohl den Seebeck-Koeffizienten als auch den spezifischen Widerstand ansteigen lässt, sind die Leistungsfaktoren der Substitutionsreihe relativ ähnlich. Nur bei niedrigeren Temperaturen ist eine deutliche Erhöhung des Leistungsfaktors mit steigendem Selengehalt zu erkennen (Abbildung 5-6). Für alle Verbindungen gilt jedoch, dass der Leistungsfaktor mit steigender Temperatur stark ansteigt.

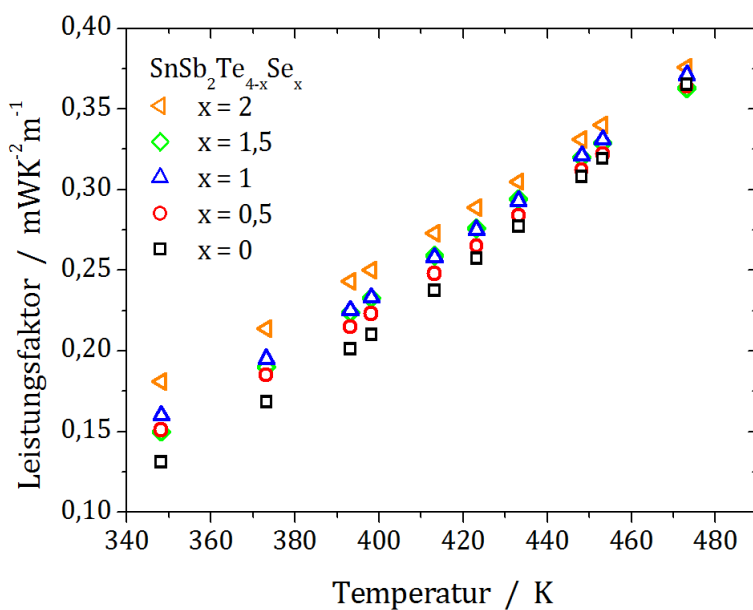


Abbildung 5-6 Temperaturabhängigkeit der Leistungsfaktoren der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$.

Die Substitution hat nicht nur Auswirkung auf die elektrischen Eigenschaften, auch die Wärmeleitfähigkeit wird stark beeinflusst. Wie in Abbildung 5-7 zu sehen ist, sinkt die ohnehin schon niedrige Leitfähigkeit mit steigendem Selengehalt noch weiter ab. Die Temperatur hat jedoch keinen erkennbaren Einfluss, die Wärmeleitfähigkeiten sind über den betrachteten Temperaturbereich konstant.

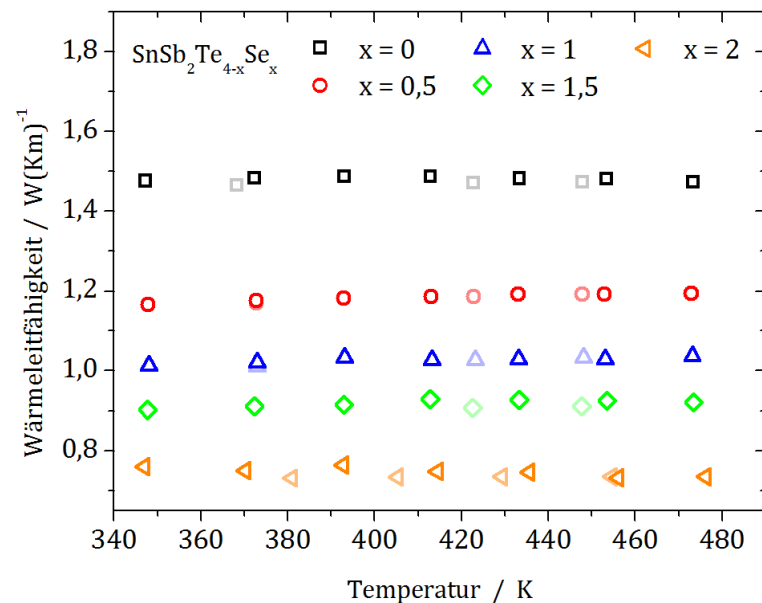


Abbildung 5-7 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

Zum besseren Verständnis des Substitutionseinflusses auf die Wärmeleitfähigkeit wurde diese in den elektronischen und den Gitteranteil aufgespalten (Abbildung 5-8a und b). Hierfür wurde die elektronische Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes aus den zuvor gefitteten spezifischen Widerständen berechnet. Die Lorenzzahl wurde für die verschiedenen Verbindungen und Temperaturen mit Hilfe der Näherung von Kim et al.^[17] aus den Seebeck-Koeffizienten bestimmt. Die berechneten Werte liegen zwischen $1,86$ und $2,28 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ und sind in Abbildung 5-8d dargestellt. Durch die recht geringen spezifischen Widerstände ist der elektronische Anteil an der Wärmeleitfähigkeit relativ hoch. Er sinkt wie zu erwarten mit steigendem Selengehalt, da die Ladungsträgerzahl verringert wird (siehe Abbildung 5-8c). Die Gitterwärmeleitfähigkeit der substituierten Verbindungen steigt dagegen zunächst mit dem Selenanteil an und wird ab $x = 1,5$ wieder kleiner. Das Ansteigen liegt vor allem an der verringerten Anzahl an Defekten, aber auch daran, dass Selen leichter ist und die Bindungsstärke aufgrund der höheren Polarität zunimmt. Das Absinken lässt sich dadurch erklären, dass bei den Verbindungen mit $x > 1$ auch die Position $\text{Te}(1)$ mit Selen

5. Tetradymitartige

besetzt wird, wodurch die Unordnung zunimmt. Diese Aussagen können jedoch nur unter der Annahme getroffen werden, dass alle für die Berechnung der elektronischen und somit auch der Gitterwärmeleitfähigkeit verwendeten Näherungen korrekt sind.

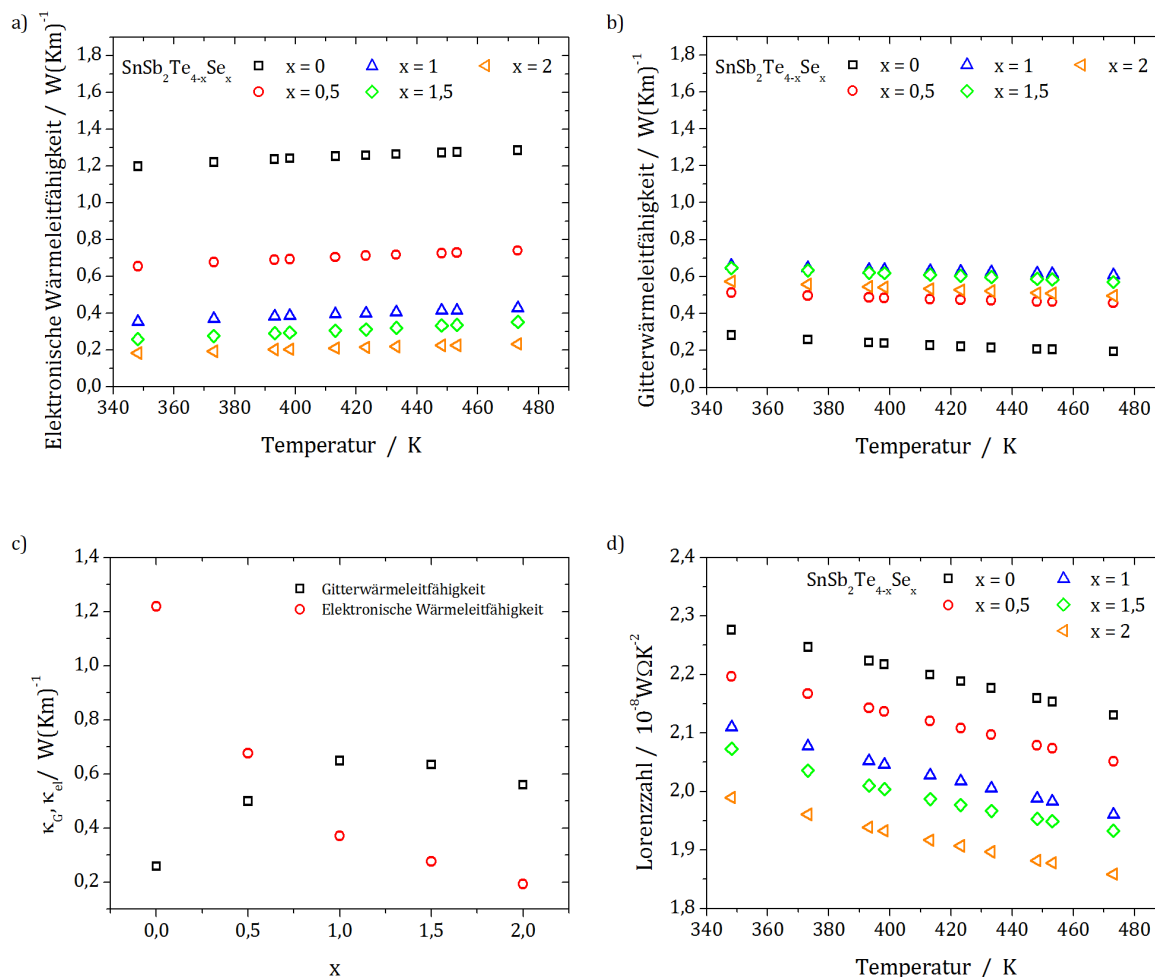


Abbildung 5-8 Temperaturabhängigkeit a) der elektronischen und b) der Gitterwärmeleitfähigkeit der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$; c) Abhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit und des elektronischen Anteils vom Selengehalt bei 373 K; d) Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$.

Abbildung 5-9 zeigt die aus den gefitteten thermischen und elektrischen Eigenschaften berechneten Gütezahlen der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$. Der ZT-Wert des reinen Tellurids steigt von 0,03 bei 348 K auf 0,12 bei 473 K an. Hierbei wirkt sich vor allem die durch die Substitution mit Selen stark sinkende Wärmeleitfähigkeit positiv auf die Gütezahl aus, die mit höherem Selenanteil stark ansteigt. In $\text{SnSb}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ erreicht man sogar einen ZT-Wert von 0,24 bei 473 K, was eine Verdopplung im Vergleich zum reinen Tellurid darstellt.

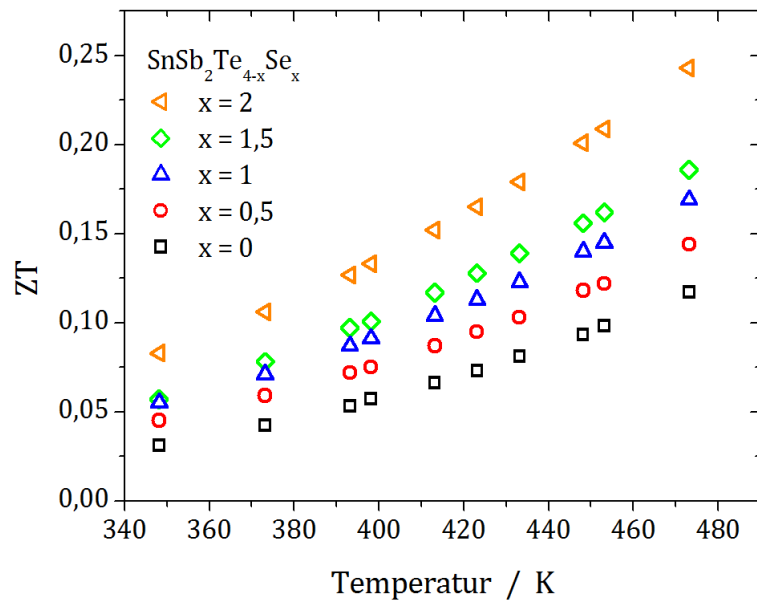


Abbildung 5-9 Temperaturabhängigkeit der Gütezahlen der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2$.

5.2 $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$

5.2.1 Strukturelle Charakterisierung

In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen des Austauschs von Antimon durch Bismut untersucht werden. SnSb_2Te_4 und SnBi_2Te_4 kristallisieren im gleichen Strukturtyp, wodurch es möglich ist, die komplette Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ herzustellen. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 5-10 zu sehen.

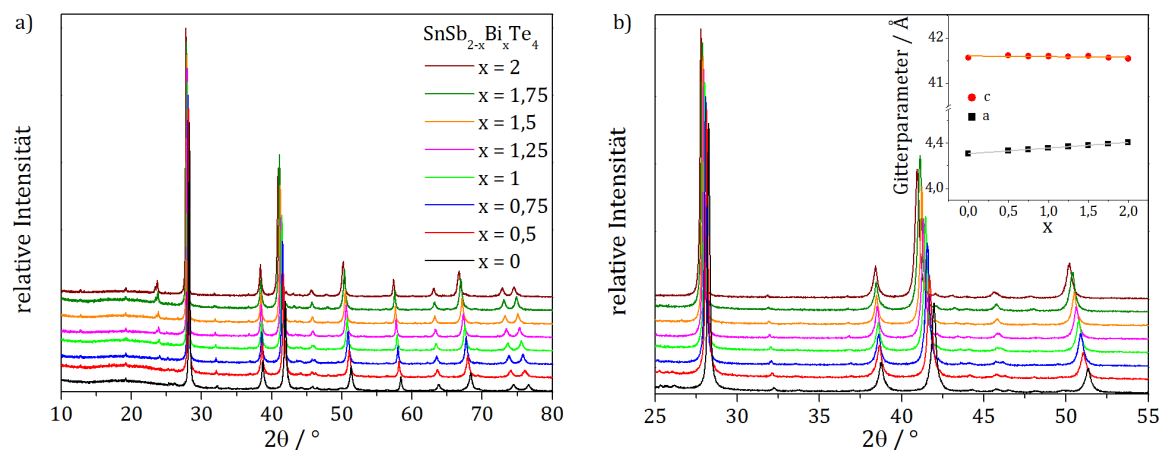


Abbildung 5-10 a) Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-2$; b) Ausschnitt aus den Diffraktogrammen von a); Das Inset zeigt die verfeinerten Gitterparameter a und c , sowie den Trend nach der Vegardschen Regel.

5. Tetradymitartige

Auch hier wurden die Reinheit der Proben und die strukturellen Auswirkungen der Substitution mittels Rietveldverfeinerungen untersucht (siehe Anhang 7.2.3). In Tabelle 5-2 sind die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter, die Zellvolumina, die Besetzung der Kationenpositionen Sn und Sb mit Bismut sowie die gewichteten Profil-R-Werte R_{wp} aufgelistet.

Tabelle 5-2 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumina, Besetzungen der Kationenpositionen Sn und Sb mit Bismut und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$.

x	a/Å	c/Å	V/Å ³	occSn ^{Bi}	occSb ^{Bi}	R_{wp}
0	4,30514(5)	41,5204(14)	666,45(3)	0	0	6,98
0,5	4,33006(5)	41,6110(15)	675,66(3)	0,116(15)	0,192(14)	7,05
0,75	4,34451(4)	41,6117(13)	680,19(3)	0,159(14)	0,295(12)	8,33
1	4,35533(4)	41,5906(12)	683,23(2)	0,263(15)	0,368(12)	7,08
1,25	4,36821(4)	41,6090(13)	687,58(2)	0,315(15)	0,468(11)	9,18
1,5	4,37908(4)	41,6036(11)	690,92(2)	0,367(14)	0,567(10)	7,53
1,75	4,39078(4)	41,5752(13)	694,14(2)	0,341(13)	0,704(9)	7,40
2	4,40752(5)	41,5614(13)	699,21(3)	0,385(13)	0,808(9)	9,51

Wie auch in Abbildung 5-10b zu sehen ist, ändert sich der Wert für den Gitterparameter c kaum. Gitterparameter a steigt hingegen deutlich mit zunehmenden Bismutgehalt an, wie es bei der Substitution durch größere Kationen zu erwarten ist. Auch in dieser Substitutionsreihe folgen die Gitterparameter der Vegardschen Regel.

Wie schon zuvor beschrieben, ist eine Unterscheidung zwischen Zinn und Antimon mit den vorhandenen Röntgendaten nicht möglich. Bei der Verfeinerung der Kationenpositionen wurde daher die Antimonbesetzung gemäß der Zusammensetzung der Verbindung auf die Position mit den verzerrten Oktaedern (hier Sb genannt) festgelegt. Dadurch war es möglich die Besetzung der Positionen Sn und Sb mit Zinn und Bismut zu verfeinern. Wie schon von Kuropatwa et al.^[86] beschrieben, kommt es zu einer Mischbesetzung der beiden Lagen, wobei das Bismut die Position Sb bevorzugt. Ab einem Bismutgehalt von $x = 1,5$ scheint die Position Sn mit Bismut „gesättigt“ zu sein, die Besetzung dieser Position mit Bismut bleibt relativ konstant.

Das scheinbare Auftauchen der Reflexe bei $24,6^\circ$ und $45,7^\circ$ ist durch die unterschiedlichen Formfaktoren von Antimon und Bismut zu erklären. Diese Reflexe werden mit steigenden Bismutgehalt größer und heben sich deutlicher vom Untergrund der Diffraktogramme ab. Eine Simulation der Röntgendiffraktogramme ist im Anhang 7.2.3 zu finden.

Wie bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ ändern sich auch hier die Atomkoordinaten z (Abbildung 5-11a) und damit die Bindungswinkel (Abbildung 5-11b), der Effekt ist jedoch deutlich weniger ausgeprägt. Das nicht durchgehend lineare Verhalten der Atomposition Te(2) lässt sich durch die ab einem Bismutanteil von $x = 1,5$ deutlich stärkere Bevorzugung der Sb-Position durch Bismut erklären. Das Tellur auf Position Te(2) wird durch die Substitution von Antimon durch das größere Bismut (Sb $1,41 \text{ \AA}$, Bi $1,50 \text{ \AA}^{[106]}$) „zurückgedrängt“, wodurch sich die Atomposition verschiebt. Auch in den Winkeln ist diese Veränderung ab $x = 1,5$ zu erkennen.

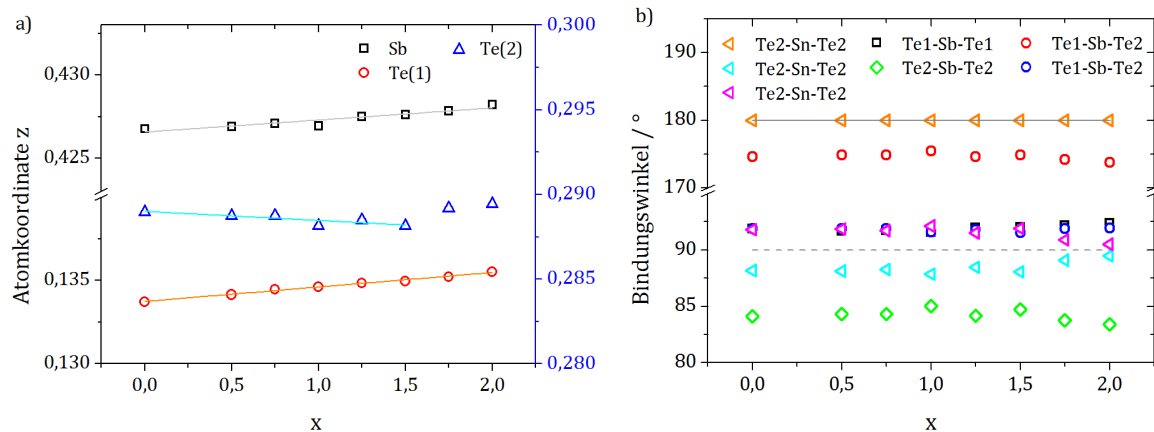


Abbildung 5-11 a) Verfeinerte z -Koordinaten der Positionen Sb und Te(1) der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-2$; b) Bindungswinkel in den Metall-Chalkogen-Oktaedern, die gestrichelten Linien zeigen die perfekten Oktaederwinkel 90° und 180° .

5.2.2 Thermoelektrische Charakterisierung

In Abbildung 5-12 sind die Seebeck-Koeffizienten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ dargestellt. Auch hierbei handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils fünf Messpunkten; die Rohdaten sind in Anhang 7.2.4 zu finden. Sie sind positiv und werden mit der Temperatur größer, was auf hohe Ladungsträgerkonzentrationen hinweist. Die Seebeck-Koeffiziente steigen auch mit höherem Bismutanteil von $56 \mu\text{VK}^{-1}$ auf $118 \mu\text{VK}^{-1}$ ($x = 1,5$) bei 483 K. Wie auch bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ lässt sich dies durch die Anzahl der Substitutionsdefekte (Sb'_{Te} bzw. Bi'_{Te}) erklären. Die Bismut-Tellur-Bindung ist polarer als die Antimon-Tellur-Bindung, weshalb weniger Defekte entstehen. Dadurch sind weniger Löcher als Ladungsträger vorhanden und die Seebeck-Koeffizienten werden größer.

5. Tetradymitartige

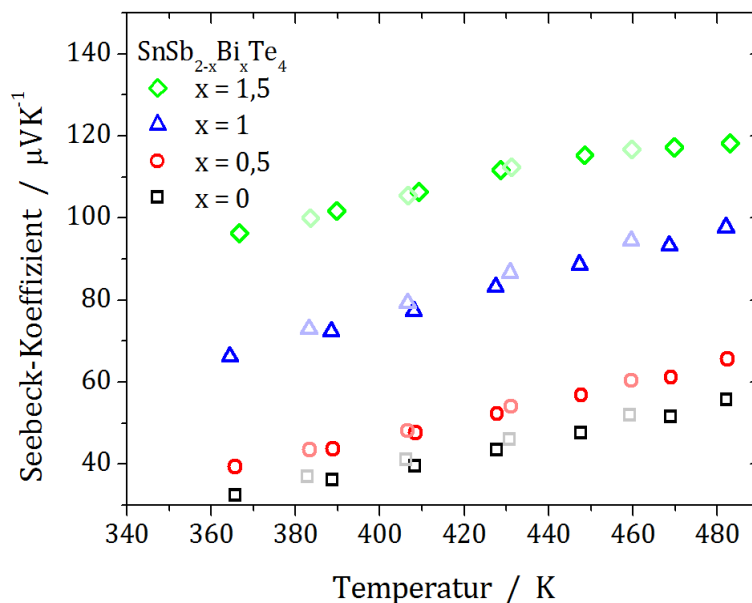


Abbildung 5-12 Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-1,5$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

Die sinkende Ladungsträgerzahl ist auch der Grund, weshalb die spezifischen Widerstände mit steigendem Bismutgehalt größer werden. Die in Abbildung 5-13 dargestellten spezifischen Widerstände sind wiederum Mittelwerte aus fünf Messpunkten; die Rohdaten sind im Anhang 7.2.4 zu finden.

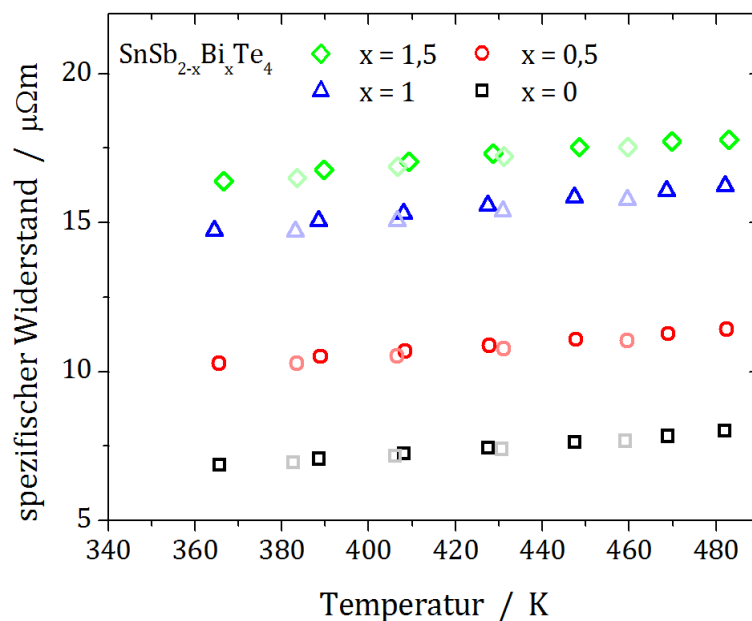


Abbildung 5-13 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-1,5$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

Anders als bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ gleichen sich hier die Steigerungen der Seebeck-Koeffizienten und der spezifischen Widerstände nicht gegenseitig aus. Der Leistungsfaktor wird daher größer je mehr Bismut in der Verbindung vorhanden ist (Abbildung 5-14).

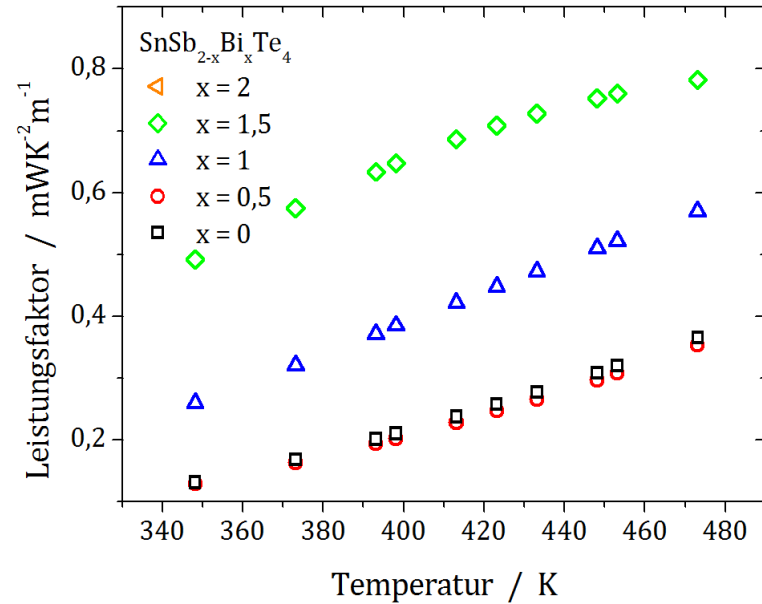


Abbildung 5-14 Temperaturabhängigkeit der Leistungsfaktoren der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-1,5$.

Auch die Wärmeleitfähigkeit ist abhängig vom Bismutgehalt. Sie sinkt von $1,48 \text{ W(Km)}^{-1}$ für SnSb_2Te_4 auf $0,83 \text{ W(Km)}^{-1}$ für $\text{SnSb}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Te}_4$ (Abbildung 5-15).

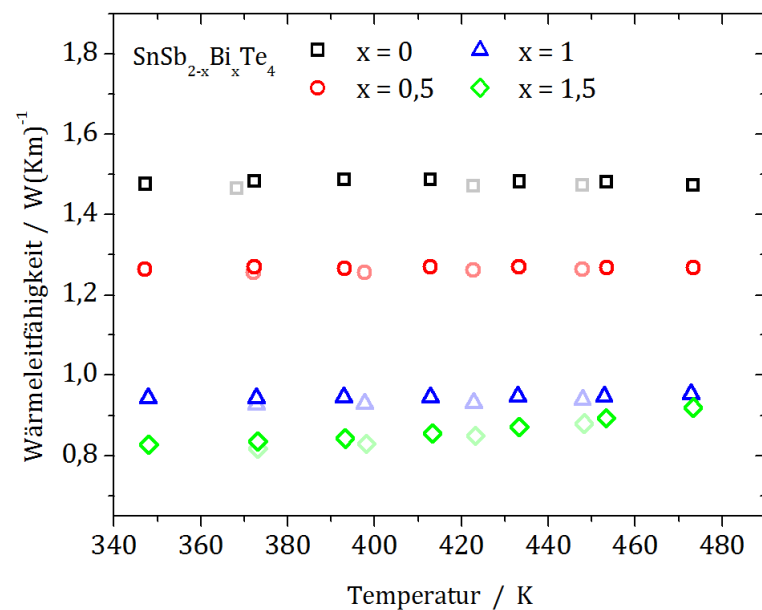


Abbildung 5-15 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-1,5$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

5. Tetradymitartige

Die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit lässt sich wie auch bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ hauptsächlich auf die Verkleinerung des elektronischen Anteils durch die sinkende Ladungsträgerkonzentration zurückführen (siehe Abbildung 5-16a). Die Gitterwärmeleitfähigkeit ist wiederum sehr niedrig, steigt jedoch zunächst mit dem Bismutgehalt was sich durch die geringere Dichte an Substitutionsdefekten erklären lässt. Das darauf folgende Absinken der Gitterwärmeleitfähigkeit lässt sich durch die größere Unordnung aufgrund des steigenden Bismutanteils erklären. Der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit wurde auch hier mit Hilfe des Wiedemann-Franzschen Gesetzes berechnet. Die mit Hilfe der Näherung von Kim et al. aus den Seebeck-Koeffizienten berechneten Lorenzzahlen liegen zwischen $1,86$ und $2,28 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ und sind in Abbildung 5-16d dargestellt. Die Auswertung der Wärmeleitfähigkeiten kann also unter der Annahme geschehen, dass alle verwendeten Näherungen korrekt sind.

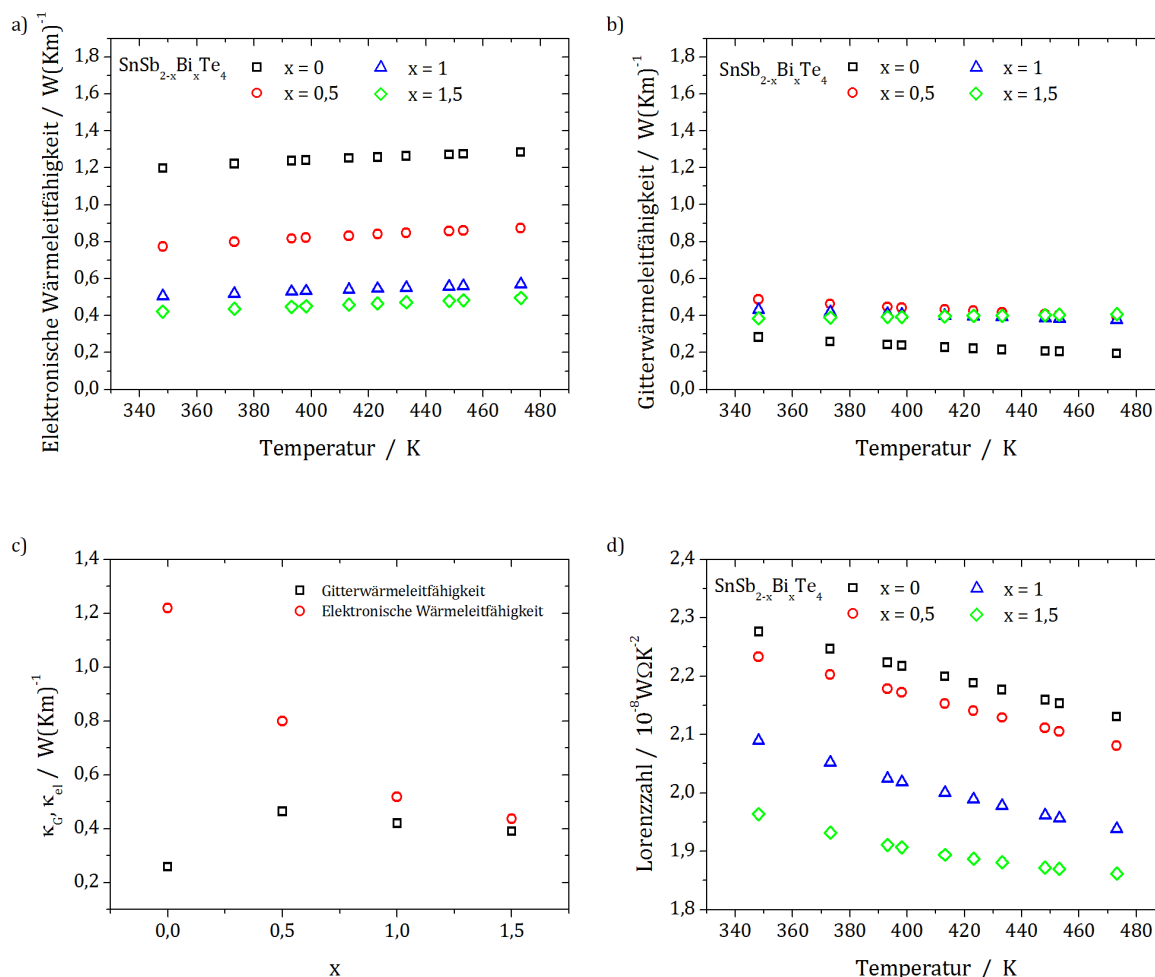


Abbildung 5-16 Temperaturabhängigkeit a) der elektronischen und b) der Gitterwärmeleitfähigkeit der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-1,5$; c) Abhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit und des elektronischen Anteils vom Bismutgehalt bei 373 K; d) Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-1,5$.

Durch die steigenden Leistungsfaktoren und die sinkenden Wärmeleitfähigkeiten steigen die Gütezahlen mit höherem Bismutgehalt stark an, wie in Abbildung 5-17 zu sehen ist. Der ZT-Wert von SnSb_2Te_4 beträgt 0,12 bei 473 K, für $\text{SnSb}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Te}_4$ wird mit 0,41 ein mehr als dreimal so hoher Wert erreicht.

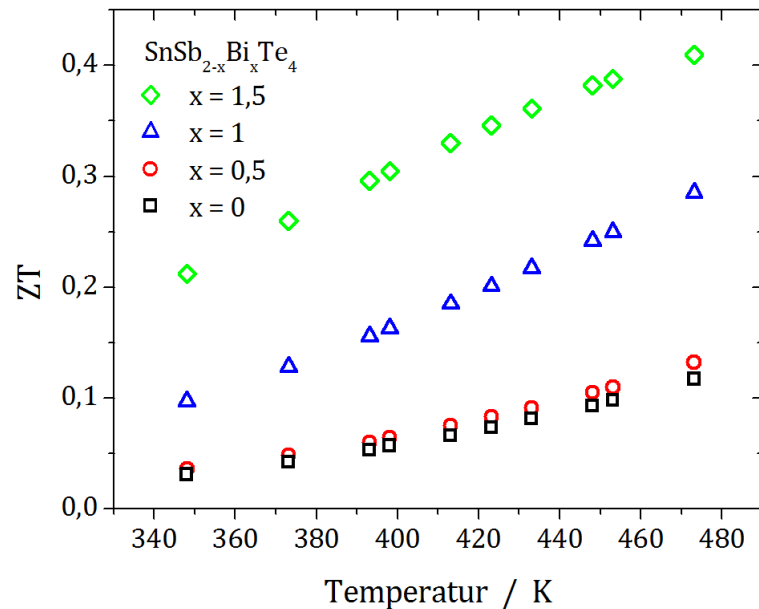


Abbildung 5-17 Temperaturabhängigkeit der Gütezahlen der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$ mit $x = 0-1,5$.

5.3 $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$

SnBi_2Te_4 und SnBi_2Se_4 kristallisieren im gleichen Strukturtyp, es sollte also möglich sein, die beiden Verbindungen vollständig zu mischen. Mit den verwendeten Synthesebedingungen konnte zwar die komplette Mischreihe hergestellt werden, man erhielt jedoch nur bis zu einem Selengehalt von $x = 2,5$ Proben ohne zusätzlich auftretende Nebenphasen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 5-18 dargestellt, die Rietveldverfeinerungen sind im Anhang 7.2.5 zu finden.

5. Tetradymitartige

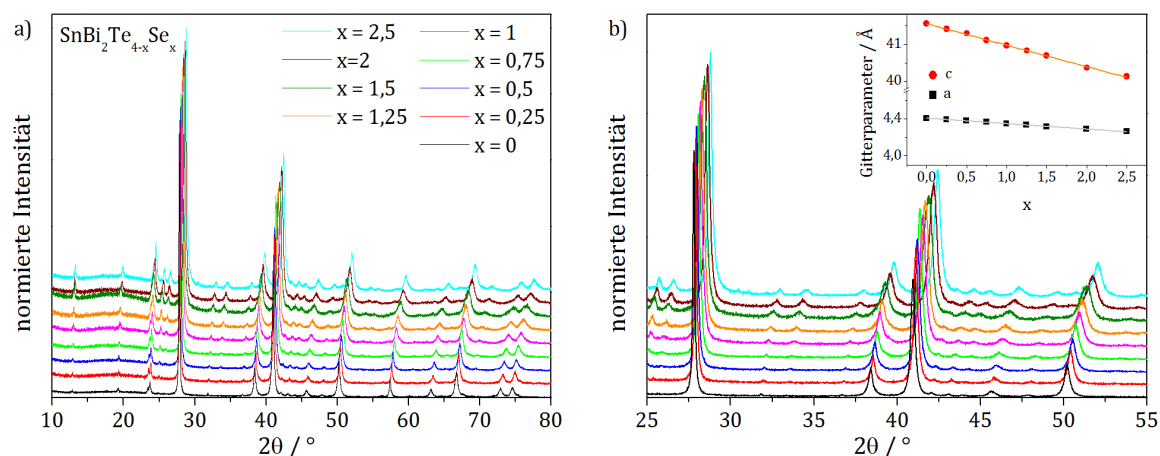


Abbildung 5-18 a) Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2,5$; b) Ausschnitt aus den Diffraktogrammen von a); Das Inset zeigt die verfeinerten Gitterparameter a und c , sowie den Trend nach der Vegardschen Regel.

In Tabelle 5-3 sind die verfeinerten Gitterparameter, die Zellvolumina, die Besetzung der Kationenpositionen Sn und Sb mit Bismut sowie die gewichteten Profil-R-Werte R_{wp} aufgelistet. Wie bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_4$ werden auch hier die Gitterparameter mit steigendem Selengehalt kleiner, wobei sie ebenfalls der Vegardschen Regel folgen, wie in Abbildung 5-18b zu sehen ist.

Tabelle 5-3 Verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumina und R_{wp} -Werte der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$.

x	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	R_{wp}
0	4,40752(5)	41,5614(13)	699,21(3)	9,51
0,25	4,38998(4)	41,4179(15)	691,27(3)	8,86
0,5	4,38004(5)	41,2982(15)	686,15(3)	7,80
0,75	4,36571(5)	41,1162(19)	678,66(3)	8,58
1	4,34819(6)	40,9698(19)	670,83(4)	7,13
1,25	4,33364(6)	40,836(2)	664,17(4)	7,15
1,5	4,31717(8)	40,698(2)	656,91(5)	6,77
1,75	4,31903(5)	40,536(2)	654,85(4)	8,97
2	4,28678(6)	40,3648(19)	642,38(4)	7,34
2,5	4,26105(6)	40,1342(19)	631,07(3)	7,30

Analog zu SnBi_2Te_4 bzw. $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_4$ wurden bei der Substitutionsreihe die Besetzung der Kationen- bzw. Anionenpositionen verfeinert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-4 zu finden. Betrachtet man die Kationenpositionen, erkennt man bei der gesamten Reihe eine

Mischbesetzung von Zinn und Bismut auf beiden Positionen, wobei das Bismut wiederum die Position mit den verzerrten Oktaedern (hier Position Bi) bevorzugt. Auch bei den Anionenpositionen kommt es wiederum zu einer Mischbesetzung von Selen und Tellur mit einer Bevorzugung der Position Te(2) durch das Selen. Diese ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$.

Tabelle 5-4 Besetzung der Kationenpositionen Sn und Sb mit Bismut sowie der Anionenpositionen mit Selen.

x	occSn ^{Bi}	occBi ^{Bi}	occTe(1) ^{Se}	occTe(2) ^{Se}
0	0,383(13)	0,808(9)	0	0
0,25	0,306(13)	0,883(9)	0,052(10)	0,073(10)
0,5	0,293(12)	0,854(8)	0,078(9)	0,172(9)
0,75	0,270(12)	0,865(8)	0,105(9)	0,270(9)
1	0,230(10)	0,885(5)	0,139(8)	0,361(8)
1,25	0,192(9)	0,905(8)	0,134(7)	0,491(7)
1,5	0,189(10)	0,917(8)	0,143(8)	0,607(8)
2	0,167(6)	0,916(3)	0,188(6)	0,812(6)
2,5	0,170(8)	0,915(7)	0,366(7)	0,884(7)

Auch hier hat der Selengehalt einen Einfluss auch die z-Koordinaten der Atompositionen (Abbildung 5-19). Wie bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ werden die z-Werte der Te(2)-Position größer, während die der Positionen Te(1) und Bi (Sb bei $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$) kleiner werden. Dies führt zu einem Verschmälern der Oktaderschichten (vergleiche Abbildung 5-2 in Kapitel 5.1.1). Ab einem Selenanteil von $x = 2$ scheint jedoch eine weitere Kontraktion der Schichten nicht mehr möglich zu sein, was vermutlich auf die Größe des Bismuts zurückzuführen ist.

5. Tetradymitartige

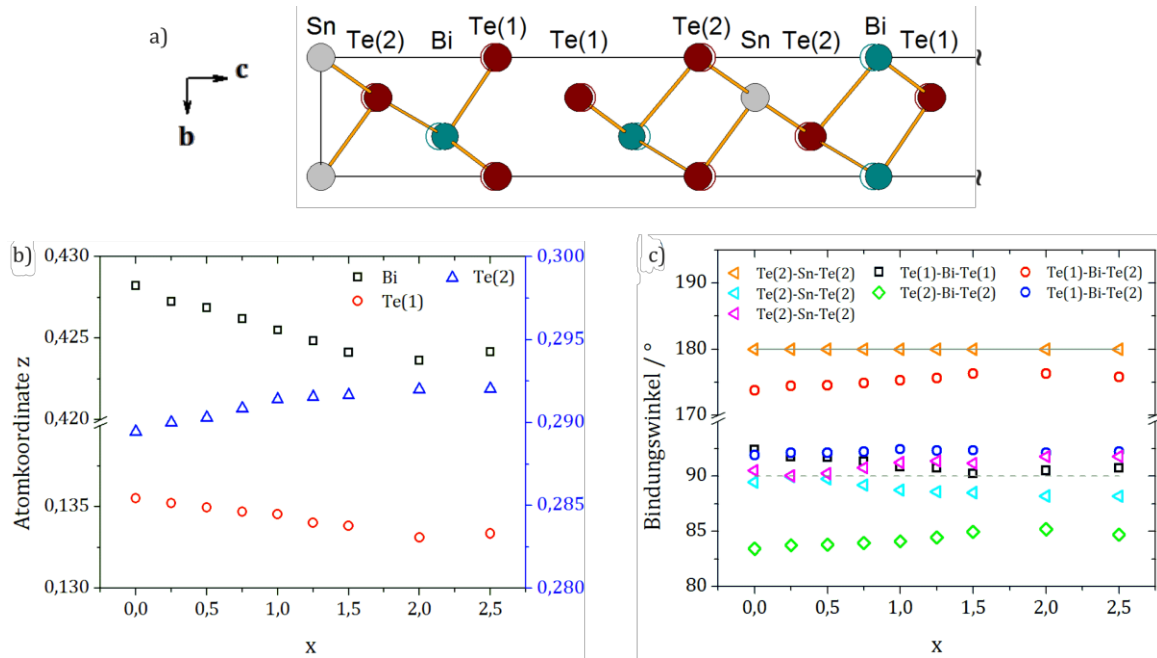


Abbildung 5-19 a) Ausschnitt aus der Elementarzelle, Verschiebung der Atompositionen ist als Split-Lage dargestellt; b) Verfeinerte z-Koordinaten der Positionen Bi und Te(1) der Substitutionsreihe $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0-2,5$; c) Bindungswinkel in den Metall-Chalkogen-Oktaedern, die gestrichelten Linien zeigen die perfekten Oktaederwinkel 90° und 180° .

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften verschiedener Chalkopyrite und tetradymitartiger Chalkogenide sowie der Einfluss einer Substitution mit isovalenten Atomen auf ebendiese Eigenschaften untersucht. Bei beiden Verbindungsklassen konnten Defekte als Haupteinflussfaktor auf die thermoelektrischen Eigenschaften gefunden werden.

6.1 Chalkopyrite

Zunächst wurde die Substitutionsreihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ genauer betrachtet. Es war möglich, die komplette Reihe ohne Nebenprodukte herzustellen. Die Gitterparameter lagen zwischen 6,018 und 6,035 Å für a sowie 11,897 und 11,950 Å für c und damit im Rahmen der bereits für CuAlTe_2 und CuGaTe_2 publizierten Werte. Dabei war keine Abhängigkeit vom Substitutionsgrad festzustellen, die Varianz innerhalb der Gitterparameter ist auf Fehlstellen zurückzuführen. Durch Sintern per SPS konnten Tabletten mit relativen Dichten über 94 % hergestellt werden. Diese waren jedoch brüchig, sodass oftmals keine Messung der thermoelektrischen Daten möglich war. Auch durch vorausgehendes Zerkleinern der Pulver per Kugelmühle konnte dieses Problem nicht gelöst werden. Messungen der Wärmeleitfähigkeit ergaben, dass diese bei den aluminiumhaltigen Verbindungen deutlich kleiner waren als bei CuGaTe_2 . Die spezifischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten der verschiedenen Zusammensetzungen unterschieden sich recht deutlich voneinander. Sie sind jedoch vergleichbar mit bereits publizierten Daten von CuGaTe_2 , die ebenfalls stark variieren. Bei den Messdaten konnte keine Abhängigkeit vom Galliumgehalt festgestellt werden, die Werte werden durch Defekte, vor allen durch Kupferfehlbesetzungen, beeinflusst. Es konnten ZT-Werte bis 0,5 bei 673 K erreicht werden.

Es konnten noch weitere Chalkopyrite hergestellt werden. Bei der Substitutionsreihe $\text{CuGaTe}_{2-x}\text{Se}_x$ werden die Gitterparameter mit steigenden Selengehalt kleiner und folgen damit der Vegardschen Regel.

Um noch genauere Aussagen über die Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Struktur und vor allen von den Defekten treffen zu können, muss die Defektdichte genauer kontrolliert werden. Des Weiteren sollten andere Methoden zum Pressen der Tabletten untersucht werden, um kompaktere Tabletten und damit aussagekräftigere Messungen zu erhalten.

6.2 SnSb₂Se₄

Die Darstellung von phasenreinen SnSb₂Se₄ erwies sich als äußerst schwierig. Zwar ist die Wärmeleitfähigkeit der Verbindung extrem niedrig, der spezifische Widerstand ist jedoch sehr hoch, sodass sich SnSb₂Se₄ nicht als thermoelektrisches Material eignet.

6.3 Tetradymitartige

In der Substitutionsreihe SnSb₂Te_{4-x}Se_x kann die Hälfte des Tellurs durch Selen ersetzt werden, die Gitterparameter sinken dabei mit steigendem Selenanteil. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das Selen eine der beiden Anionenpositionen bevorzugt. Durch die Substitution verschieben sich außerdem die Atompositionen, was dazu führt, dass die Metall-Chalkogen-Oktaeder weniger verzerrt sind. Ab 523 K zersetzten sich die Verbindungen in ihre quasi-binären Komponenten, sodass eine Messung der thermoelektrischen Eigenschaften nur bis 473 K durchgeführt werden konnte. Mit steigendem Selengehalt wurden die Seebeck-Koeffizienten und die spezifischen Widerstände größer und die Wärmeleitfähigkeiten kleiner. Dies liegt an der sinkenden Anzahl der Löcher als Ladungsträger, die sich aus der Dichte der Substitutionsdefekte Sb'_{Te} ergibt. Die Selen-Antimon-Bindung ist polarer als die Tellur-Antimon-Bindung, weshalb weniger Defekte und damit auch weniger Löcher als Ladungsausgleich entstehen. Die Wärmeleitfähigkeiten der Mischreihe SnSb₂Te_{4-x}Se_x sind sehr niedrig und aufgrund der niedrigen spezifischen Widerstände hauptsächlich vom elektronischen Anteil beeinflusst. Durch die Substitution von Tellur durch Selen kommt es also zu einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration, die sich positiv auf die Gütezahl auswirkt. Der ZT-Wert konnte dadurch verdoppelt werden (ZT 0,12 für SnSb₂Te₄ und 0,24 für SnSb₂Te₂Se₂ bei 473 K).

Auch die Substitution von Antimon durch Bismut konnte in der Reihe SnSb_{2-x}Bi_xTe₄ durchgeführt werden. Wie zu erwarten steigen die Gitterparameter mit steigendem Bismutanteil und halten sich dabei an die Vegardsche Regel. Eine schon in der Literatur beschriebene Mischbesetzung von Zinn und Bismut konnte durch Rietveld-Verfeinerungen bestätigt werden. Für die thermoelektrischen Eigenschaften gilt das Gleiche wie bei SnSb₂Te_{4-x}Se_x: Sie sind von der Ladungsträgerkonzentration abhängig, welche wegen der höheren Bindungspolarität der Bismut-Tellur-Bindung mit steigendem Bismutgehalt sinkt, da sich die Dichte der Substitutionsdefekte verringert. Dies führt dazu, dass die Seebeck-Koeffizienten und die spezifischen Widerstände steigen. Auch bei SnSb_{2-x}Bi_xTe₄ sind die Wärmeleitfähigkeiten sehr niedrig und stark vom elektronischen Anteil beeinflusst. Sie werden daher mit sinkender Ladungsträgerkonzentration, also steigendem Bismutgehalt,

kleiner. Die Optimierung der Ladungsträgerkonzentration ist hierbei sogar noch effektiver, sodass der ZT-Wert von $\text{SnSb}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Te}_4$ mehr als dreimal so hoch ist (0,42 bei 473 K) wie der von SnSb_2Te_4 .

Zudem konnte in der Mischreihe $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mehr als die Hälfte ($x = 2,5$) durch Selen ersetzt werden, wodurch die Gitterparameter kleiner wurden. Eine Messung der thermoelektrischen Eigenschaften konnte noch nicht durchgeführt werden, es ist jedoch zu erwarten, dass auch hier die Ladungsträgerkonzentration durch die Selensubstitution optimiert werden kann. Dies könnte auch durch zusätzliches Dotieren der bereits charakterisierten Verbindungen erreicht werden. Erste Versuche zeigten, dass es ebenfalls möglich ist, durch Dotierung mit bestimmten Metallen n-leitende Materialien zu erhalten. Zusammenfassend kann man sagen, dass die tetradymitartigen Materialien sehr vielversprechend sind und weiter untersucht werden sollten.

7 Anhang

7.1 Chalkopyrite

7.1.1 Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der Reihe $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$

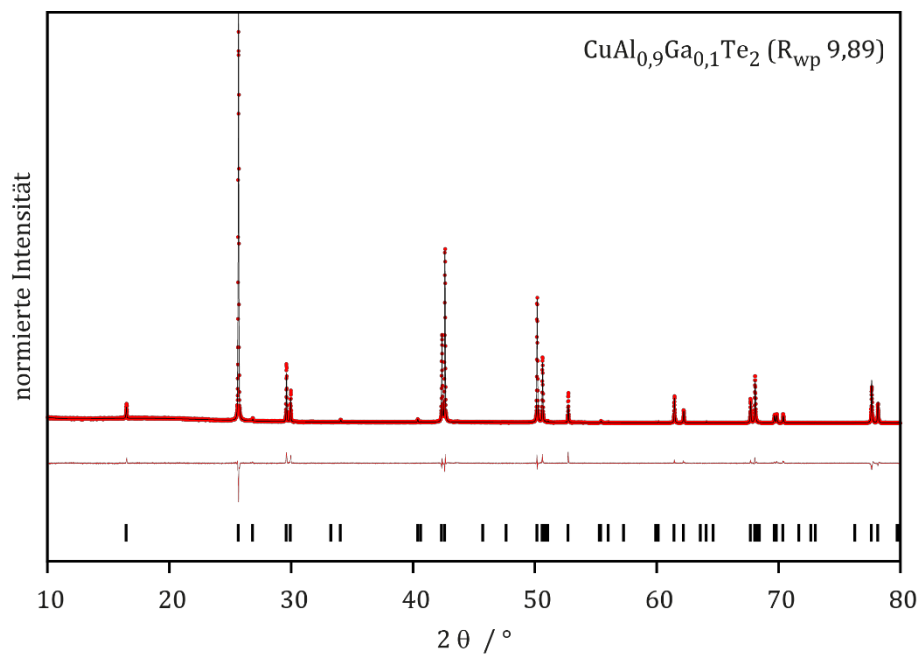


Abbildung 7-1 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

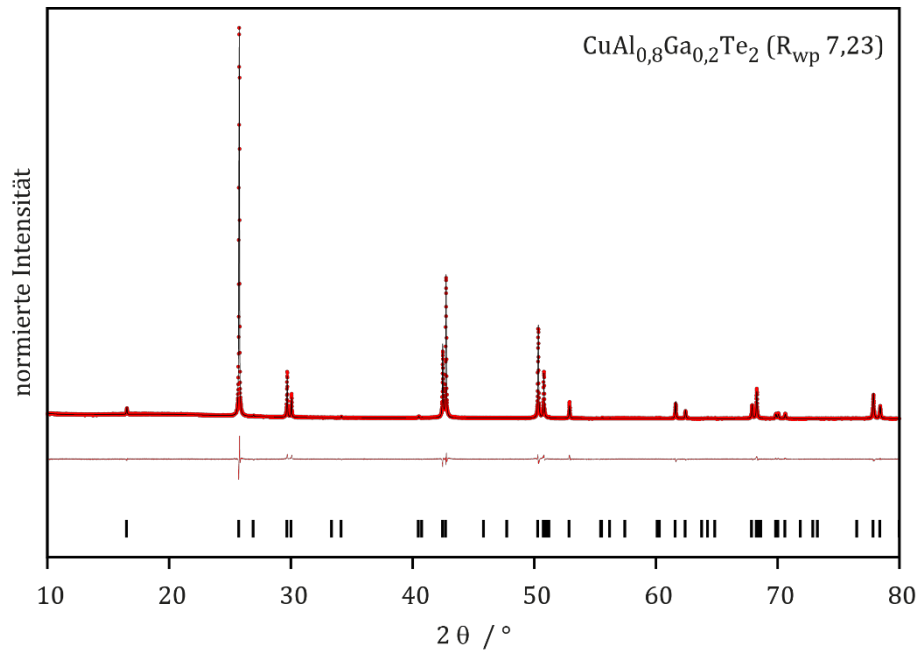


Abbildung 7-2 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

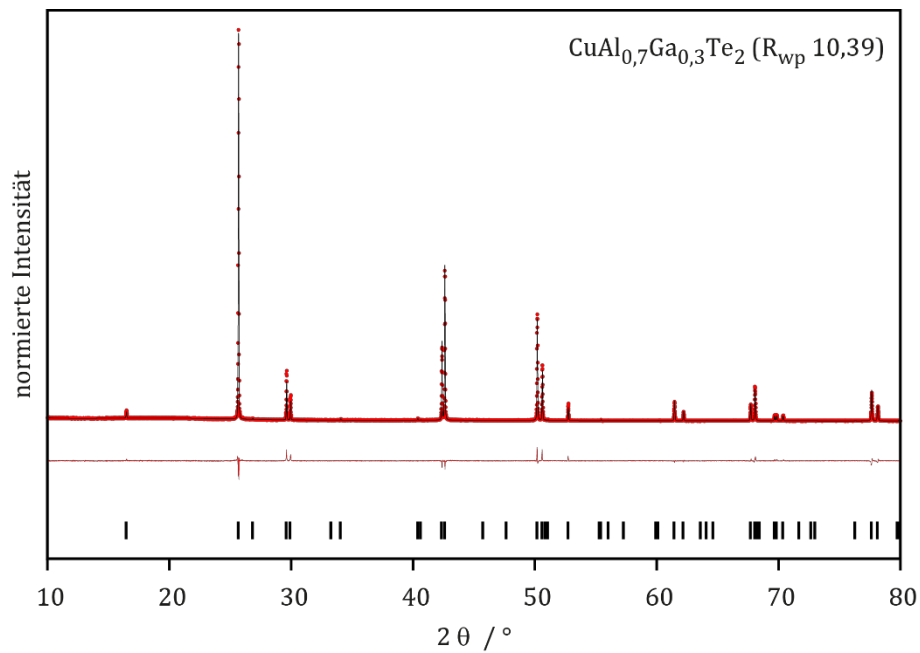


Abbildung 7-3 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

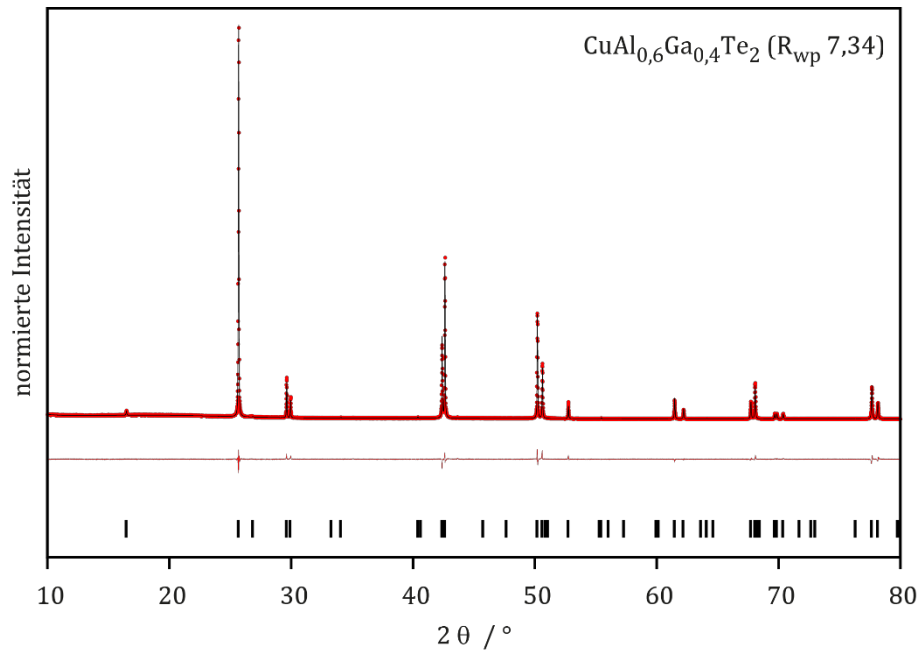


Abbildung 7-4 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

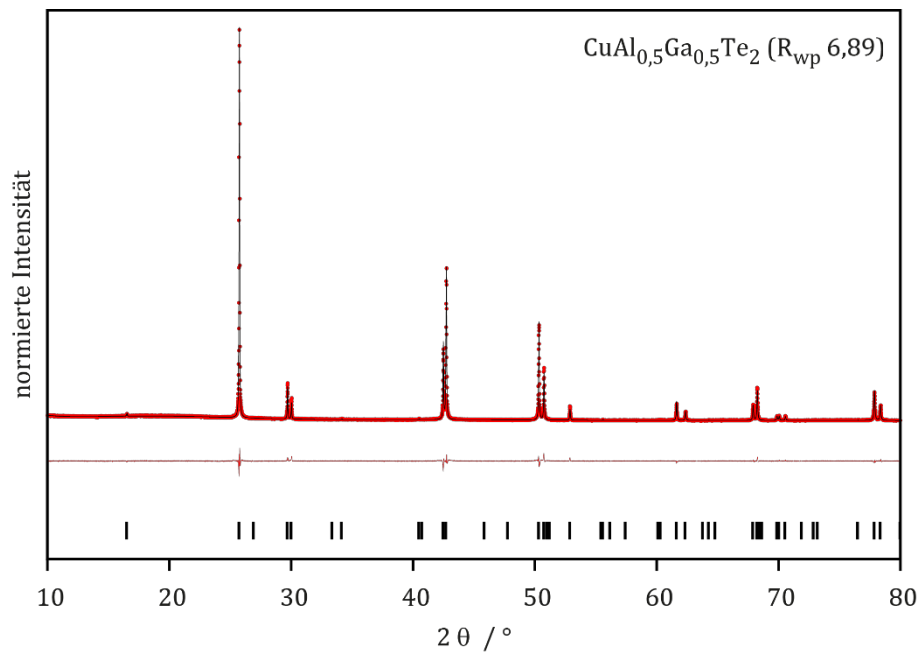


Abbildung 7-5 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

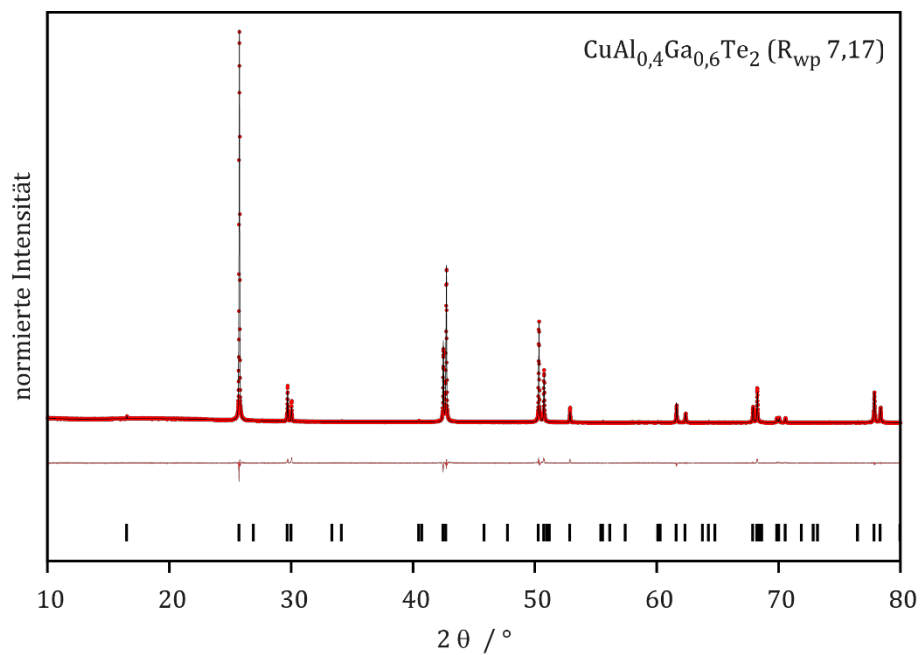


Abbildung 7-6 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

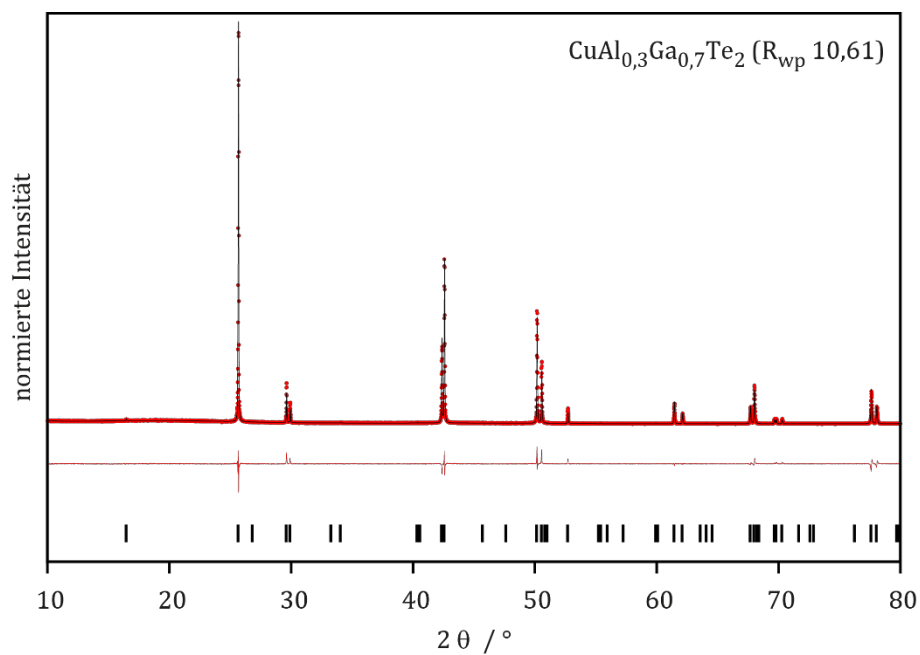


Abbildung 7-7 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

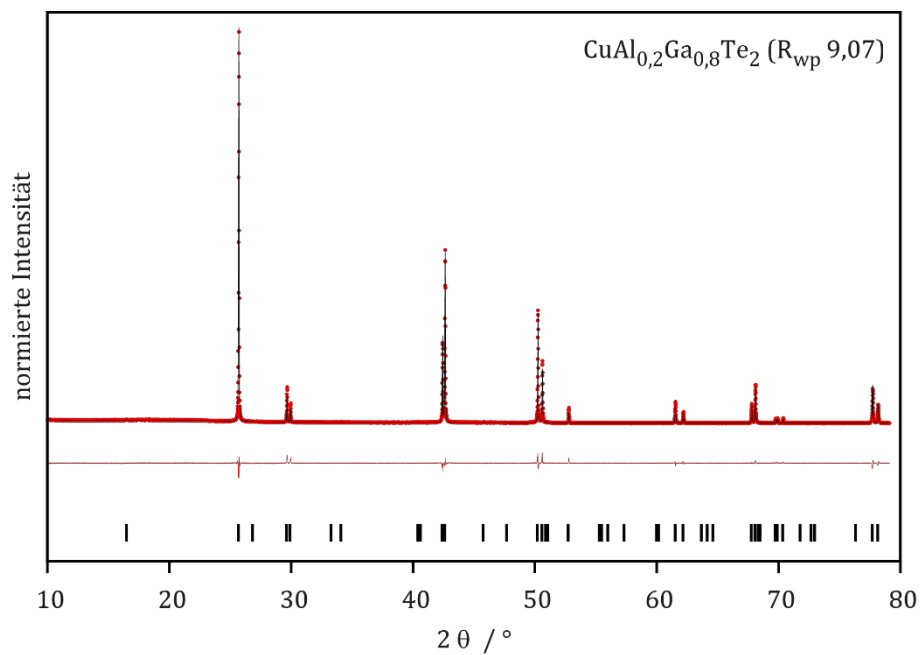


Abbildung 7-8 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

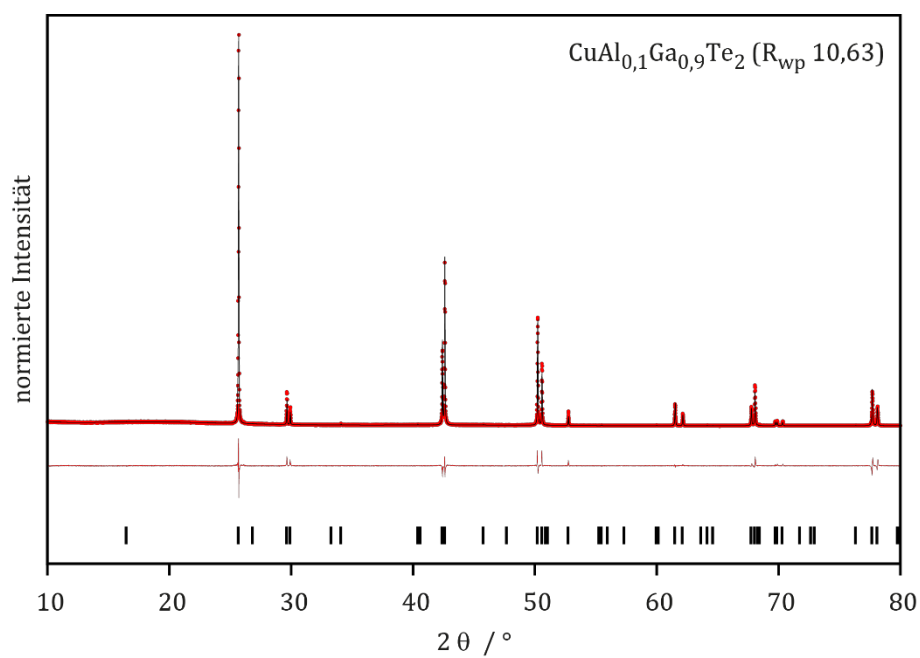


Abbildung 7-9 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{CuAl}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Te}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

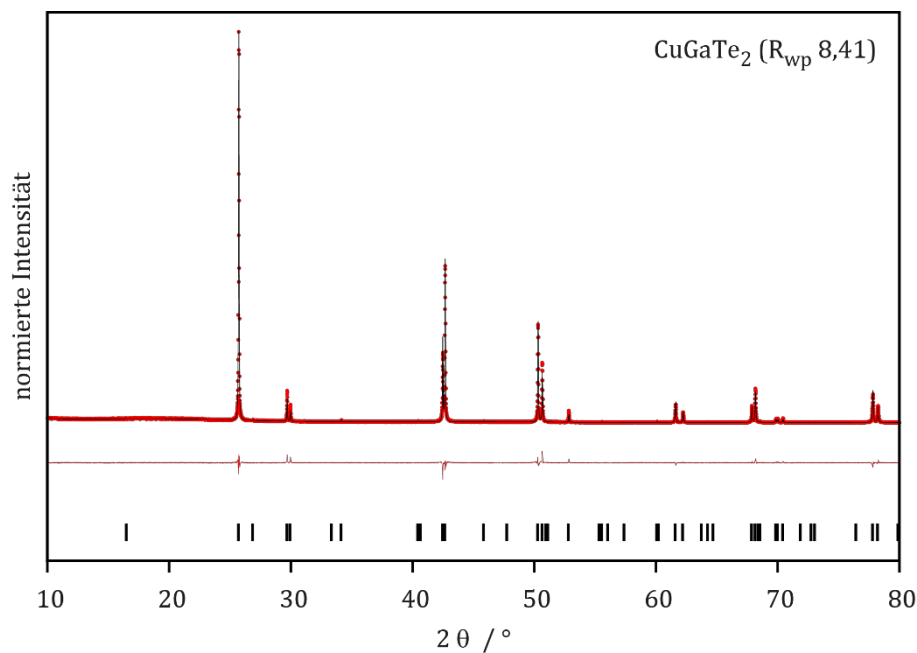


Abbildung 7-10 Röntgenpulverdiffraktogramm von CuGaTe₂ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

7.1.2 Thermoelektrische Messungen der Reihe CuAl_{1-x}Ga_xTe₂

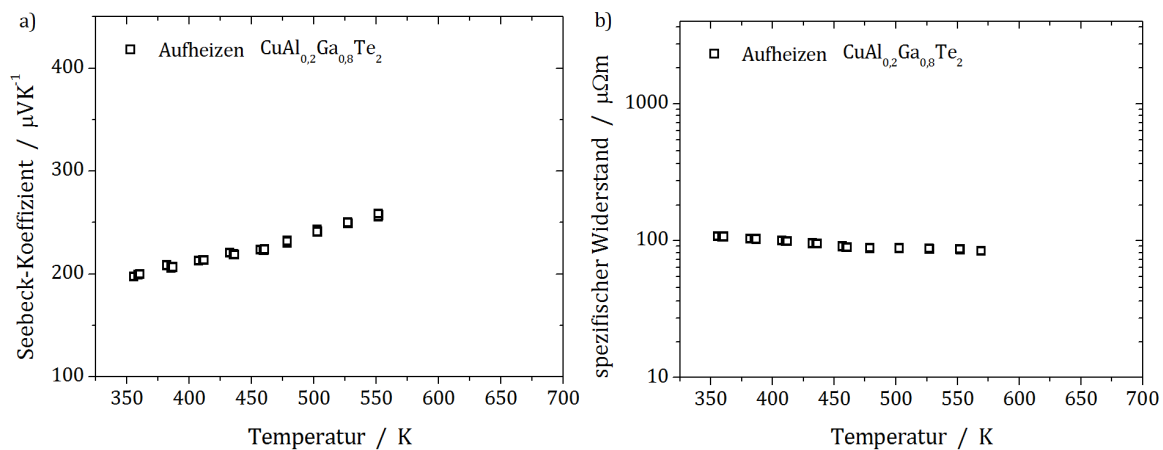


Abbildung 7-11 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von CuAl_{0.2}Ga_{0.8}Te₂, Aufheizdaten als schwarze Quadrate.

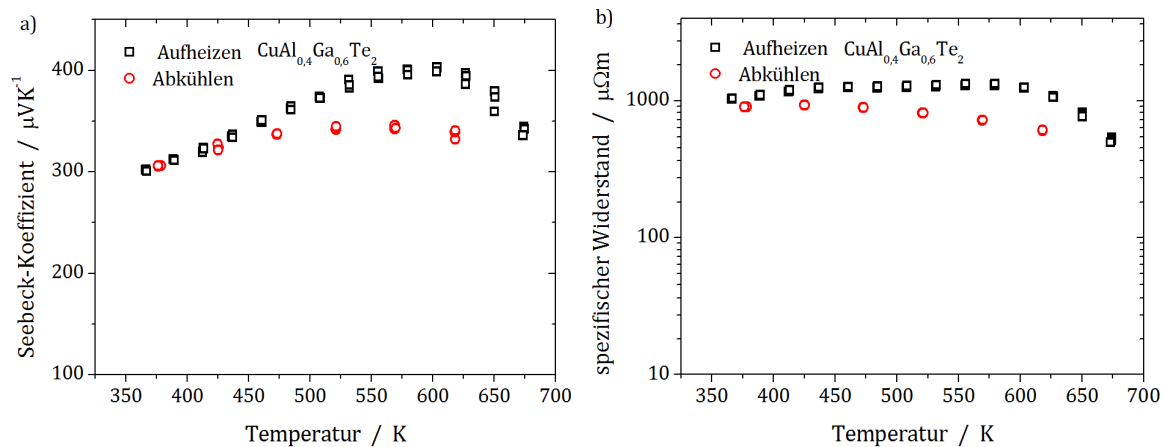


Abbildung 7-12 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{CuAl}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Te}_2$, Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühlungsdaten als rote Kreise.

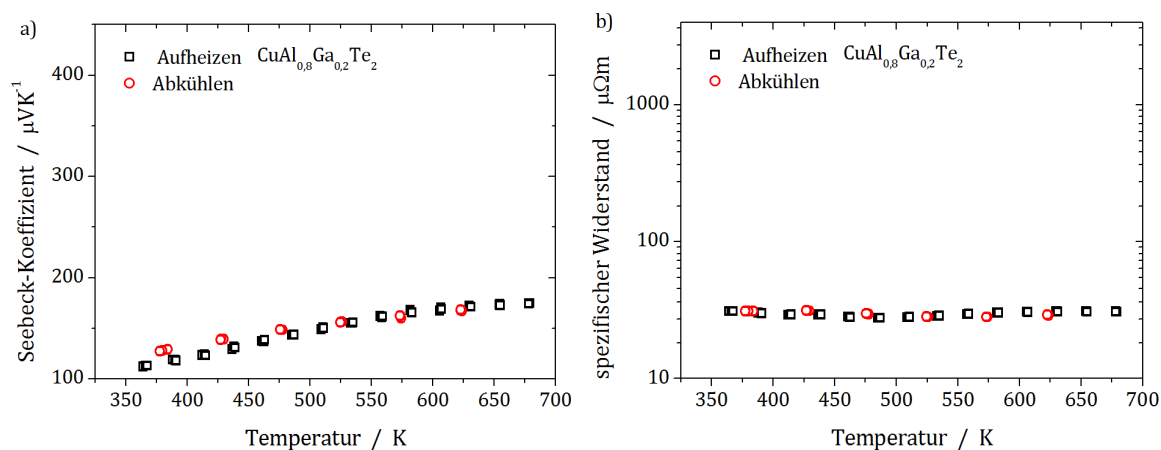


Abbildung 7-13 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{CuAl}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Te}_2$, Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühlungsdaten als rote Kreise.

7.1.3 Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen weitere Chalcopyrite

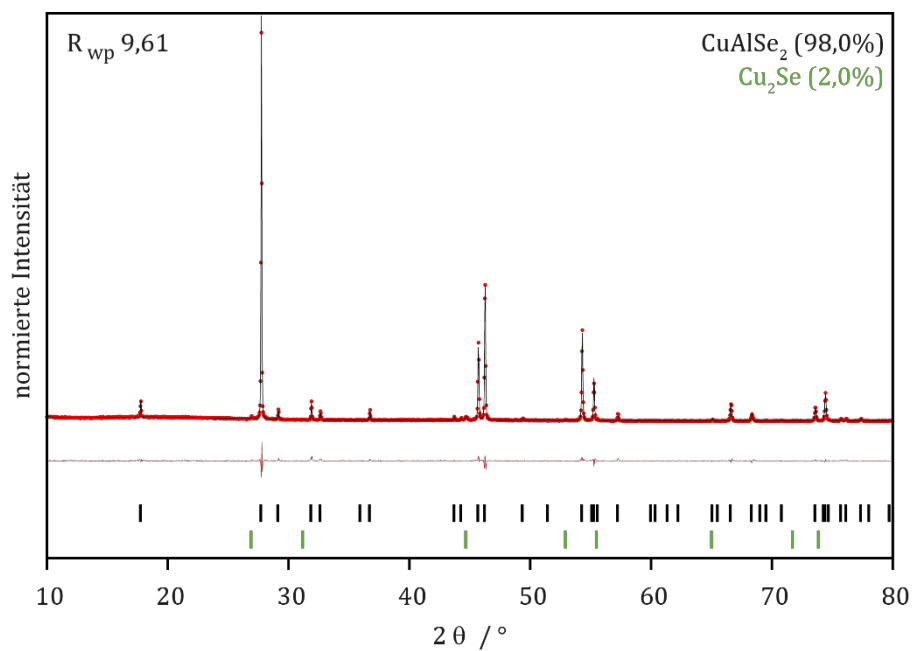


Abbildung 7-14 Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen von CuAlSe₂ (schwarz) und Cu₂Se (grün).

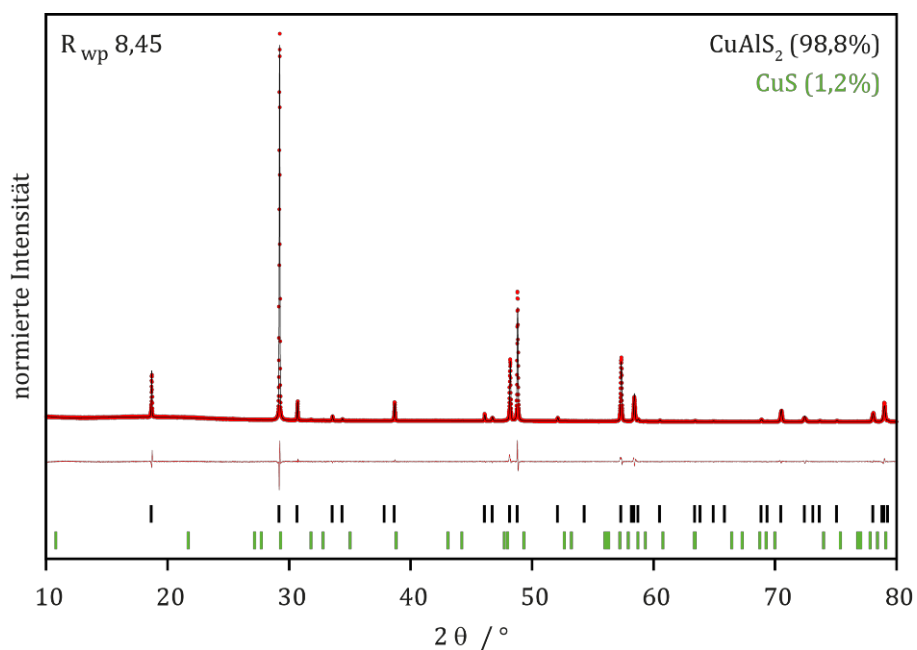


Abbildung 7-15 Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen von CuAlS₂ (schwarz) und CuS (grün).

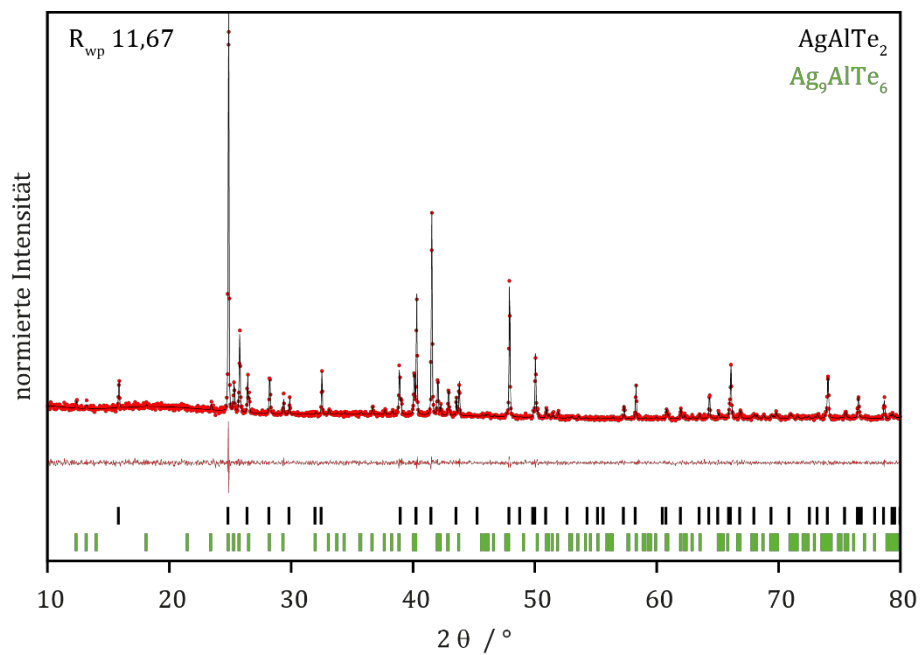


Abbildung 7-16 Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte) samt Pawleyverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen von AgAlTe_2 (schwarz) und Ag_9AlTe_6 (grün).

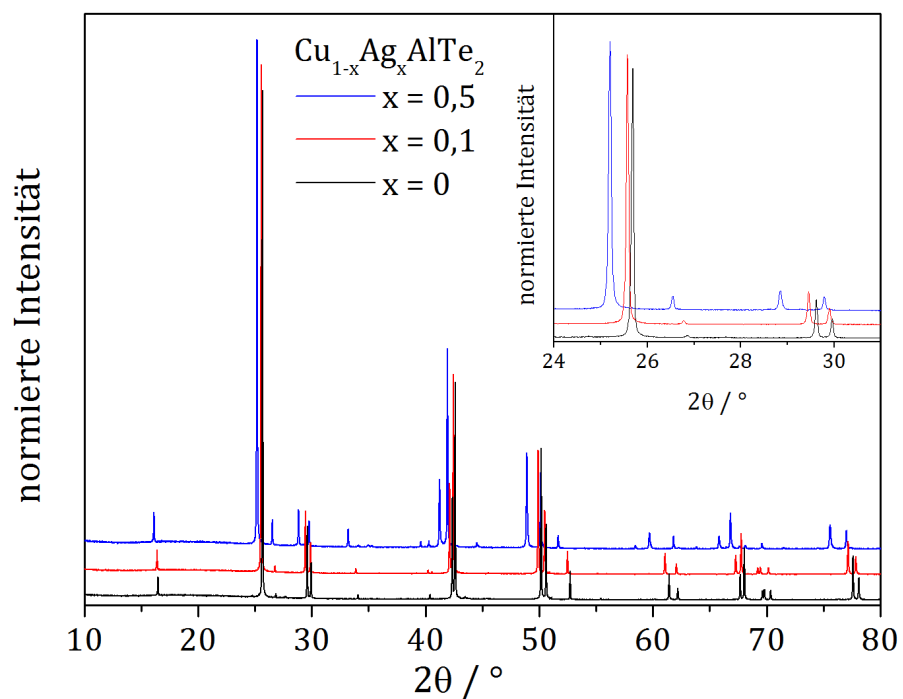


Abbildung 7-17 Röntgenpulverdiffraktogramme der Reihe $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlTe}_2$, das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus den Diffraktogrammen.

7.2 Tetradymitartige

7.2.1 Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der Reihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$

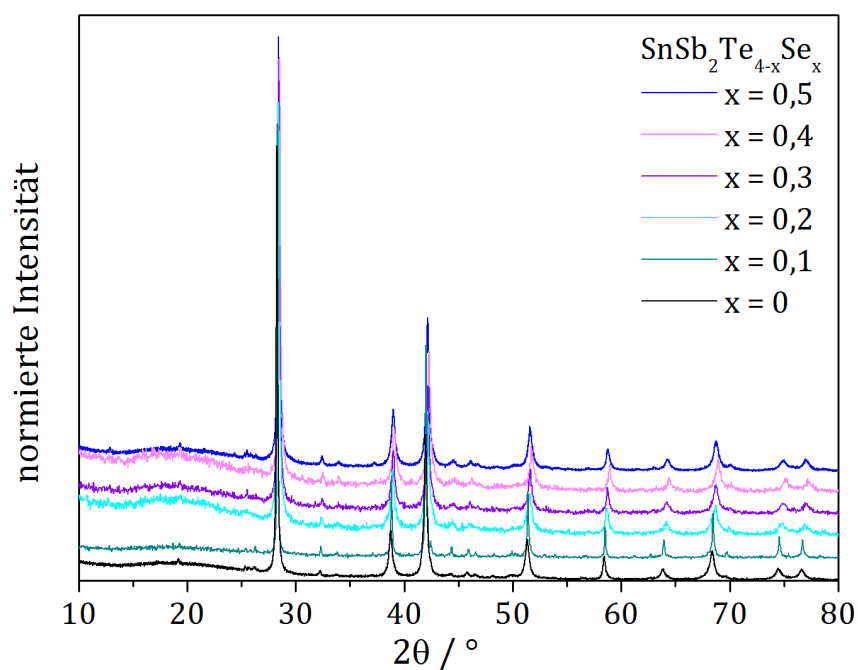


Abbildung 7-18 Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x \leq 0,5$.

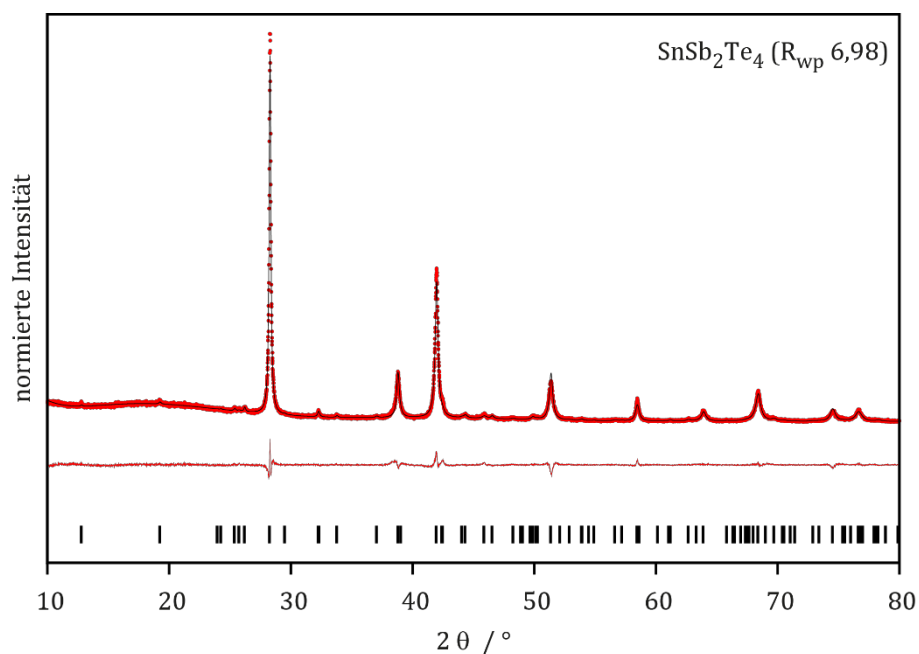


Abbildung 7-19 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSb_2Te_4 (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

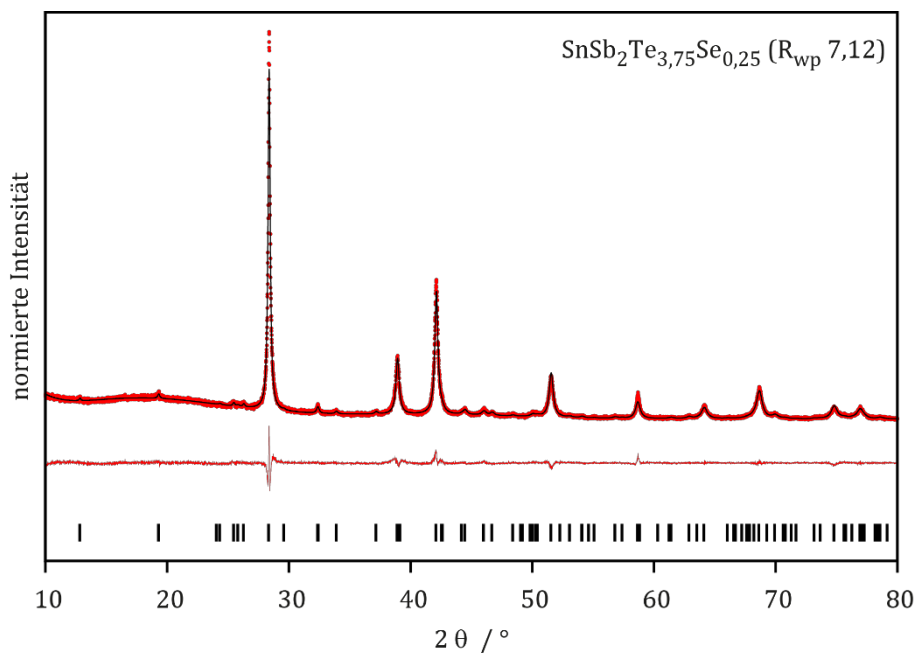


Abbildung 7-20 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{3.75}\text{Se}_{0.25}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

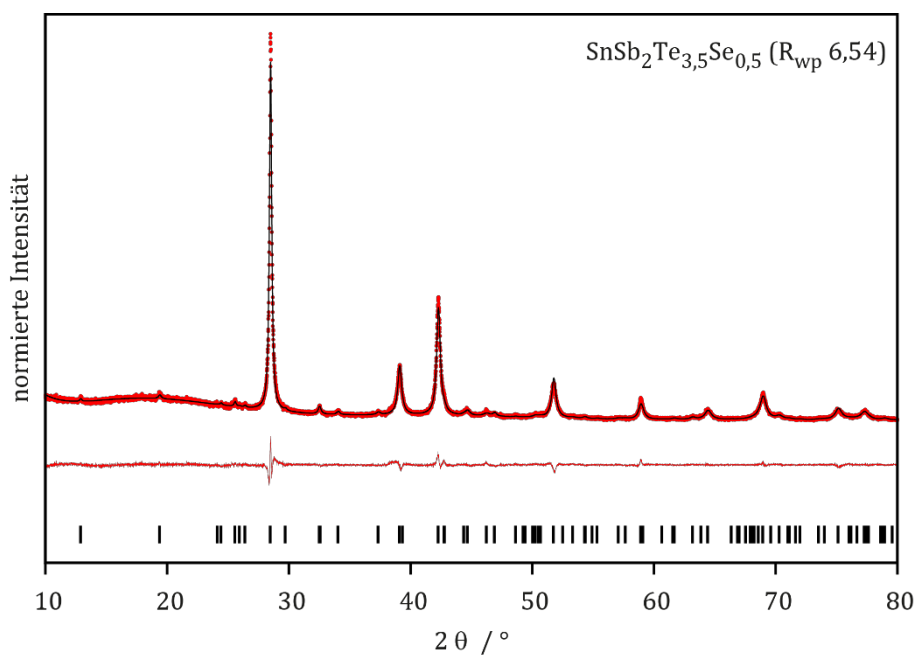


Abbildung 7-21 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{0.5}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

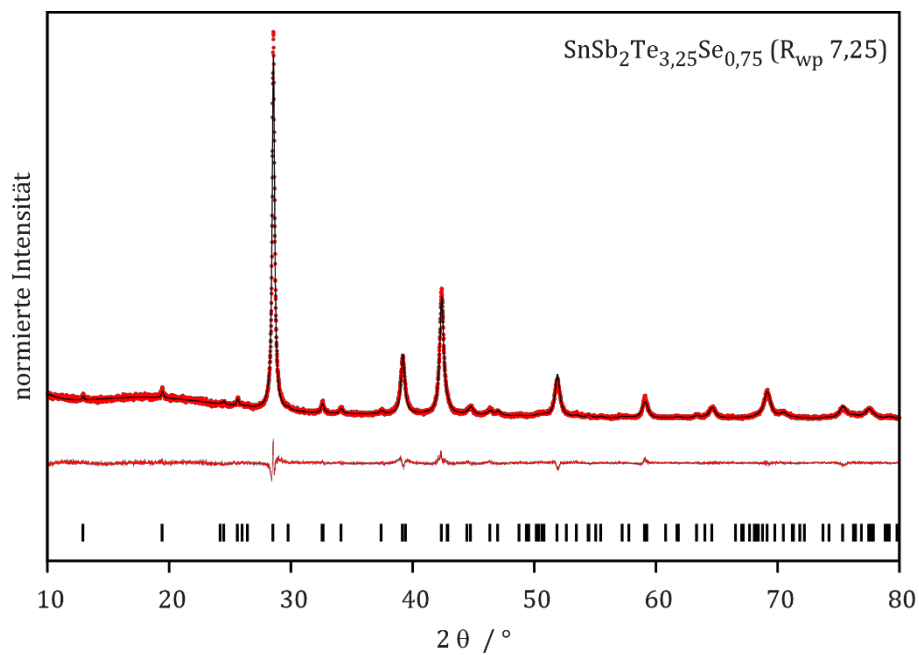


Abbildung 7-22 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{3,25}\text{Se}_{0,75}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

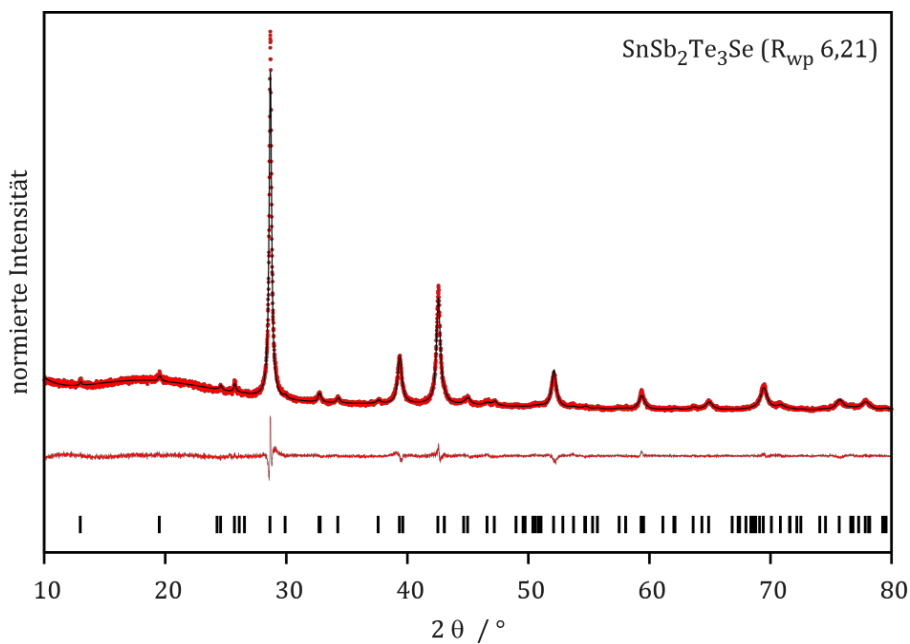


Abbildung 7-23 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

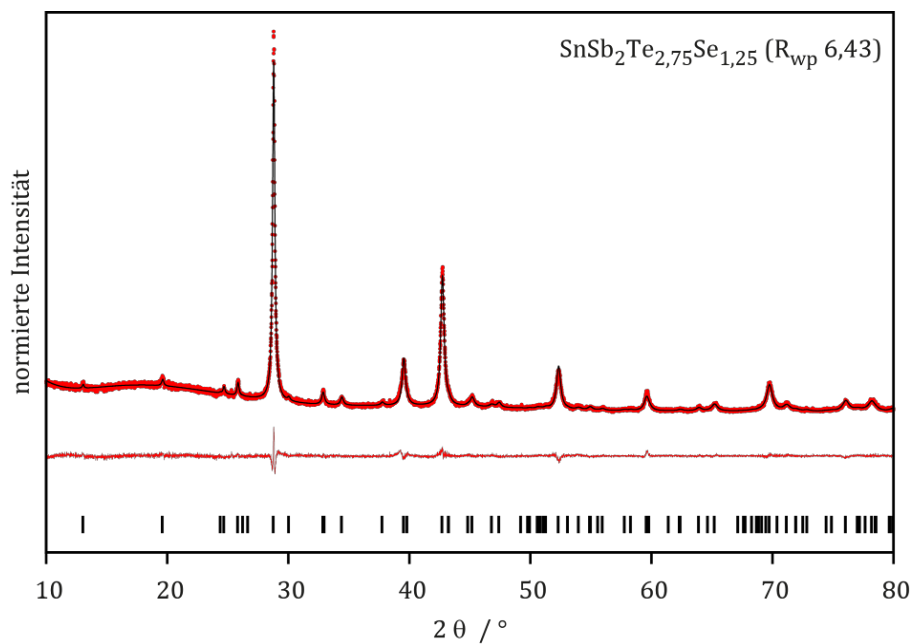


Abbildung 7-24 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{1.25}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

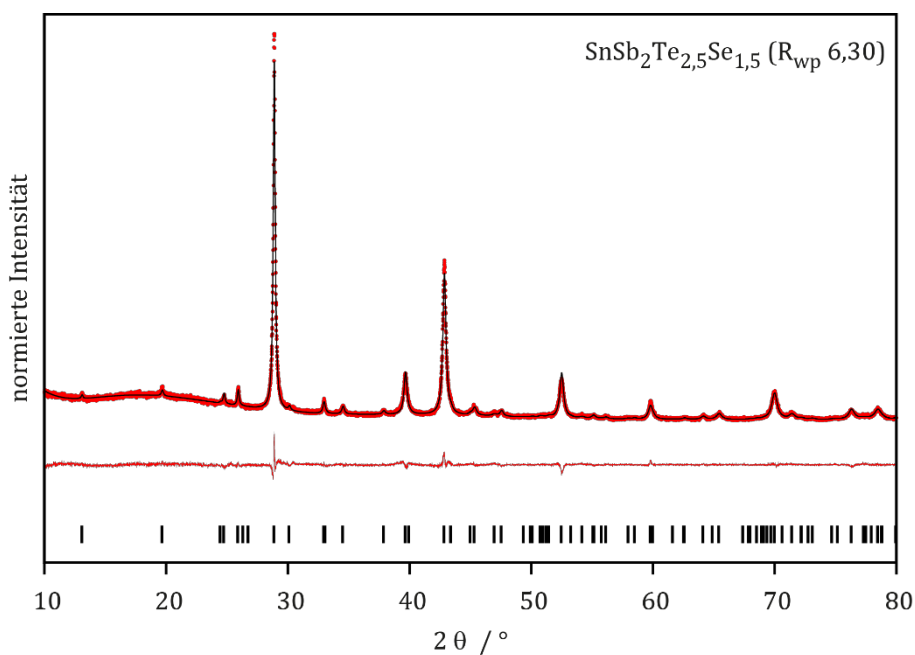


Abbildung 7-25 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{1.5}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

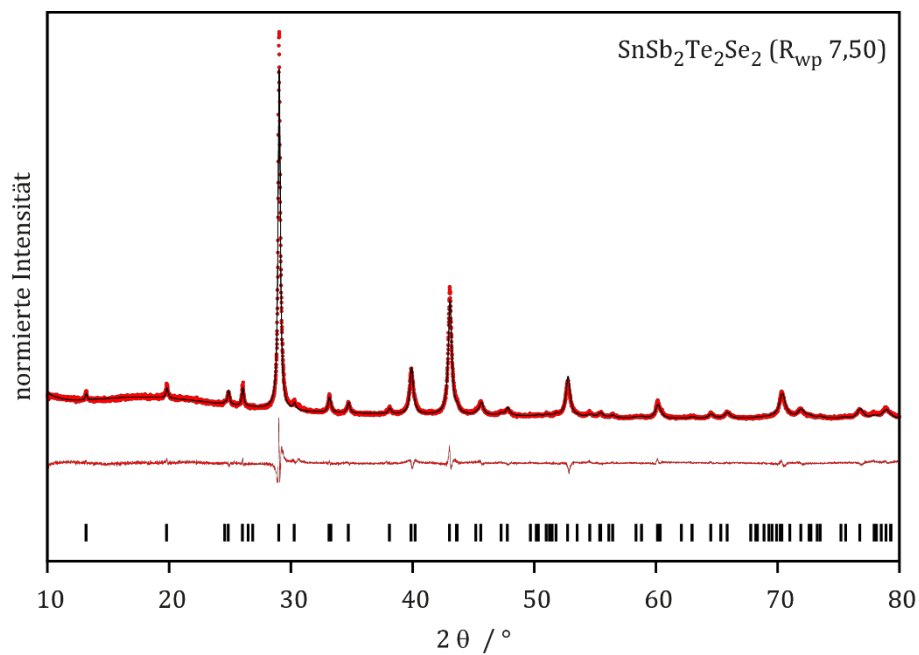


Abbildung 7-26 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

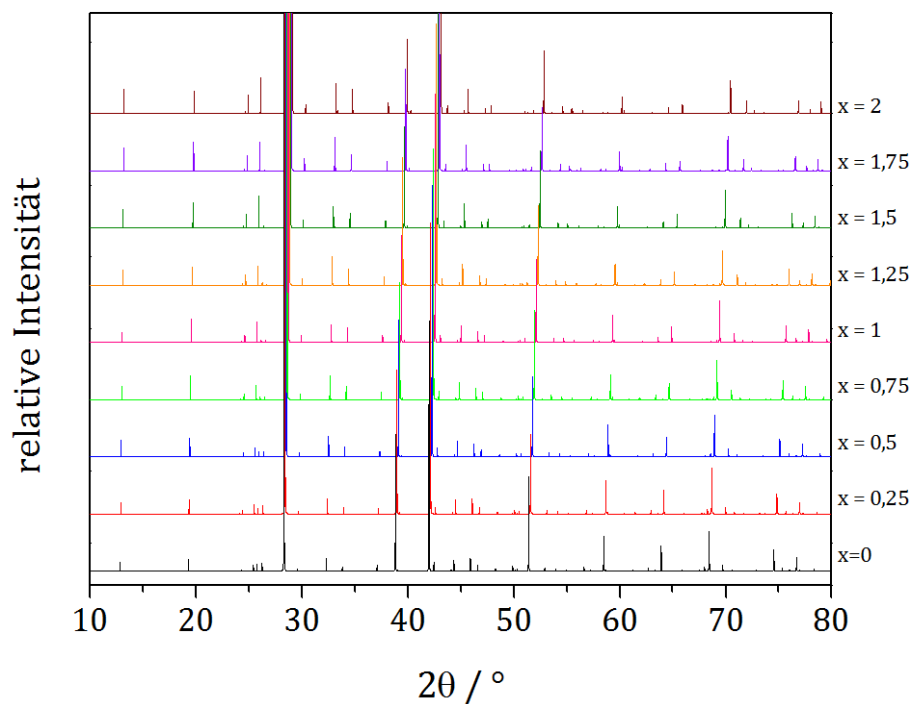


Abbildung 7-27 Simulation der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$, der Schwerpunkt der Abbildung ist hierbei auf die schwächeren Reflexe gelegt.

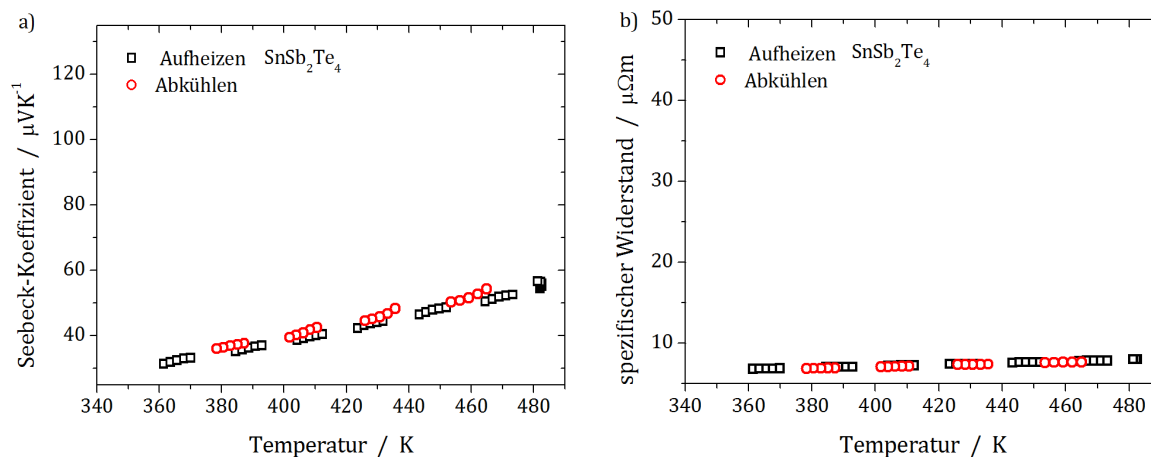
7.2.2 Thermoelektrische Messungen der Reihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ 

Abbildung 7-28 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von SnSb_2Te_4 , Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühlungsdaten als rote Kreise.

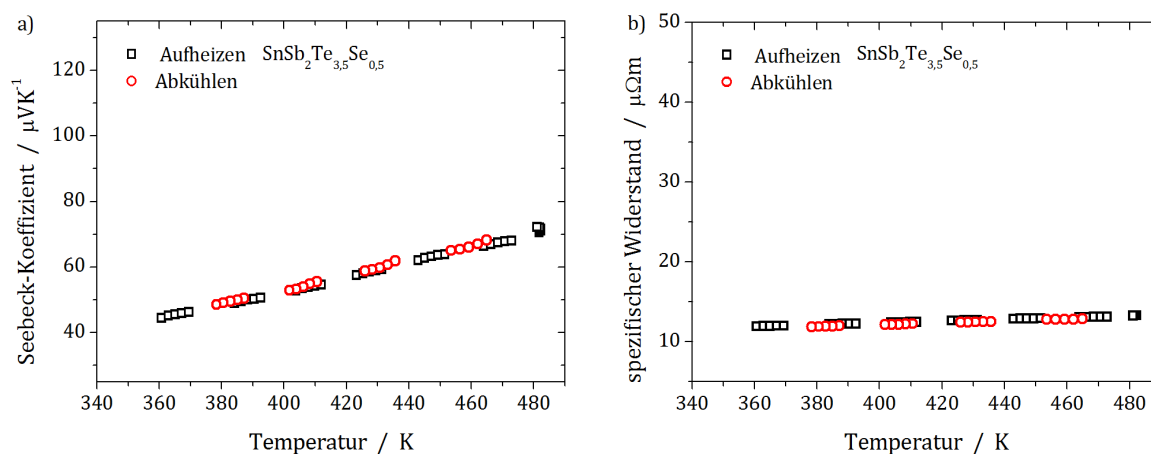


Abbildung 7-29 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{0,5}$, Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühlungsdaten als rote Kreise.

7. Anhang

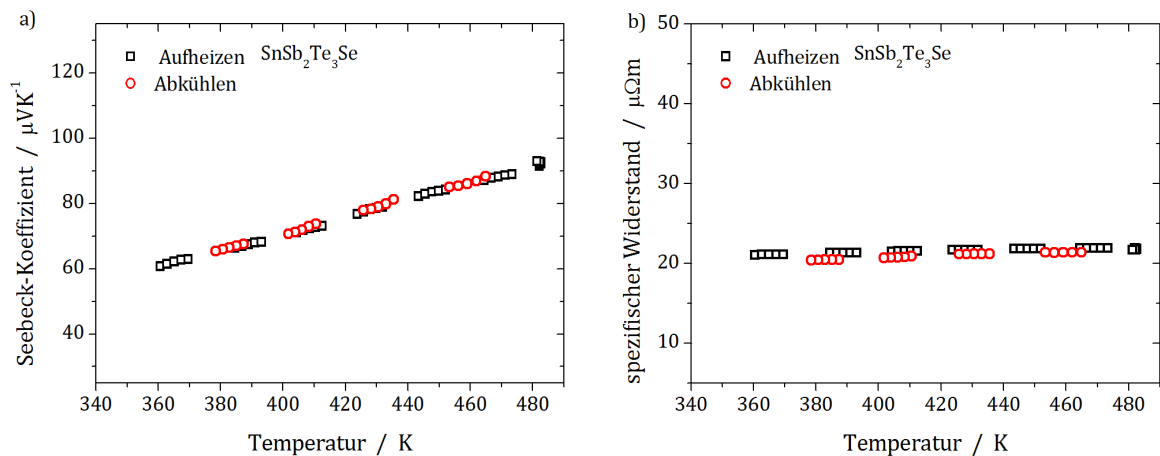


Abbildung 7-30 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$, Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühltdaten als rote Kreise.

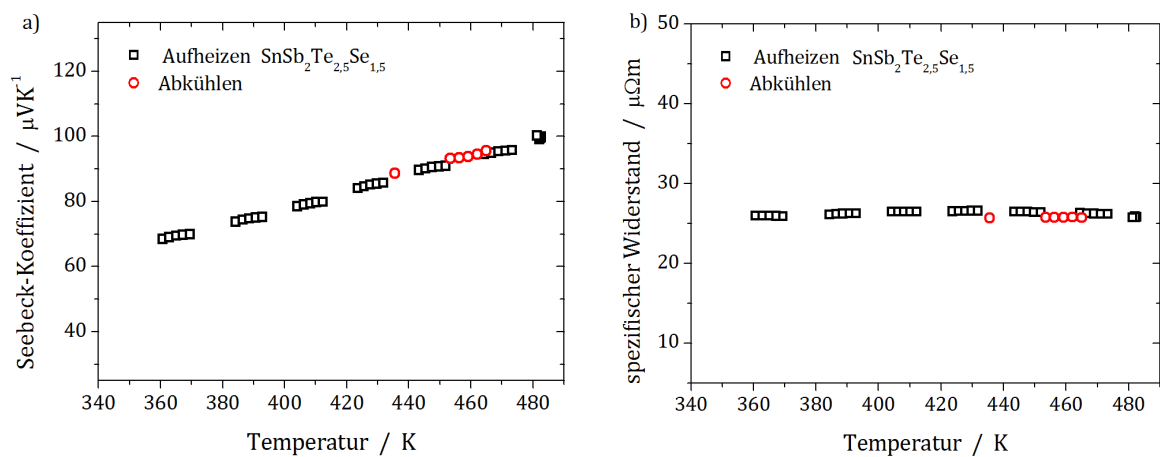


Abbildung 7-31 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_2\text{Te}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$, Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühltdaten als rote Kreise.

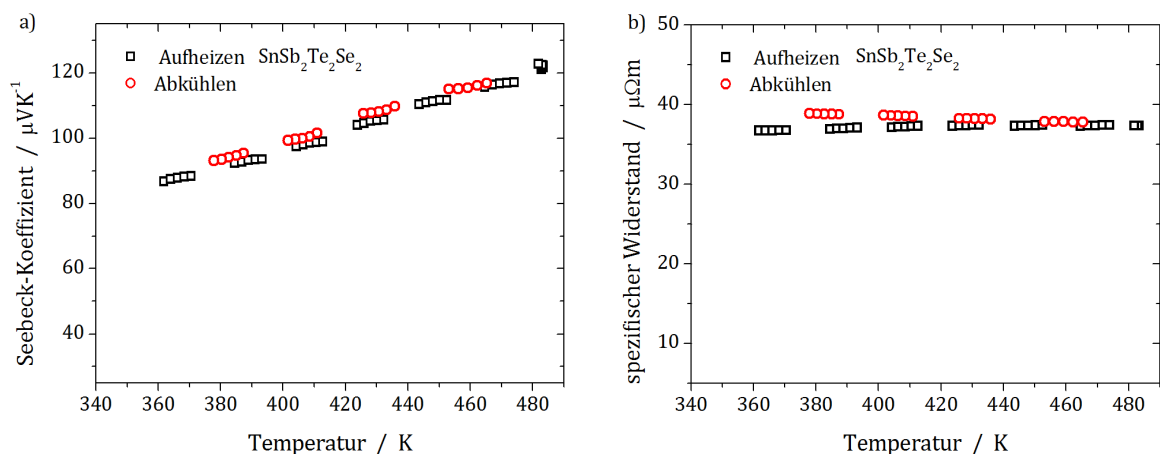


Abbildung 7-32 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$, Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühltdaten als rote Kreise.

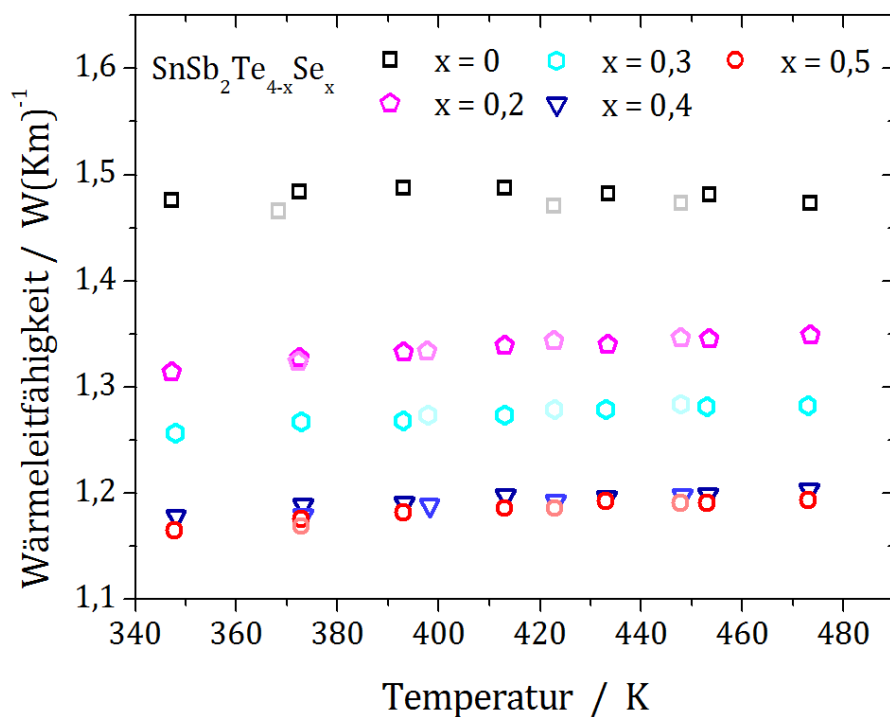


Abbildung 7-33 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der Substitutionsreihe $\text{SnSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ mit $x \leq 0,5$, die Abkühlraten sind heller dargestellt.

7.2.3 Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der Reihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$

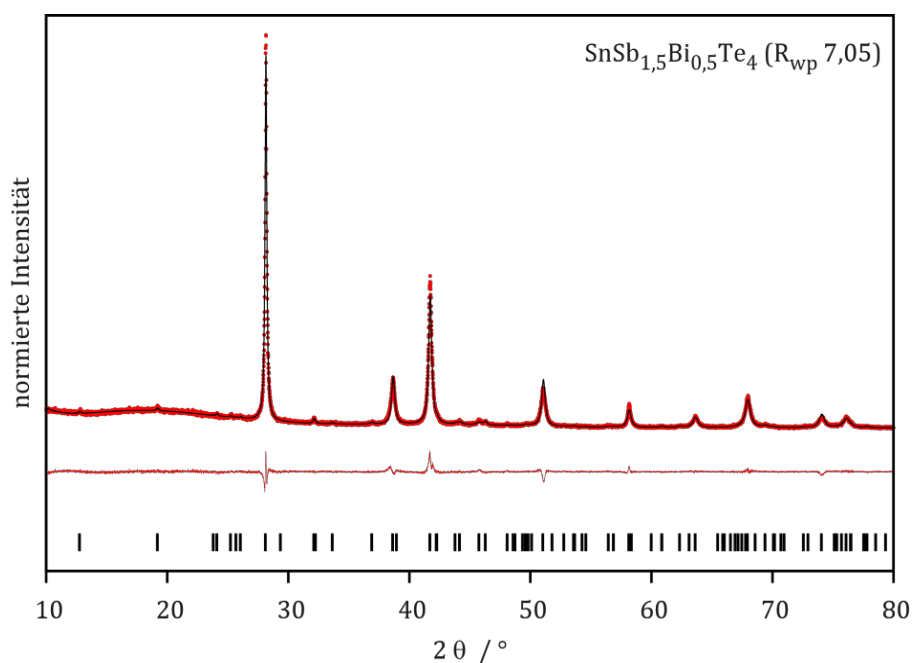


Abbildung 7-34 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_4$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

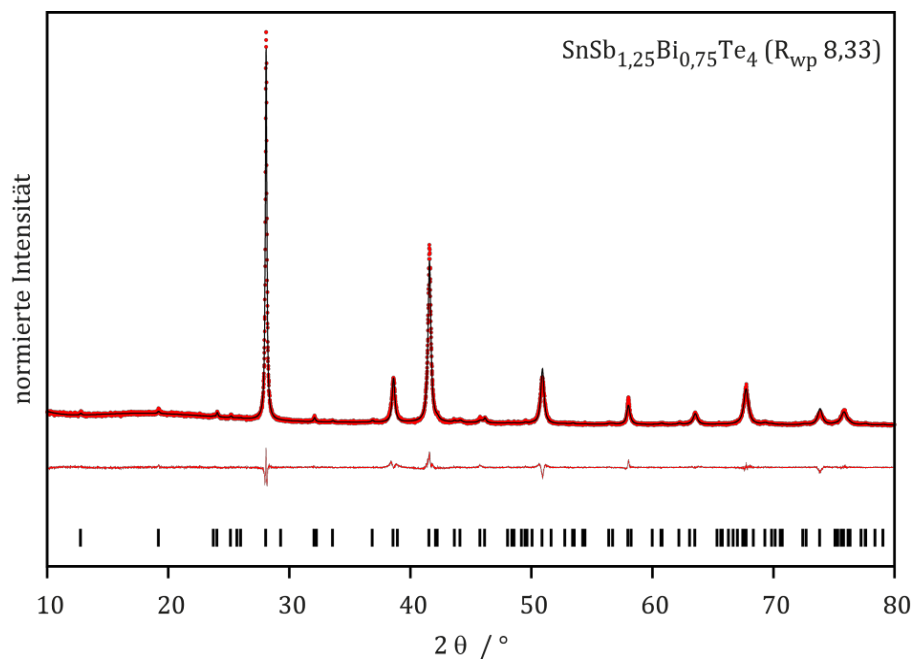


Abbildung 7-35 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnSb}_{1,25}\text{Bi}_{0,75}\text{Te}_4$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

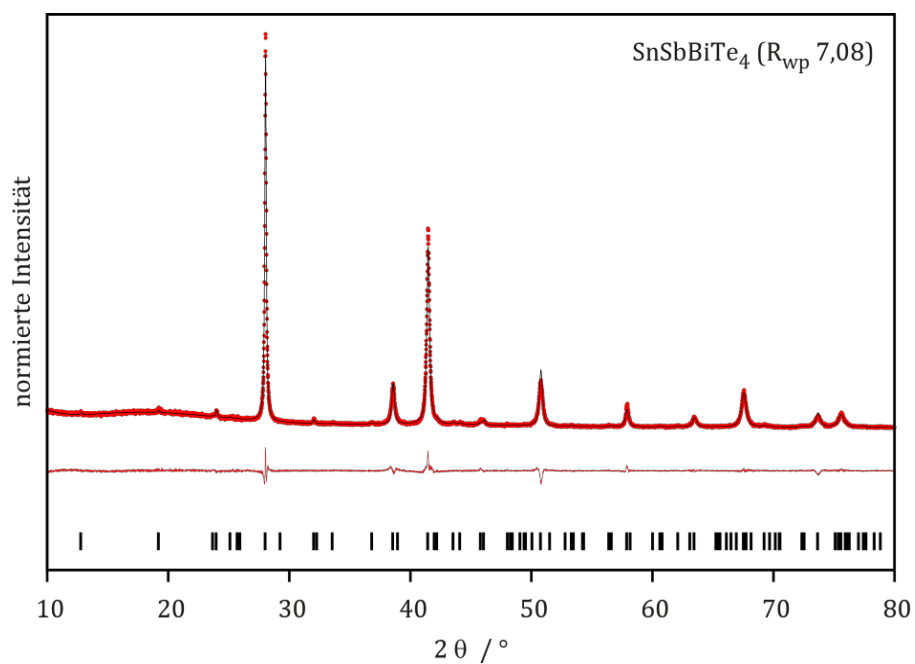


Abbildung 7-36 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSbBiTe_4 (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

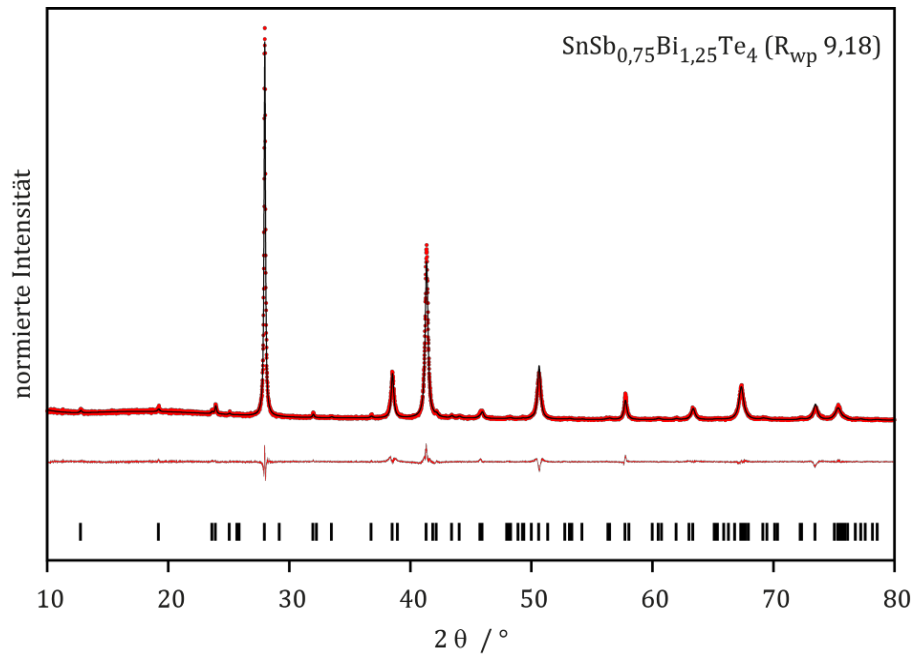


Abbildung 7-37 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSb_{0,75}Bi_{1,25}Te₄ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

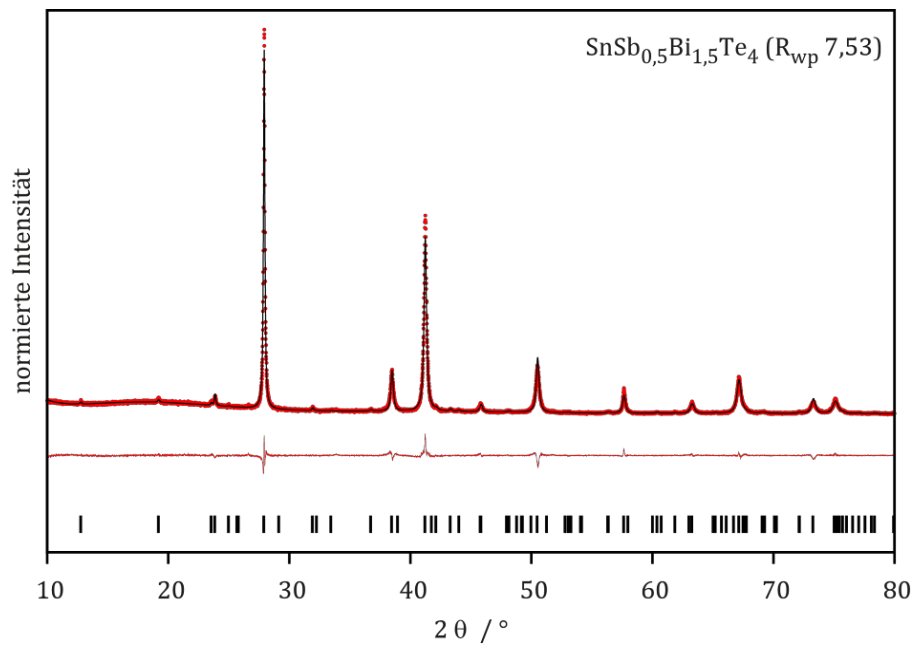


Abbildung 7-38 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSb_{0,5}Bi_{1,5}Te₄ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

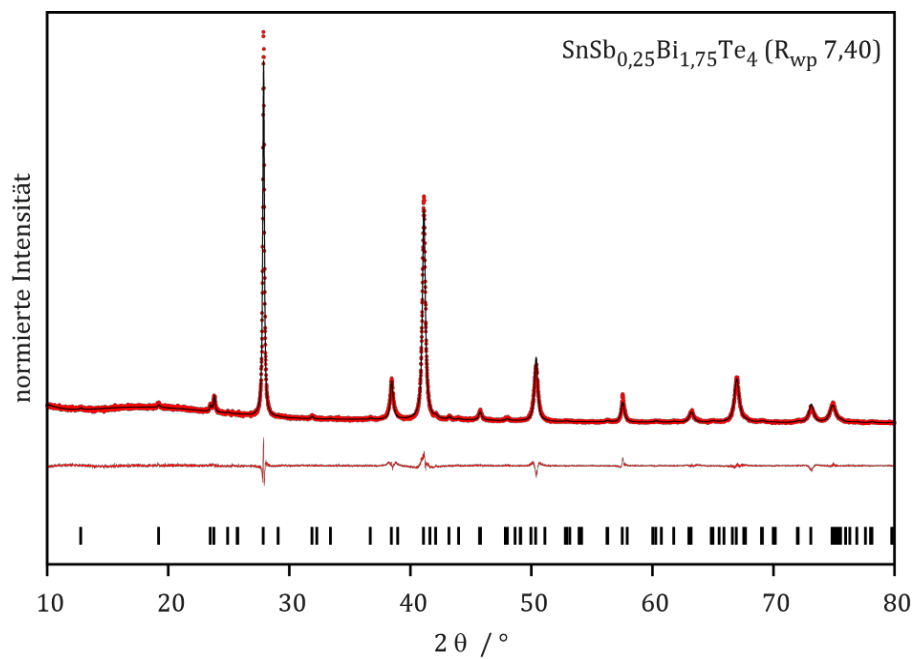


Abbildung 7-39 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnSb_{0,25}Bi_{1,75}Te₄ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

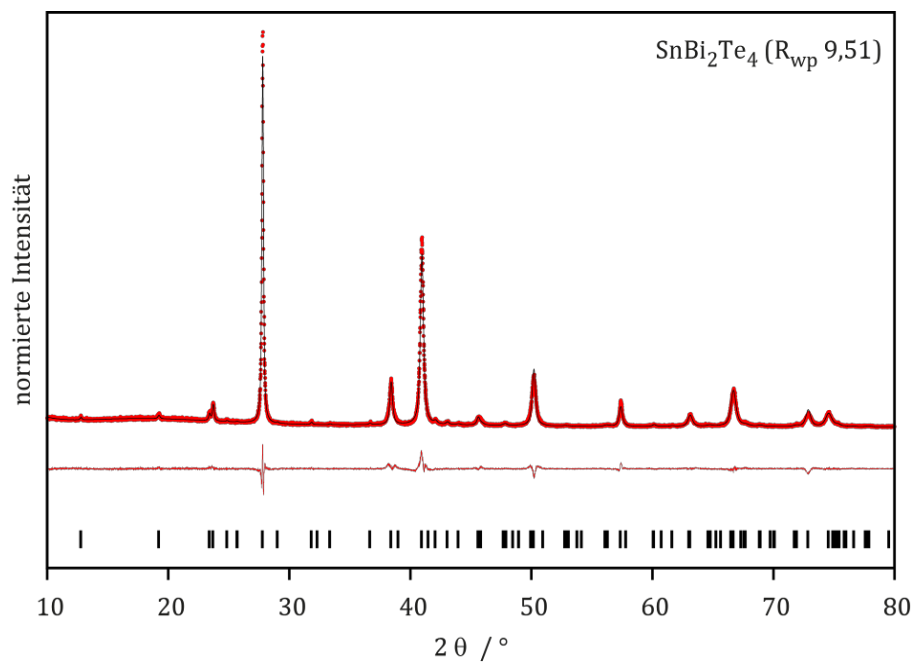


Abbildung 7-40 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnBi₂Te₄ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

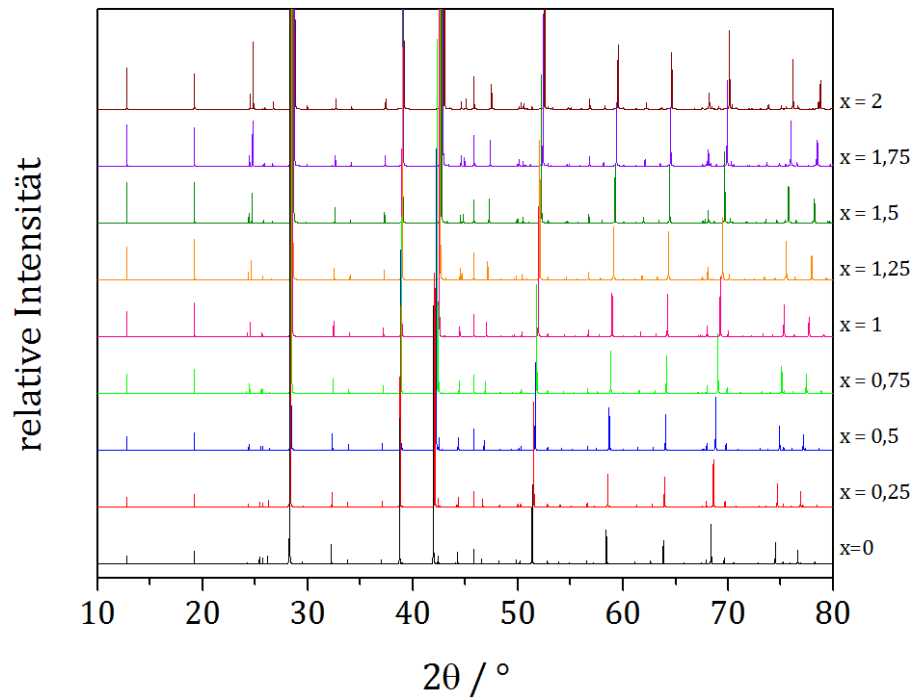


Abbildung 7-41 Simulation der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$, der Schwerpunkt der Abbildung ist hierbei auf die schwächeren Reflexe gelegt.

7.2.4 Thermoelektrische Messungen der Reihe $\text{SnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_4$

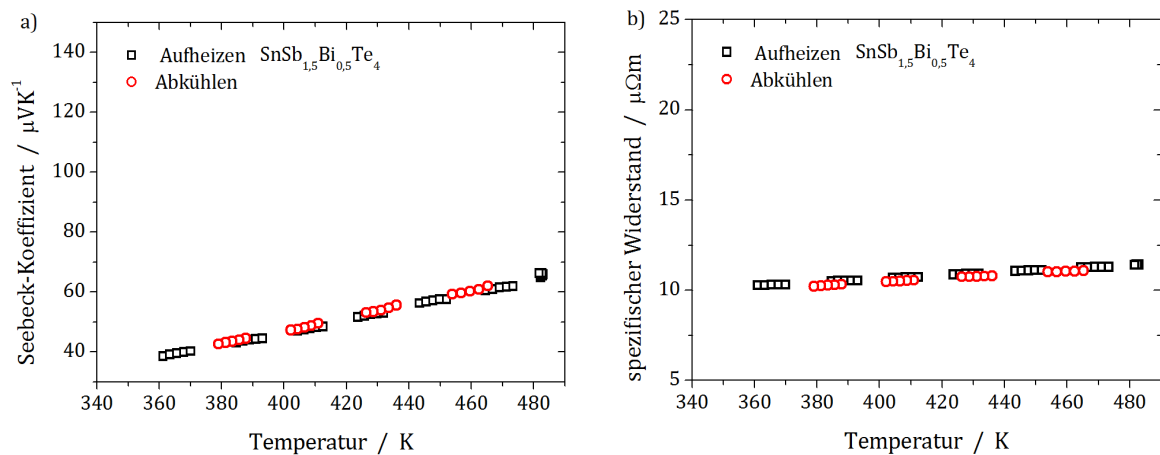


Abbildung 7-42 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_4$, Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühltdaten als rote Kreise.

7. Anhang

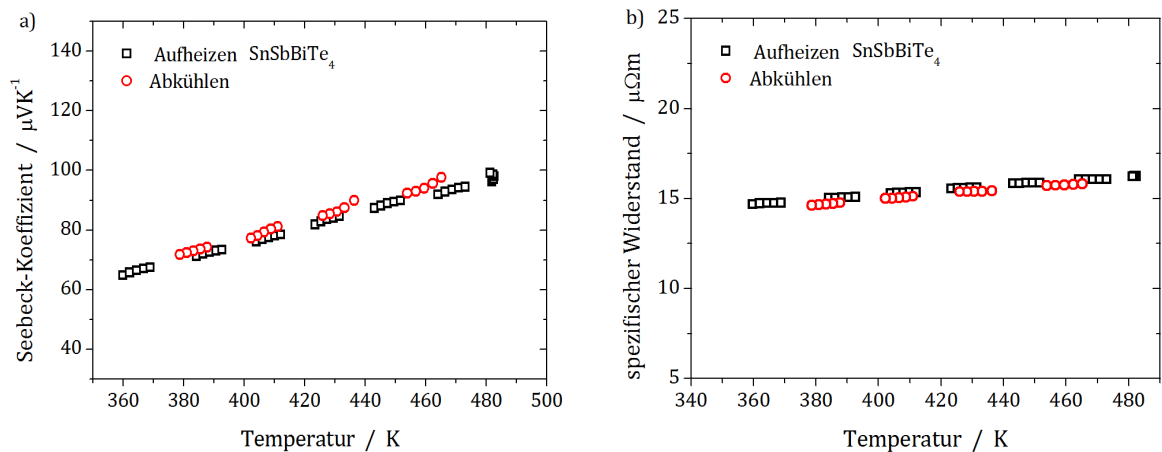


Abbildung 7-43 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von SnSbBiTe_4 , Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühldaten als rote Kreise.

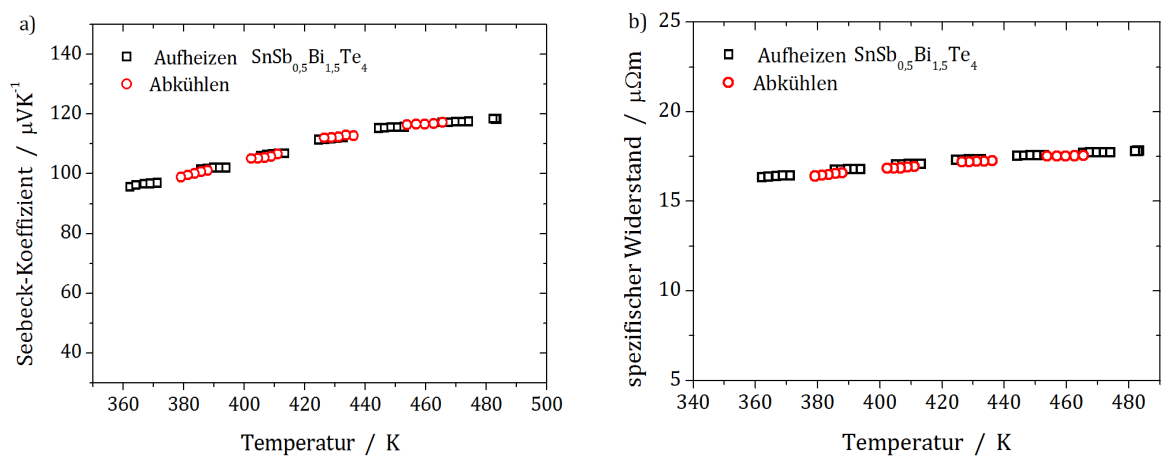


Abbildung 7-44 Temperaturabhängigkeit des a) Seebeck-Koeffizienten und b) spezifischen Widerstandes von $\text{SnSb}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Te}_4$, Aufheizdaten als schwarze Quadrate, Abkühldaten als rote Kreise.

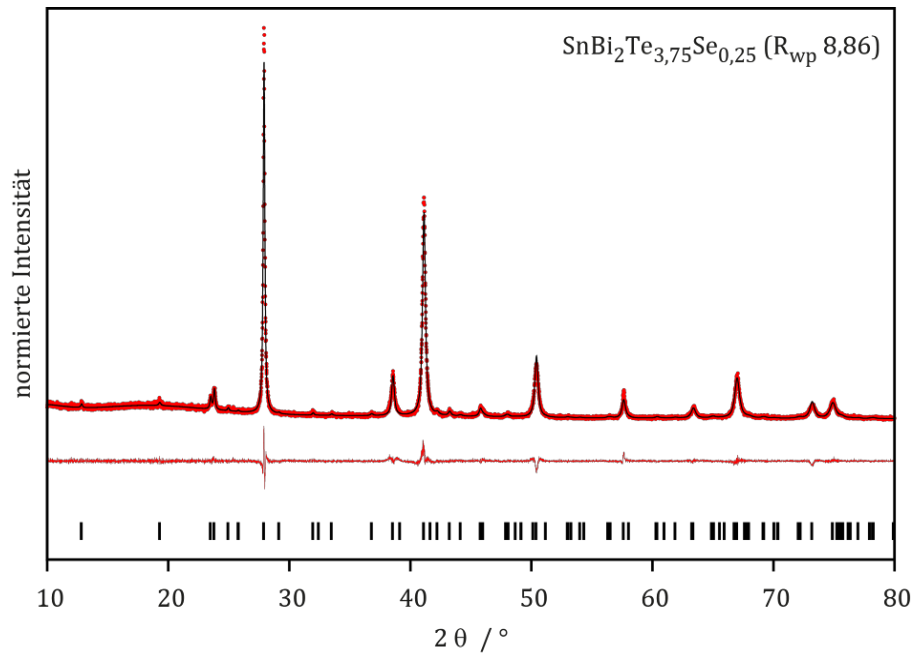
7.2.5 Diffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der Reihe $\text{SnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ 

Abbildung 7-45 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{3,75}\text{Se}_{0,25}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

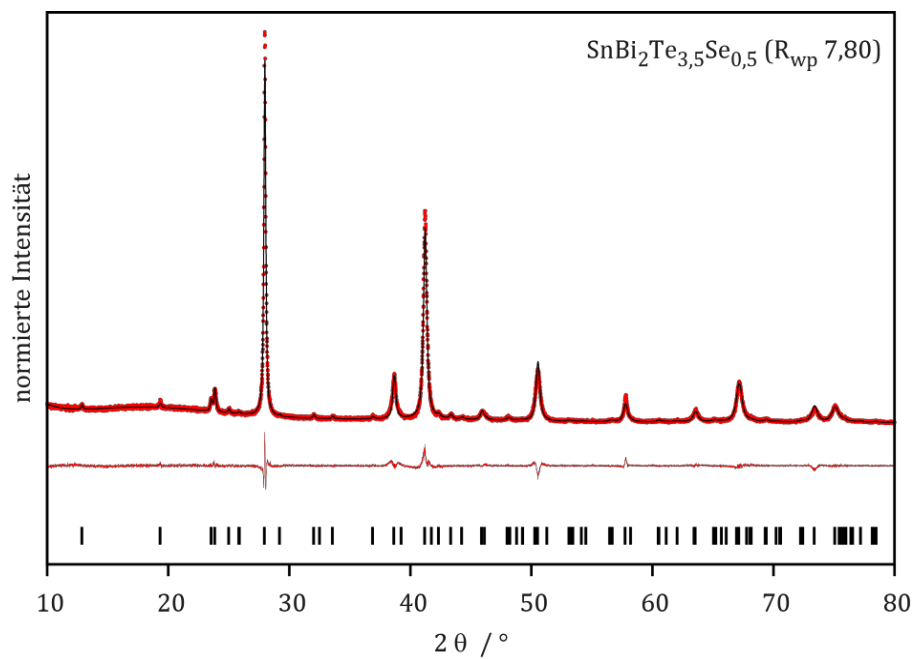


Abbildung 7-46 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{0,5}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

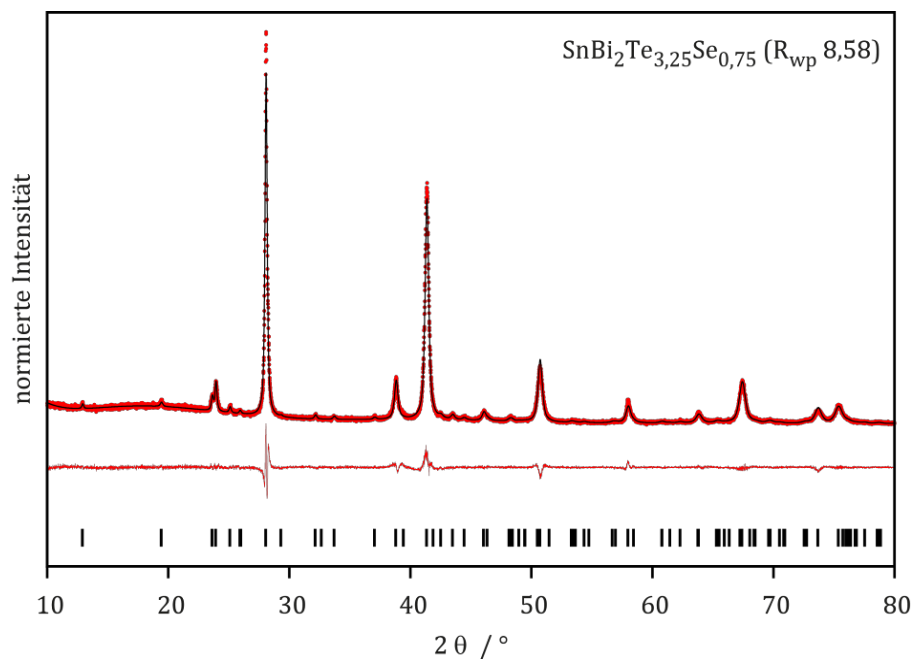


Abbildung 7-47 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnBi₂Te_{3,25}Se_{0,75} (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

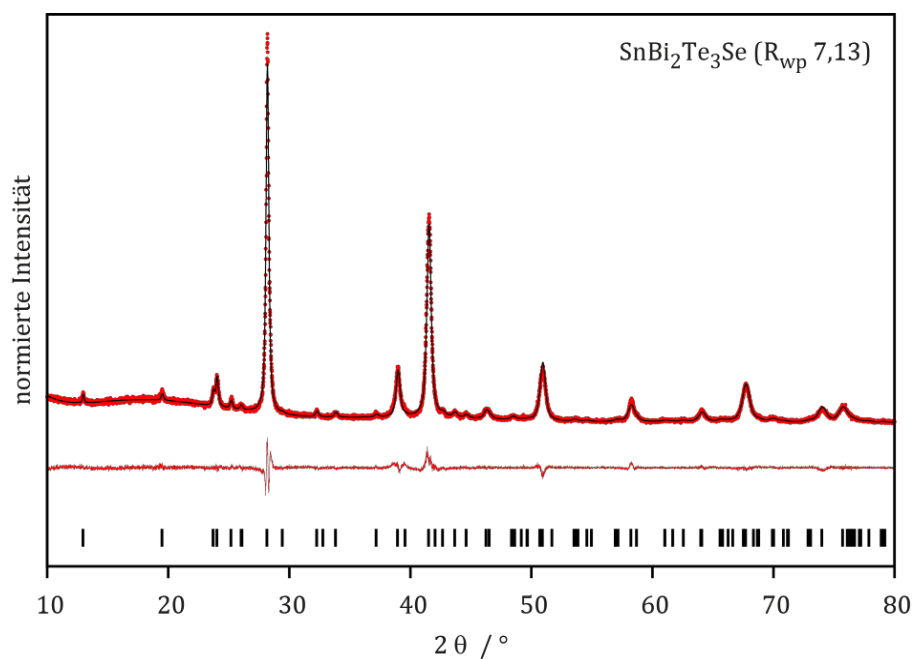


Abbildung 7-48 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnBi₂Te₃Se (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

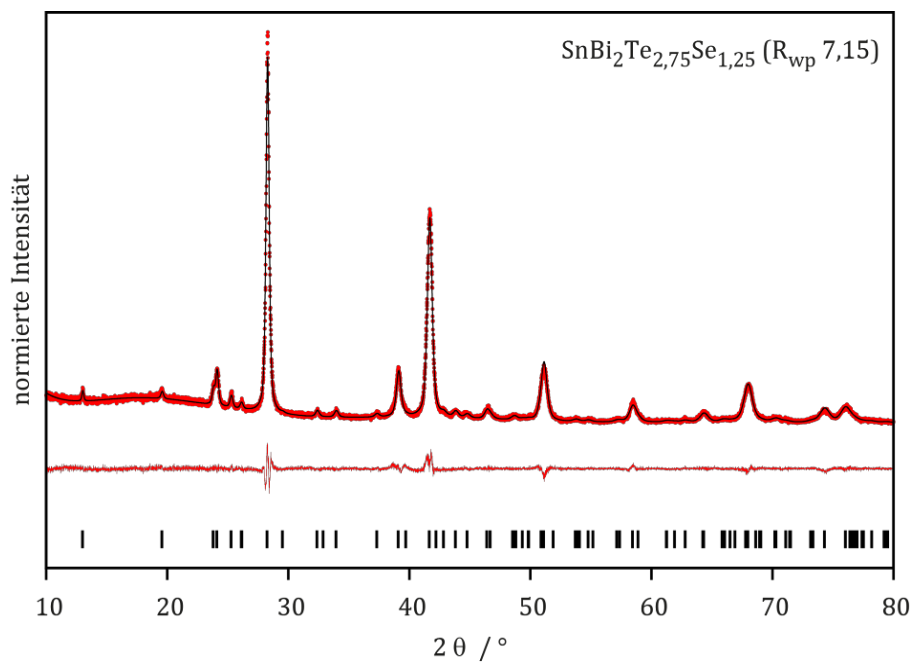


Abbildung 7-49 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{1.25}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

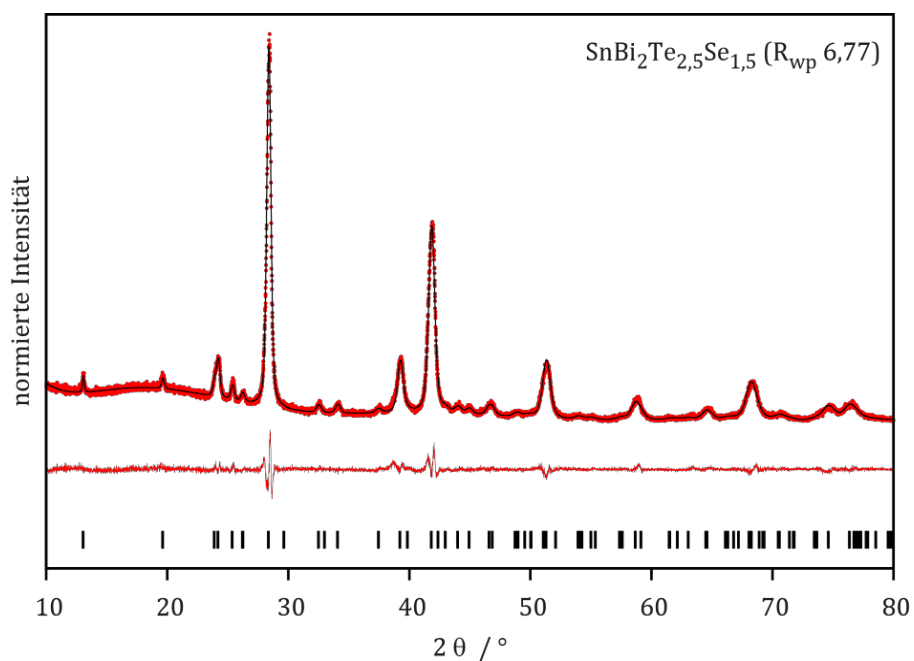


Abbildung 7-50 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{1.5}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

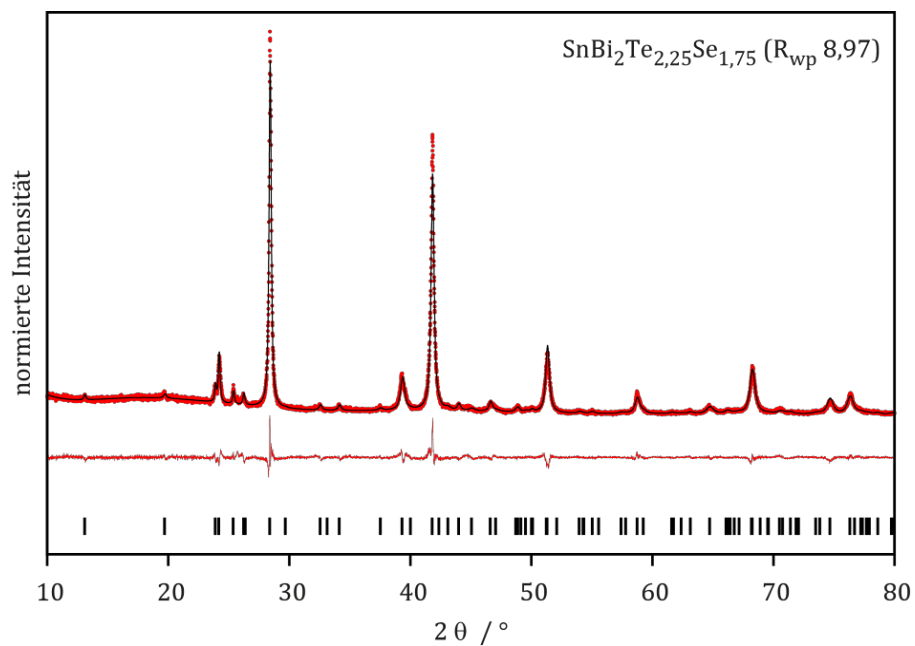


Abbildung 7-51 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnBi₂Te_{2,25}Se_{1,75} (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

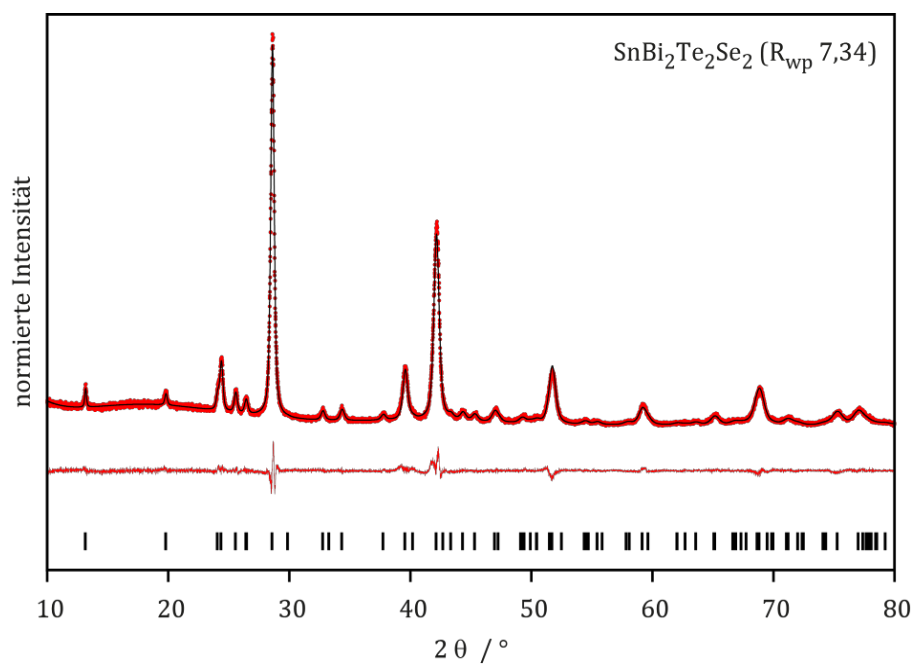


Abbildung 7-52 Röntgenpulverdiffraktogramm von SnBi₂Te₂Se₂ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

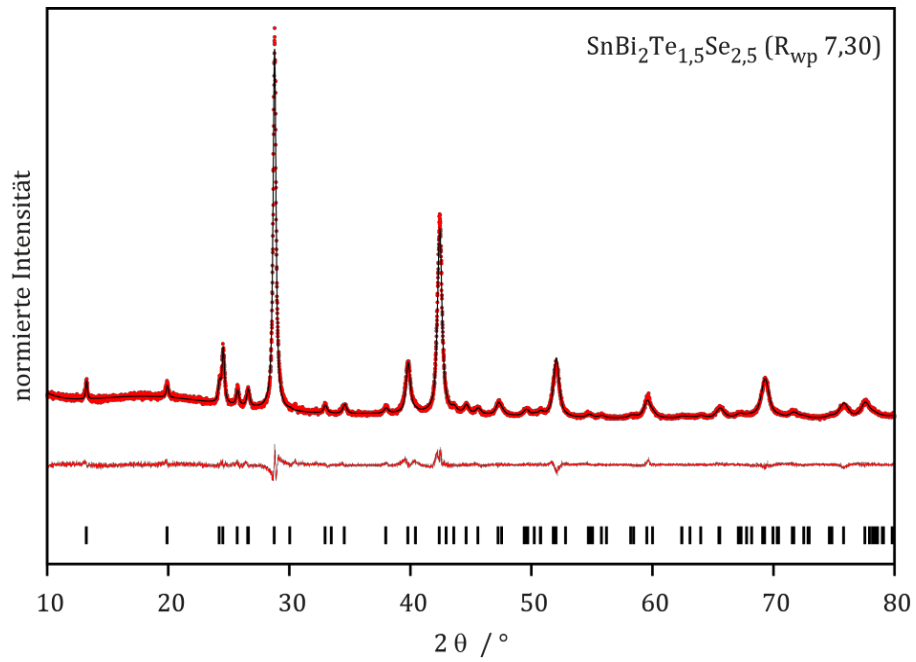


Abbildung 7-53 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{SnBi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{2.5}$ (rote Punkte) samt Rietveldverfeinerung (schwarze Linie), Differenz (rote Linie) und Reflexpositionen (schwarze Striche).

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] *World Energy Outlook 2015*, OECD Publishing, **2015**.
- [2] C. Forman, I. K. Muritala, R. Pardemann, B. Meyer, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 1568–1579.
- [3] L. E. Bell, *Science* **2008**, *321*, 1457–1461.
- [4] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nature Materials* **2008**, *7*, 105–114.
- [5] H. Kaibe, T. Kajihara, S. Fujimoto, K. Makino, H. Hachiuma, *Komatsu Technical Report* **2011**, *57*, 26–30.
- [6] S. Kumar, S. D. Heister, X. Xu, J. R. Salvador, G. P. Meisner, *Journal of Electronic Materials* **2013**, *42*, 665–674.
- [7] zu finden unter <https://solarsystem.nasa.gov/rps/rtg.cfm>, abgerufen am 10.08.2017.
- [8] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer-Verlag, Berlin, **2010**.
- [9] W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek, W. Tremel, *Chemie in unserer Zeit* **2011**, *45*, 188–200.
- [10] D. M. Rowe (Hrsg.) *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*, CRC Press, 2. Aufl., Boca Raton, FL, USA, **2006**.
- [11] F. J. DiSalvo, *Science* **1999**, *285*, 703–706.
- [12] C. Wood, *Reports on Progress in Physics*, *51*, 459.
- [13] E. S. Toberer, A. Zevalkink, G. J. Snyder, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 15843.
- [14] J. M. Ziman, *Electrons and phonons. The theory of transport phenomena in solids*, Clarendon Press, Oxford, **2001**.
- [15] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, Harcourt College Publishers, Fort Worth, **1976**.
- [16] R. Franz, G. Wiedemann, *Annalen der Physik und Chemie* **1853**, *165*, 497–531.
- [17] H.-S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G. J. Snyder, *APL Materials* **2015**, *3*, 41506.
- [18] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2009**, *48*, 8616–8639.
- [19] N. Cheng, R. Liu, S. Bai, X. Shi, L. Chen, *Journal of Applied Physics* **2014**, *115*, 163705.
- [20] S. Bhattacharya, A. L. Pope, R. T. Littleton, T. M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S. J. Poon, *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 2476–2478.
- [21] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 85–90.
- [22] F. D. Rosi, B. Abeles, R. V. Jensen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1959**, *10*, 191–200.
- [23] J. Yang, G. P. Meisner, L. Chen, *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 1140–1142.
- [24] Z. Zhou, C. Uher, A. Jewell, T. Caillat, *Physical Review B* **2005**, *71*, 235209.
- [25] C. P. Heinrich, T. W. Day, W. G. Zeier, G. J. Snyder, W. Tremel, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 442–448.

- [26] R. Venkatasubramanian, *Physical Review B* **2000**, *61*, 3091–3097.
- [27] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, *297*, 2229–2232.
- [28] Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, G. J. Snyder, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 241–249.
- [29] C. Goodman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *6*, 305–314.
- [30] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Störger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1953**, *271*, 153–170.
- [31] W. Möller, G. Kühn, W. Engel, *Journal of Thermal Analysis* **1985**, *30*, 383–389.
- [32] S. Schorr, G. Geandier, B. V. Korzun, *physica status solidi (c)* **2006**, *3*, 2610–2613.
- [33] B. V. Korzun, A. A. Fadzeyeva, K. Bente, T. Doering, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2008**, *19*, 255–260.
- [34] M. Robbins, J. C. Phillips, V. G. Lambrecht, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1973**, *34*, 1205–1209.
- [35] J. L. Annapurna, K. V. Reddy, *Journal of Materials Science Letters* **1986**, *5*, 625–628.
- [36] D. K. Suri, K. C. Nagpal, G. K. Chadha, *Journal of Applied Crystallography* **1989**, *22*, 578–583.
- [37] C. H. Ho, C. C. Pan, J. R. Cai, G. T. Huang, D. O. Dumcenco, Y. S. Huang, K. K. Tiong, C. C. Wu, *Solid State Phenomena* **2012**, *194*, 133–138.
- [38] I. V. Bodnar, *Crystal Research and Technology* **1997**, *32*, 235–241.
- [39] I. V. Bodnar, A. P. Bologna, A. A. Vaipolin, L. A. Makovetskaya, *Journal of Materials Science Letters* **1985**, *4*, 1308–1312.
- [40] I. V. Bodnar, *Inorganic Materials* **2002**, *38*, 647–651.
- [41] I. V. Bodnar, *Semiconductors* **2003**, *37*, 1247–1251.
- [42] I. V. Bodnar, *Inorganic Materials* **2003**, *39*, 10–14.
- [43] I. V. Bodnar, I. A. Victorov, V. M. Dabranski, *Crystal Research and Technology* **2004**, *39*, 99–104.
- [44] S. M. Wasim, *physica status solidi (a)* **1979**, *51*, K35-K40.
- [45] W. Möller, G. Kühn, H. Neumann, *Crystal Research and Technology* **1987**, *22*, K57-K58.
- [46] V. Kumar, A. K. Shrivastava, R. Banerji, D. Dhirhe, *Solid State Communications* **2009**, *149*, 1008–1011.
- [47] S. Schorr, R. Hoehne, D. Spemann, T. Doering, B. V. Korzun, *physica status solidi (a)* **2006**, *203*, 2783–2787.
- [48] V. M. Novotortsev, G. G. Shabunina, L. I. Koroleva, T. G. Aminov, R. V. Demin, S. V. Boichuk, *Inorganic Materials* **2007**, *43*, 12–17.
- [49] G. Massé, K. Djessas, L. Yarzhou, *Journal of Applied Physics* **1993**, *74*, 1376.
- [50] M. Quintero, T. Tinoco, C. Rincón, *Journal of Electronic Materials* **1991**, *20*, 353–357.

- [51] J. Krustok, M. Grossberg, A. Jagomägi, M. Danilson, J. Raudoja, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 6192–6195.
- [52] X.-Z. Zhang, K.-S. Shen, Z.-Y. Jiao, X.-F. Huang, *Computational and Theoretical Chemistry* **2013**, *1010*, 67–72.
- [53] T. Iketani, Nakagawa S., H. Ishihara, JP 11298016, **1998**.
- [54] S. Siebentritt, *Thin Solid Films* **2002**, *403-404*, 1–8.
- [55] M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J. P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P. F. Barbara, B. A. Korgel, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16770–16777.
- [56] N. Nakagawa, S. Hotta, S. Sakurada, Y. Nishida, S. Itoh, US 20120227803, **2012**.
- [57] L. M. Woods, US 20160225928, **2016**.
- [58] B. Kuhn, W. Kaefer, K. Fess, K. Friemelt, C. Turner, M. Wendl, E. Bucher, *physica status solidi (a)* **1997**, *162*, 661–671.
- [59] J. Cui, Y. Li, Z. Du, Q. Meng, H. Zhou, *Journal of Materials Chemistry A* **2012**, *1*, 677.
- [60] T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G. J. Snyder, A. Harnwungmoung, T. Sugahara, Y. Ohishi et al., *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3622–3626.
- [61] J. Zhang, X. Qin, Di Li, H. Xin, C. Song, L. Li, Z. Wang, G. Guo, L. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *586*, 285–288.
- [62] J. Shen, Z. Chen, S. Lin, L. Zheng, W. Li, Y. Pei, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 209.
- [63] J. Zhang, X. Qin, Di Li, H. Xin, C. Song, L. Li, X. Zhu, Z. Wang, G. Guo, L. Wang, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 2891–2895.
- [64] A. Kosuga, T. Plirdpring, R. Higashine, M. Matsuzawa, K. Kurosaki, S. Yamanaka, *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 42108.
- [65] H. Chen, C. Yang, H. Liu, G. Zhang, D. Wan, F. Huang, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6648.
- [66] Y. Li, Q. Meng, Y. Deng, H. Zhou, Y. Gao, Y. Li, J. Yang, J. Cui, *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 231903.
- [67] W. D. Carr, D. T. Morelli, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *630*, 277–281.
- [68] V. K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *648*, 958–965.
- [69] B. V. Korzun, A. A. Fadzeyeva, K. Bente, W. Schmitz, G. Kommichau, *physica status solidi (b)* **2005**, *242*, 1581–1587.
- [70] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2001**.
- [71] F. Hulliger, *Structural chemistry of layer-type phases*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1976**.

- [72] J. R. Drabble, C. Goodman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *5*, 142–144.
- [73] E. Elagina, N. K. Abrikosov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1959**, *4*, 738–740.
- [74] T. Hirai, Y. Takeda, K. Kurata, *Journal of the Less Common Metals* **1967**, *13*, 352–356.
- [75] O. G. Karpinskii, L. E. Shelimova, E. S. Avilov, M. A. Kretova, V. S. Zemskov, *Inorganic Materials* **2002**, *38*, 17–24.
- [76] A. G. Talybov, *Soviet Physics - Crystallography* **1961**, *6*, 40–44.
- [77] K. A. Agaev, S. A. Semiletov, *Soviet Physics - Crystallography* **1965**, *10*, 86–88.
- [78] A. A. Sher, I. N. Odin, A. V. Novoselova, *Inorganic Materials* **1978**, *14*, 993–998.
- [79] H. W. Shu, S. Jaulmes, J. Flahaut, *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, *74*, 277–286.
- [80] T. B. Zhukova, A. I. Zaslavskii, *Soviet Physics - Crystallography* **1972**, *16*, 796–800.
- [81] O. G. Karpinsky, L. E. Shelimova, M. A. Kretova, J.-P. Fleurial, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, *265*, 170–175.
- [82] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, T. E. Svechnikova, E. S. Avilov, M. A. Kretova, V. S. Zemskov, *Inorganic Materials* **2004**, *40*, 1264–1270.
- [83] G. Concas, T. M. de Pascale, L. Garbato, F. Ledda, F. Meloni, A. Rucci, M. Serra, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1992**, *53*, 791–796.
- [84] F. Ledda, C. Muntoni, S. Serci, L. Pellerito, *Chemical Physics Letters* **1987**, *134*, 545–548.
- [85] O. Oeckler, M. N. Schneider, F. Fahrnbauer, G. Vaughan, *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 1157–1161.
- [86] B. A. Kuropatwa, H. Kleinke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, *638*, 2640–2647.
- [87] B. A. Kuropatwa, A. Assoud, H. Kleinke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 2411–2420.
- [88] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao, *Journal of Applied Physics* **1991**, *69*, 2849–2856.
- [89] T.-Y. Lee, K.-B. Kim, B.-K. Cheong, T. S. Lee, S. J. Park, K. S. Lee, W. M. Kim, S. G. Kim, *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 3313–3315.
- [90] M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner, M. Hrdlicka, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2007**, *18*, 169–174.
- [91] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Reviews of Modern Physics* **2010**, *82*, 3045–3067.
- [92] L. Zhang, D. J. Singh, *Physical Review B* **2010**, *81*, 245119.
- [93] T. V. Menshchikova, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, *Applied Surface Science* **2013**, *267*, 1–3.
- [94] D. Niesner, S. Otto, V. Hermann, T. Fauster, T. V. Menshchikova, S. V. Eremeev, Z. S. Aliev, I. R. Amiraslanov, M. B. Babanly, P. M. Echenique et al., *Physical Review B* **2014**, *89*, 81404.

- [95] M. G. Vergniory, T. V. Menshchikova, I. V. Silkin, Y. M. Koroteev, S. V. Ereemeev, E. V. Chulkov, *Physical Review B* **2015**, *92*, 45134.
- [96] L. MÜchler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, C. Felser, *physica status solidi - Rapid Research Letters* **2013**, *7*, 91–100.
- [97] L. A. Kuznetsova, V. L. Kuznetsov, D. M. Rowe, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2000**, *61*, 1269–1274.
- [98] L. Shelimova, P. Konstantinov, O. Karpinsky, E. Avilov, M. Kretova, V. Zemskov, *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, *329*, 50–62.
- [99] S. Welzmler, T. Rosenthal, P. Ganter, L. Neudert, F. Fahrnbauer, P. Urban, C. Stiewe, J. de Boor, O. Oeckler, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 10529.
- [100] L. Pan, J. Li, D. Berardan, N. Dragoe, *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *225*, 168–173.
- [101] J.-Y. Tak, Y. S. Lim, J. N. Kim, C. Lee, J. H. Shim, H. K. Cho, C.-H. Park, W.-S. Seo, *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *690*, 966–970.
- [102] P. P. Smith, J. B. Parise, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1985**, *41*, 84–87.
- [103] A. Skowron, F. W. Boswell, J. M. Corbett, N. J. Taylor, *Journal of Solid State Chemistry* **1994**, *112*, 251–254.
- [104] EVA. 10.0.1.0, SOCRIM, Paris, Frankreich, **1996-2003**.
- [105] A. A. Coelho, *TOPAS-Academic*. V6, Coelho Software, Brisbane, Australia, **2016**.
- [106] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [107] I. V. Bodnar, *Inorganic Materials* **1991**, *27*, 1484–1486.
- [108] H.-G. Brühl, H. Neumann, T. Pfeiffer, G. Kühn, *physica status solidi (a)* **1981**, *66*, 597–600.
- [109] A. Kraft, G. Kühn, W. Möller, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1983**, *504*, 155–162.
- [110] J. E. Avon, K. Yoodee, J. C. Woolley, *Journal of Applied Physics* **1984**, *55*, 524–535.
- [111] I. V. Bodnar, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1993**, *38*, 1931–1934.
- [112] S. M. Wasim, C. Rincón, J. M. Delgado, G. Marín, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, *66*, 1990–1993.
- [113] H. Neumann, *Crystal Research and Technology* **1983**, *18*, 901–906.
- [114] J. Shay, J. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic properties, and Applications*, Pergamon Press, Oxford, **1975**.
- [115] K. R. Murali, B. S. V. Gopalam, J. Sobhanadri, *Journal of Materials Science Letters* **1985**, *4*, 1467–1470.

7. Anhang

- [116] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, *Physical Review B* **1998**, *57*, 9642–9656.
- [117] M. Kumagai, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, *Material Transactions* **2014**, *55*, 1215–1218.
- [118] A. Yusufu, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, *Applied Physics Letters* **2011**, *99*, 61902.
- [119] H.-A. Ullner, *Annalen der Physik und Chemie* **1968**, *476*, 45–56.
- [120] I. Teramoto, S. Takayanagi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, *19*, 124–129.
- [121] G. R. Miller, C.-Y. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1965**, *26*, 173–177.
- [122] J. Horák, P. Lošťák, L. Koudelka, R. Novotný, *Solid State Communications* **1985**, *55*, 1031–1034.
- [123] J. Horák, K. Čermák, L. Koudelka, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1986**, *47*, 805–809.
- [124] Z. Sary, J. Horak, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1989**, *93*, 1231–1234.