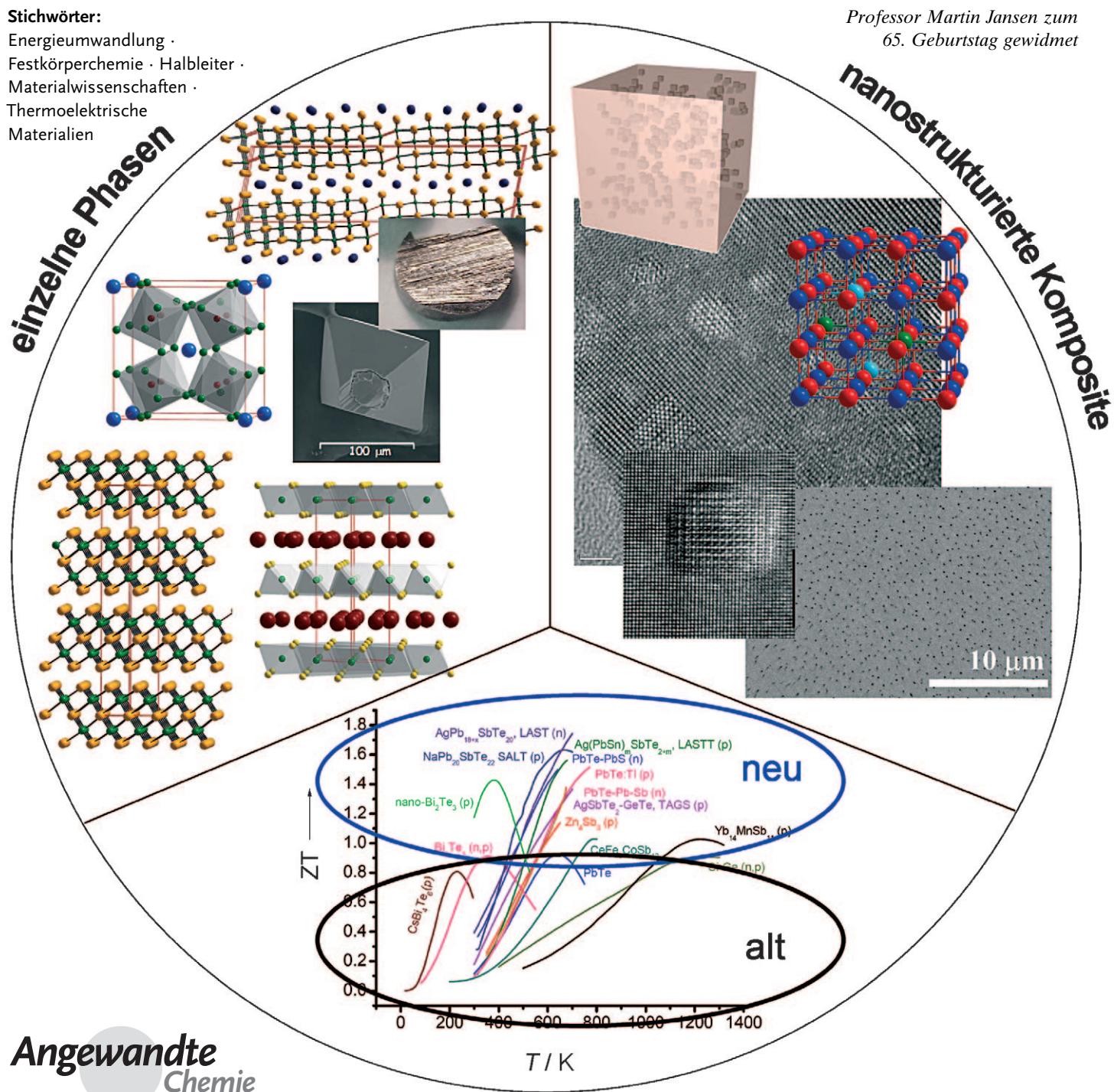


Alte und neue Konzepte für thermoelektrische Materialien

Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung und Mercouri G. Kanatzidis*

Stichwörter:

Energieumwandlung ·
Festkörperchemie · Halbleiter ·
Materialwissenschaften ·
Thermoelektrische
Materialien



Grudkonzepte für die Erforschung thermoelektrischer Materialien, der gegenwärtige Kenntnisstand und neueste Entwicklungen auf dem Gebiet sind die Themen dieses Aufsatzes. In aktuellen Forschungsarbeiten werden der Leistungsfaktor maximiert und/oder die Wärmeleitfähigkeit minimiert, um höhere ZT-Werte zu erzielen. Ansätze zur Maximierung des Leistungsfaktors sind die Entwicklung neuer oder das Optimieren existierender Materialien durch Dotieren sowie die Erforschung nanoskaliger Materialien. Die Wärmeleitfähigkeit kann minimiert werden durch das Herstellen fester Lösungen, die Verwendung von Materialien mit niedriger intrinsischer Wärmeleitfähigkeit und durch Nanostrukturierung. Dieser Aufsatz beschreibt die aussichtsreichsten thermoelektrischen Bulkmaterialien unter Berücksichtigung der während des letzten Jahrzehnts gewonnenen Erkenntnisse. Zu Beginn werden die Kristallstruktur und die chemischen und physikalischen Eigenschaften einphasiger Bulkmaterialien sowie die Optimierung ihrer thermoelektrischen Leistung diskutiert. Anschließend wird untersucht, welche neuen Möglichkeiten sich durch den Einsatz nanostrukturierter Kompositmaterialien ergeben. Den Abschluss bildet ein Ausblick in die fernere Zukunft.

1. Einleitung

Mit der wachsenden Bedeutung von Energieproduktion, Energieeinsparung und Energiemanagement steigt auch das Interesse an effektiveren Methoden der Stromerzeugung. Die Energieversorgung wird in Zukunft durch Solar- und Windenergie oder erneuerbare Quellen wie Biomasse ergänzt werden. In diesem Zusammenhang zu erwähnen wäre auch die Erzeugung von Elektrizität aus Wärme mithilfe von thermoelektrischen Materialien. Wärme lässt sich durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe oder aus Sonnenlicht gewinnen; außerdem wird sie bei vielen Prozessen ohnehin freigesetzt (z.B. Verbrennung, chemische Reaktionen, radioaktiver Zerfall). Thermoelektrische Materialien sind also sowohl für die primäre Energieerzeugung als auch für die bessere Verwertung von Energie (durch Nutzung von Abwärme) relevant. Die Bedeutung dieser Materialien wird letztlich von dem Wirkungsgrad abhängen, der mit ihnen zu erreichen ist.^[1] Natürlich kann die thermoelektrische Energieumwandlung den weltweiten Energiebedarf nicht decken, sie könnte aber im Zusammenspiel mit anderen Technologien zur effizienteren Nutzung von Energie beitragen. Thermoelektrische Module sind Festkörper, die Wärmeenergie direkt in elektrische Energie umwandeln können. Die Grundlage hierfür ist der „Seebeck-Effekt“: das Auftreten einer elektrischen Spannung innerhalb eines Materials infolge eines Temperaturgradienten. Entsteht umgekehrt ein Temperaturgradient durch das Anlegen einer Spannung, so spricht man vom „Peltier-Effekt“.

Die Leistung einer thermoelektrischen (TE) Baueinheit ist direkt vom Temperaturgradienten (ΔT) sowie von einer spezifischen Materialkonstante, der thermoelektrischen Gütezahl (ZT), abhängig. Der thermoelektrische Wirkungsgrad der Energieerzeugung ist gemäß Gleichung (1) durch die

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8769
2. Die Suche nach den besten thermoelektrischen Materialien	8770
3. Materialforschung und Festkörperchemie	8773
4. Zusammenfassung und Ausblick	8788

Kombination von Carnot-Wirkungsgrad ($\Delta T/T_{\text{warm}}$) und Gütezahl ZT definiert.

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{\text{warm}}} \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{mittel}}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{mittel}}} + \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}} \quad (1)$$

Dabei ist T_{warm} die Temperatur des warmen und T_{kalt} die Temperatur des kalten Endes des thermoelektrischen Moduls, und ΔT ist deren Differenz.

Der Ausdruck $(1 + ZT_{\text{mittel}})^{1/2}$ ändert sich mit der Durchschnittstemperatur T_{mittel} . Aus der Gleichung folgt, dass ein hoher Wirkungsgrad sowohl einen hohen ZT-Wert als auch einen großen Temperaturgradienten im thermoelektrischen Material erfordert. Der Wirkungsgrad derzeit gebräuchlicher TE-Bauelemente mit einem ZT-Wert von 0.8 beträgt nur etwa 5–6 %. Sehr vielversprechend ist eine Voraussage, wonach sich bei einer Steigerung von ZT um den Faktor 4, abhängig von ΔT , der Wirkungsgrad auf 30 % steigern ließe.

Thermoelektrische Materialien mit einem hohen ZT-Wert sind Festkörper, die sich durch hohe elektrische Leitfähigkeit (σ), hohe thermoelektrische Kraft (S) und niedrige Wärmeleitfähigkeit (κ) auszeichnen.^[2–11] Diese Eigenschaften definieren die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl $ZT = (S^2 \sigma / \kappa) T$, wobei T die Temperatur ist. Diese Parameter werden durch Details der elektronischen Struktur und die Streuung der Ladungsträger (Elektronen oder Defektelektronen) bestimmt und sind deshalb nicht einzeln steuerbar. Entscheidend für eine hohe Leistung ist die als Leistungsfaktor (power factor, PF) bezeichnete Größe $S^2 \sigma$. Bei einem großen PF werden eine große Spannung und eine hohe Stromstärke erzeugt. Die Wärmeleitfähigkeit κ enthält einen Beitrag der Gitterschwingungen, κ_{Gitter} , der als Wärmeleitfähigkeit des Gitters bezeichnet wird. Somit gilt $\kappa = \kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{Gitter}}$, wobei κ_{el} der Träger der Wärmeleitfähigkeit ist. Es

[*] J. R. Sootsman, Prof. M. G. Kanatzidis
Department of Chemistry, Northwestern University
2145 Sheridan Rd., Evanston, IL 60208 (USA)
E-Mail: m-kanatzidis@northwestern.edu
Dr. D. Y. Chung, Prof. M. G. Kanatzidis
Materials Science Division, Argonne National Laboratory
Argonne, IL 60439 (USA)

leuchtet ein, dass für ein großes ΔT die Wärmeleitfähigkeit klein sein muss und dass eine hohe Wärmeleitfähigkeit den thermischen Kreis kurzschießen würde.

Damit können zwei grundlegende Richtungen für die Erhöhung von ZT abgeleitet werden: Ihre Ziele sind die Maximierung des Leistungsfaktors und/oder die Minimierung der Wärmeleitfähigkeit. Die Maximierung des Leistungsfaktors wird verfolgt mit der Entwicklung neuer Materialklassen, der Optimierung bekannter Materialien durch Dotieren und der Erforschung nanoskaliger Materialien. Die Wärmeleitfähigkeit soll minimiert werden mithilfe fester Lösungen, durch die Entwicklung neuer Materialien mit geringer intrinsischer Wärmeleitfähigkeit sowie durch die Anwendung der relativ neuen Erkenntnis, dass die Wärmeleitfähigkeit durch Nanostrukturierung beträchtlich vermindert werden kann. Die aufgezählten Konzepte werden im nächsten Abschnitten behandelt.

Das Gebiet der Thermoelektrika hält vielfältige Aufgaben für Synthesechemiker, Physiker und Materialwissenschaftler bereit. Die Entwicklung neuer Materialien erfordert theoretische Vorarbeiten, chemische Intuition, Fähigkeiten auf den Gebieten der Synthesechemie und der Materialverarbeitung sowie gute Messfertigkeiten. Solch eine schlagkräftige Kombination lässt sich am einfachsten durch die Zusammenarbeit von Wissenschaftlern aus verschiedenen Disziplinen realisieren.

In diesem Aufsatz möchten wir einige der aussichtsreichsten thermoelektrischen Materialien sowie relevante Forschungsergebnisse vorstellen. Eine erschöpfende Behandlung des Themas ist hingegen nicht beabsichtigt: Zum Beispiel werden Dünnfilm-Übergitter und Nanodrähte, die in der aktuellen TE-Forschung eine wichtige Rolle spielen, nicht besprochen. Solche Systeme wurden bereits an anderer Stelle ausführlich behandelt.^[12–15] Auch werden wir nicht auf die TE-Eigenschaften von Verbindungen eingehen, die derzeit als wenig chancenreich gelten. Den Schwerpunkt des Aufsatzes bildet vielmehr eine Beschreibung der erfolgversprechendsten Bulkmaterialien unter besonderer Berücksichtigung von Ergebnissen aus den zurückliegenden zehn Jahren.

2. Die Suche nach den besten thermoelektrischen Materialien

2.1. Verminderung der Wärmeleitfähigkeit

Obwohl der PF linear von der elektrischen Leitfähigkeit abhängt, ist eine große Leitfähigkeit nicht immer vorteilhaft, weil sich dann nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz gleichzeitig der elektronische Beitrag von κ erhöht ($\kappa_{el} = L \sigma T$, wobei L die Lorenz-Zahl ist). Für Metalle und entartete Halbleiter ist die Lorenz-Zahl gewöhnlich $2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \Omega \text{K}^{-2}$, aber abhängig von der Temperatur und dem Material sind Variationen möglich.^[16] Da die elektrische Leitfähigkeit nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz proportional zur Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger κ_{el} ist, kann eine sehr hohe elektronische Leitfähigkeit ($> 2000–3000 \text{ Scm}^{-1}$ bei Raumtemperatur) ungeeignet sein kann.

Betrachten wir zur Illustration die Gesamtwärmeleitfähigkeit der besten für die Energieerzeugung verwendeten Thermoelektrika: Für n-PbTe beträgt sie beispielsweise $1.3 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 700 K. Bei optimierten Proben resultieren $0.15 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ davon aus κ_{el} , was aus einer elektrischen Leitfähigkeit um 200 Scm^{-1} bei 700 K folgt. Ein Anstieg der Leitfähigkeit um 200 Scm^{-1} belastet die Wärmeleitfähigkeit demzufolge zusätzlich mit $0.15 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ (bei 700 K). Dies begrenzt die Höhe der mit einem großen ZT-Wert verträglichen Wärmeleitfähigkeit des Gitters beträchtlich.

Ein effektiver Weg zur Maximierung der Gütezahl ZT ist die Manipulation der Wärmeleitfähigkeit des Gitters, des einzigen nicht von der elektronischen Struktur bestimmten Parameters. Alle übrigen Materialparameter – wie elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft – sind über die elektronische Struktur des Materials miteinander verknüpft und können demzufolge meist nicht unabhängig optimiert werden.

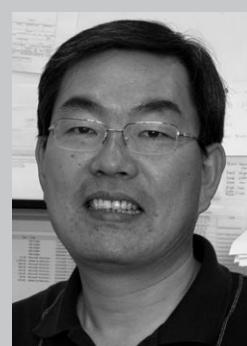
Die klassische kinetische Theorie liefert eine gute Näherung für die Wärmeleitfähigkeit des Gitters [Gl. (2)].

$$\kappa_{\text{Gitter}} = \frac{1}{3} C_v l v_s \quad (2)$$

Darin sind C_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, l die mittlere freie Weglänge der Phononen und v_s die durchschnittliche Schallgeschwindigkeit.^[17] Bei sehr niedrigen Temperaturen (unter 40 K) wird das Verhalten von



Mercouri Kanatzidis studierte Chemie an der Aristoteles-Universität in Thessaloniki (Griechenland) und promovierte an der University of Iowa. Von 1985 bis 1987 war er als Postdoc an der University of Michigan und der Northwestern University tätig, und zurzeit hat er die Charles E.-und-Emma H.-Morrison-Professur an der Northwestern University inne. Außerdem hat er eine Stelle an der Materials Science Division am Argonne National Laboratory. Seine Forschungsinteressen reichen von der Synthese von Chalkogeniden bis zu intermetallischen Verbindungen, thermoelektrischen Materialien und porösen Halbleitern.



Duck Young Chung studierte Chemie an der koreanischen Dankook-Universität und an der Kyungpook National University, wo er 1991 auch promovierte. Als Postdoc in der Gruppe von Prof. Mercouri Kanatzidis an der Michigan State University forschte er bis 2006 auf dem Gebiet der anorganischen Chemie und Materialwissenschaften. Seine Interessengebiete sind feste Chalkogenide, Legierungen und Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen, sowie Methoden für die Materialsynthese. Zurzeit ist er als Wissenschaftler an der Materials Science Division des Argonne National Laboratory an der Entwicklung thermoelektrischer Hochtemperaturmaterialien und neuartiger Supraleiter beteiligt.

κ_{Gitter} vor allem durch das Debyesche T^3 -Gesetz für C_v bestimmt. Phononenbeugung ist in diesem Temperaturbereich wegen der geringen Zahl angeregter Phononen und der sehr großen Wellenlänge nicht von Bedeutung. Oberhalb der Debye-Temperatur nähert sich C_v jedoch dem klassischen Wert von $3R$ an, was bedeutet, dass κ_{Gitter} in erster Linie von der Größe l abhängt, die durch Phonon-Phonon-Streuung bestimmt werden kann. Nach Keyes^[18] ist die Phonon-Phonon-Streuung entscheidend für die Wärmeleitfähigkeit des Gitters [Gl. (3)].

$$\kappa_{\text{Gitter}} T = \frac{R^{3/2}}{3\gamma^2 \epsilon^3 N_0^{1/3}} \frac{T_m^{3/2} \rho^{2/3}}{A^{7/6}} \quad (3)$$

Dabei sind T_m der Schmelzpunkt, A das mittlere Atomgewicht, γ die Grüneisen-Konstante, ϵ die Teilamplitude der thermischen Schwingung der Atome, R die allgemeine Gaskonstante, N_0 die Avogadro-Konstante und ρ die Dichte. Aus dieser Gleichung lassen sich nützliche Schlussfolgerungen über die Wärmeleitfähigkeit ableiten: 1) Im Bereich hoher Temperaturen folgt κ_{Gitter} einem $1/T$ -Gesetz, 2) ein niedriger Schmelzpunkt kann zu einer geringen Wärmeleitfähigkeit führen, 3) κ_{Gitter} sinkt mit zunehmender Atommasse, und 4) aus der $\rho^{2/3}$ -Proportionalität folgt, dass κ_{Gitter} bei Kristallen mit großen Atomabständen klein ist.

Eine bewährte Strategie zur Erhöhung von ZT ist das Modifizieren ohnehin aussichtsreicher Verbindungen, in die man durch die Synthese isostruktureller fester Lösungen Punktdefekte einführt. Feste Lösungen liefern eine Umgebung, in der die Atommasse über das Kristallgitter hinweg fluktuiert (Fehlordnung). Dadurch werden Phononen stark gestreut, was die Wärmeleitfähigkeit beträchtlich vermindert und einen größeren ZT-Wert ergibt. Ein hervorragendes Beispiel ist das System Bi_2Te_3 , in dem die festen Lösungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ der Stammverbindung überlegen sind. Der Vorteil beruht hauptsächlich auf einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit (1.5 gegenüber 2.4 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ in der Stammverbindung), die bei Raumtemperatur $\text{ZT} \approx 1$ ergibt (verglichen mit $\text{ZT} \approx 0.6$ für Bi_2Te_3).

Eine faszinierende Idee zur Maximierung von ZT ist das PGEC-Konzept („phonon glass electron crystal“) von Slack.^[19] Die Kristallstruktur eines PGEC-Materials enthält Käfige oder Tunnel, in denen sich große Atome befinden, die sich aber immer noch innerhalb des Käfigs bewegen können



Joseph Sootsman schloss sich nach dem BSc in Chemie (University of Michigan, 2004) der Gruppe von Prof. Mercouri Kanatzidis an der Michigan State University an, mit der er später an die Northwestern University wechselte. Nach seiner Promotion arbeitet er zurzeit als Materialwissenschaftler bei ZT Plus. Er interessiert sich vor allem für die Synthese und Charakterisierung nanostrukturierter und komplexer thermoelektrischer Kompositmaterialien.

(„Klappern“). Diese Situation bewirkt eine Phononenendämpfung und, in deren Folge, ein drastisches Absinken der Wärmeleitfähigkeit des Gitters. Im Rahmen des PGEC-Modells sind eine Wärmeleitfähigkeit wie bei einem Glas und das Vorliegen hochbeweglicher Ladungsträger grundsätzlich miteinander vereinbar. Stark erhöhte thermische Auslenkungsparameter sind ein Indiz dafür, dass das betreffende Atom im Gitter „klappert“.^[20,21] Allerdings ist eine solche Beobachtung noch kein hinreichender Beweis für PGEC. Das PGEC-Konzept hat zahlreiche neue Forschungen angeregt, die für einige Verbindungen, z.B. Clathrate, eine signifikante Erhöhung von ZT brachten (siehe Abschnitt 3.1.2).

Die Wärmeleitfähigkeit wird auch bei einer Vergrößerung der Zellparameter vermindert. Dabei verkürzt sich die mittlere Weglänge der die Wärme transportierenden Phononen infolge des langen und „umständlicheren“ Wegs durch die Elementarzelle. Diese Beobachtung wurde an ternären und quarternären Bismutalkogeniden gemacht, deren Strukturen riesige Elementarzellen aufweisen.

Andere erfolgreiche Strategien beruhen auf der Grenzflächenstreuung („boundary scattering“), die zu einer eindrucksvollen Verminderung der Gitterwärmeleitfähigkeit führen kann.^[22,23] In einem solchen Ansatz wurde ein Material zerrieben und anschließend durch Druck- oder Funkenplasma-Sintern zu einem Pellet verpresst. Man konnte für einige Fälle zeigen, dass die Auswirkung auf die Phononenstreuung größer war als auf die Elektronenstreuung. Bei einer anderen Methode wird ein Übergitter mit einer nanostrukturierten Phase innerhalb eines Matrixmaterials erzeugt. Schließlich ist es gelungen, durch die Nanostrukturierung von Bulkmaterialien die Wärmeleitfähigkeit wesentlich zu senken. Zum Beispiel wurde mit verschiedenen Synthesetechniken nanostrukturiertes PbTe hergestellt, dessen Wärmeleitfähigkeit außerordentlich reduziert war. In Abschnitt 3.3 werden Beispiele für diese Techniken behandelt.

2.2. Erhöhung des Leistungsfaktors

Noch ungenügend verstanden sind die Erhöhung der thermoelektrischen Kraft eines Materials ohne die gleichzeitige Verminderung seiner elektrischen Leitfähigkeit sowie die genaue Vorhersage von Materialien mit einem hohen Leistungsfaktor. Beim Dotieren ändern sich die thermoelektrische Kraft und die elektrische Leitfähigkeit im allgemeinen gegenläufig, sodass ein Mittelweg gefunden werden muss. Für Halbleiter existiert daher eine optimale Ladungsträgerkonzentration. Das ist das normale, mithilfe der Standardtheorie des Ladungstransports erklärbare Verhalten. Allerdings gibt es Fälle, bei denen die eine Größe beträchtlich ansteigt, während die andere konstant bleibt, und solche, bei denen beide Größen anwachsen. Effekte dieser Art traten auf bei dotiertem polykristallinem $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ infolge einer größeren Ladungsträgerdichte, Beweglichkeit und verbesserten Mikrostruktur,^[24] in $\text{ErAs}/\text{InGaAs}$ ^[25] durch Filterung von Elektronen,^[26] in nanostrukturiertem PbTe mit Pb und Sb ^[27] infolge eines modifizierten Beugungsmechanismus der Ladungsträger, in dünnen Filmen aus Na-dotiertem V_2O_5 infolge einer Verminderung der Aktivierungsenergie für das

„Hüpfen“ kleiner Polaronen,^[28] in einem Au-dotierten Ge-Sb-Film infolge größerer Korngrößen und Ladungsträgerkonzentration^[29] sowie in den Mischoxiden $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ und $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ durch Elektronen mit „Hüpf“-Leitfähigkeit und eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit.^[30] Die Resultate lassen auf wesentliche Fortschritte hoffen, sobald die Effekte besser verstanden werden und steuerbar sind.

Bulkmaterialien mit einem außerordentlich hohen PF im relevanten Temperaturbereich (300–1200 K) sind nicht zuletzt deshalb schwer zu fassen, weil eine genaue Kenntnis darüber fehlt, wie eine große elektrische Leitfähigkeit mit einer großen thermoelektrischen Kraft in derselben Verbindung vereinbar ist. Innerhalb der Theorie des Ladungstransports stehen Entwicklungen zum Umgehen der üblicherweise beobachteten Abhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit und thermoelektrischer Kraft noch am Anfang.

Die Hauptaufgabe ist derzeit die Erhöhung der Thermokraft eines Material ohne gleichzeitigen Verlust an elektrischer Leitfähigkeit. Zudem ist unklar, ob sich bereits bekannte Materialien hierfür eignen oder ob man völlig neue Systeme benötigt. Diese Frage hängt eng mit der elektronischen Struktur zusammen. Die wesentlichen physikalischen Parameter für den Leistungsfaktor lassen sich in zwei Formeln erfassen, aus denen sich eine Art allgemeiner Wegweiser ableiten lässt.

Die Boltzmann-Transporttheorie beschreibt den elektronischen und Wärmetransport in den meisten Festkörpern. Diese Theorie liefert ein allgemeines Verständnis der Thermokraft, das in der Mott-Gleichung [Gl. (4)] und der maximalen Gütezahl (Z_{\max}) [Gl. (5)]^[31] seinen Ausdruck findet.

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (4)$$

$$Z_{\max} \propto \gamma \frac{T^{3/2} \tau_z \sqrt{\frac{m_e m_v}{m_z}}}{\kappa_{\text{Gitter}}} e^{(r+1/2)} \quad (5)$$

$\sigma(E)$ ist die elektrische Leitfähigkeit, die als Funktion der Bandfüllung oder Fermi-Energie E_F definiert ist. Hängt die Elektronenstreuung nicht von der Energie ab, so ist $\sigma(E)$ einfach proportional zur Zustandsdichte (density of states, DOS) bei E . In Abbildung 1 werden zwei hypothetische Elektronen-DOS-Diagramme miteinander verglichen. Im einen Fall verändert sich die DOS in der Nähe von E_F stark und im anderen nicht. Für das in Abbildung 1a dargestellte System mit einer drastischen Änderung der DOS wird nach Gleichung (4) die größere thermoelektrische Kraft erwartet.

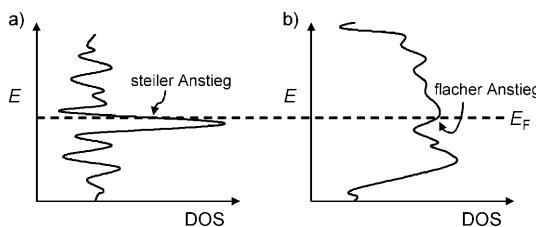


Abbildung 1. Hypothetische Zustandsdichte (DOS) mit (a) steilem und (b) flachem Anstieg ($d \ln \sigma(E) / dE$) nahe E_F .

Ein weiterer sehr nützlicher Ausdruck ist Gleichung (5), in der γ die Entartung der Extrema der Bänder, m_i die effektive Masse der Ladungsträger (Elektronen oder Defektelektronen) in der i -ten Richtung, τ_z die Relaxationszeit der sich in Transportrichtung (z) bewegenden Ladungsträger, r der Beugungsparameter und κ_{Gitter} der Gitterbeitrag der Wärmeleitfähigkeit sind.

Welche Schlussfolgerungen kann ein Syntheschemiker oder Materialienwissenschaftler aus diesen Gleichungen für den Entwurf oder die Verbesserung eines thermoelektrischen Materials nun ziehen? Allgemein beschreibt S in der Mott-Gleichung die Veränderung von $\sigma(E)$ oberhalb und unterhalb der Fermi-Fläche, namentlich durch die logarithmische Ableitung von σ nach E . Die Thermokraft eines Materials ist ein Maß für die Asymmetrie in der elektronischen Struktur und den Streuraten nahe des Fermi-Niveaus. Das Ziel sollte daher sein, innerhalb eines kleinen Energieintervalls (von wenigen kT) nahe E_F Komplexitäten für wenigstens eine dieser beiden Eigenschaften zu erzeugen. Die Mott-Gleichung trifft keine Aussage über die Größe der elektrischen Leitfähigkeit. Intuitiv würde man für Verbindungen mit komplexen Strukturen und Zusammensetzungen auch komplexe elektronische Strukturen erwarten. Anzunehmen ist weiterhin, dass Kompositmaterialien, insbesondere solche mit nanoskaligen Charakteristika, über komplexe elektronische Strukturen verfügen.

In Abbildung 2 sind die Bandstrukturen für zwei Halbleiter skizziert, von denen einer eine einfache und der andere eine komplexe elektronische Struktur hat. Bei der einfachen Bandstruktur (Abbildung 2a) gibt es im Valenz- und Leitungsband jeweils nur einen Extremwert, während bei der komplexen Struktur (Abbildung 2b) mehrere Extremwerte sowohl im Valenz- als auch im Leitungsband vorhanden sind. Man könnte nun annehmen, dass, unter der Voraussetzung ähnlicher Ladungsträgerkonzentrationen (p- oder n-Typ), die komplexe Struktur einen höheren Leistungsfaktor hätte als die einfache.

Der Zusammenhang für Z_{\max} in Gleichung (5) führt zu verschiedenen Schlussfolgerungen für Materialien. Die Zahl

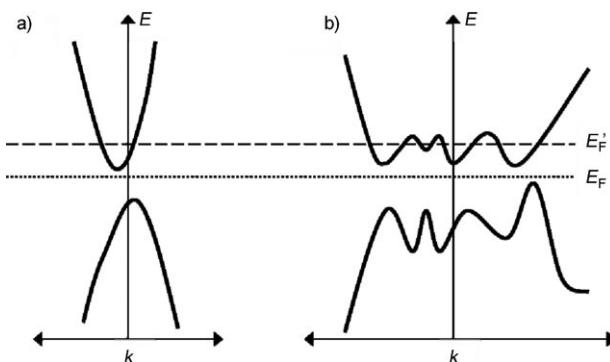


Abbildung 2. Hypothetische elektronische Bandstruktur mit a) einem einzigen Extremwert und b) mehreren Extremwerten in den Valenz- und Leitungsbändern. Bei einer n-Dotierung dieser Systeme (siehe E_F' -Niveau) liegen im System (b) mehr besetzte Extrema vor als im System (a). Da der Leistungsfaktor von der Zahl dieser besetzten Extrema abhängt, ist er für das System (b) größer.

an Minima im Leitungsband (relevant für n-Materialien) oder Maxima im Valenzband (relevant für p-Materialien), die Entartung der Extrema der Bänder (γ) also, sollte gemäß Gleichung (5) hoch sein. Dies erscheint nachvollziehbar, da jeder Extremwert eines mit Ladungsträgern besetzten Bands einen gewissen Anteil zur Thermokraft und elektrischen Leitfähigkeit (d.h. einen gewissen Leistungsfaktor) beiträgt.^[32] Sind in einer Bandstruktur viele dieser Minima vorhanden, so folgt ein größerer ZT-Wert, da sich der Gesamtleistungsfaktor des Materials durch Summierung der Beiträge aller Extremwerte ergibt.^[33,34] Es wird deshalb vorausgesetzt, dass es im System nur einen einzigen Ladungsträgertyp gibt (Elektronen oder Defektelektronen). Systeme mit gemischten Ladungsträgern haben niedrige Seebeck-Koeffizienten, weil sich die thermischen Ströme gegenseitig aufheben ($S = S_n + S_p$). Schließlich ist eine hohe Kristallsymmetrie (z.B. hexagonal, tetragonal oder kubisch) des betrachteten Materials die Voraussetzung für eine starke Entartung. Die eingehende Analyse der elektronischen Struktur eines Halbleiters (mithilfe von quantenmechanischen Rechnungen) kann über die Bandlücke, die Entartung der Extremwerte in Leitungs- und Valenzband (d.h. über γ) und sogar über Parameter der effektiven Masse Aufschluss geben.

Der Z_{\max} -Ausdruck in Gleichung (5) beinhaltet auch das Verhältnis zwischen den effektiven Massen und dem Ladungsträgerfluss. Erfolgt der Transport in z -Richtung, dann sollte nach dieser Gleichung eine kleine effektive Masse (m_z) in Kombination mit sehr großen Massen entlang der x - und y -Richtung (m_x und m_y) einen hohen ZT-Wert ergeben. Für ein großes Verhältnis $m_x m_y / m_z$ sollte die elektronische Struktur stark anisotrop sein, was wiederum eine stark anisotrope Kristallstruktur voraussetzt. Dieser scheinbare Widerspruch zu der zuvor gemachten Annahme über die Vorteile hoher Kristallsymmetrien verdeutlicht ein Problem dieser Forschung. Es existieren verschiedene Lösungswege, weil sowohl isotrope als auch anisotrope Materialien interessant sein können. Deshalb müssen verschiedene, und möglicherweise recht unterschiedliche, Strategien verfolgt werden, um Systeme mit einem hohen ZT-Wert zu finden.

Aus dieser Diskussion folgt, dass die Größe der Bandlücke, die Form und die Breite der Bänder am Fermi-Niveau (E_F), die effektiven Massen der Ladungsträger und deren Beweglichkeit die wesentlichen Parameter bei der Auswahl oder beim Entwurf von Materialien sind. Die Bandlücke ist von Bedeutung, weil die Temperatur, bei der ZT maximal wird, allgemein mit der Größe der Bandlücke zunimmt. Für eine gegebene Bandlücke E_g gibt es eine Temperatur, bei der infolge thermischer Anregung Ladungsträger mit entgegengesetzten Vorzeichen entstehen, was die Thermokraft vermindert. Es wurde gezeigt, dass Halbleiter mit einer Bandlücke von etwa $10 k_B T$ diese Bedingung am besten erfüllen.^[35] Für Kühlwendungen eignen sich deshalb Materialien mit kleiner Bandlücke am besten, während die Energieerzeugung bei hohen Temperaturen eine große Bandlücke erfordert. Qualitativ gilt: Je größer E_g ist, desto höher liegt die Temperatur, bei der ZT maximal wird, bevor sein Wert abfällt.

Die mit den Gleichungen (4) und (5) verbundene Transporttheorie wurde für homogene einphasige Systeme entwickelt, gilt aber wahrscheinlich ebenso für Nanokomposite. An

einer entsprechenden Theorie für inhomogene Materialien wird noch gearbeitet. Die neuen Nanokomposite halten zusätzliche physikalische Effekte bereit, mit denen die genannten Probleme überwunden werden könnten. In Abschnitt 3.3 werden einige inhomogene Systeme beschrieben, die bemerkenswerte ZT-Werte ergaben.

3. Materialforschung und Festkörperchemie

Übersichten zu zahlreichen thermoelektrischen Materialsystemen liegen bereits vor.^[3,36-39] Unser Ziel ist daher eine Zusammenfassung der jüngsten Fortschritte auf dem Gebiet thermoelektrischer Materialien. Eingangs werden einphasige Bulkmaterialien insbesondere im Hinblick auf ihre Kristallstruktur, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Optimierung ihrer thermoelektrischen Leistung diskutiert. Diese Systeme werden der Reihe nach entsprechend ihrer Materialklasse abgehandelt. Anschließend werden nanostrukturierte Kompositmaterialien untersucht. Neben Möglichkeiten zur Verbesserung der Leistungsparameter solcher nanostrukturierter Materialien wird der Kenntnisstand zu der betreffenden Materialklasse erörtert.

3.1. Einphasige Materialien

3.1.1. Skutterudite

Die Skutterudite bilden eine vielversprechende Verbindungsklasse, die bereits eingehend untersucht worden ist. Sie kristallisieren im CoAs_3 -Strukturtyp in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}$, und ihre Struktur besteht aus acht eckenverknüpften XY_6 -Oktaedern ($X = \text{Co, Rh, Ir}$; $Y = \text{P, As, Sb}$). Der CoAs_3 -Strukturtyp ist eigentlich eine stark verzerrte Version des AB_3 -Perowskit-Strukturtyps. Die Abbildungen 3a und 3b zeigen, dass die verbundenen Oktaeder einen Hohlraum in der Mitte eines $(XY_6)_8$ -Clusters bilden, der dem Zentrum der Elementarzelle entspricht. Dieser Hohlraum kann große Metallatome aufnehmen, sodass man gefüllte Skutterudite erhält. Ein Strukturmerkmal sind quadratische Anionen aus Pnictogenatomen (z.B. $[\text{P}_4]^{4-}$, $[\text{As}_4]^{4-}$), die die

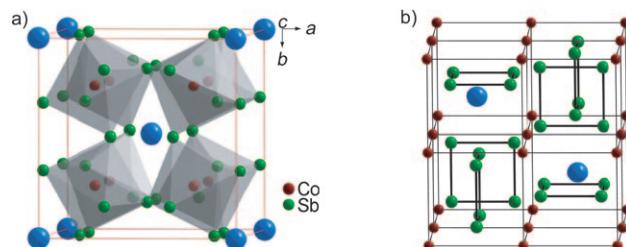


Abbildung 3. Zwei Modellstrukturen von Skutterudit, CoSb_3 . Die Hohlräume sind zur Veranschaulichung durch blaue Kugeln gekennzeichnet. a) Die Elementarzelle der Skutterudit-Struktur. Das Übergangsmetall (Co) sitzt im Zentrum eines von den Pnictogenatomen (Sb) gebildeten Oktaeders. b) Ein um $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ gegen die Elementarzelle verschobenes Modell, in dem die Co-Atome lediglich zur Veranschaulichung miteinander verbunden wurden. Chemische Bindungen liegen nur in den Sb-Quadranten vor.

Übergangsmetallionen der kubischen Struktur miteinander verbinden. Die Zusammensetzung kann deshalb als $\square_2X_8Y_{24}$ (Abbildung 3a) oder $\square_2X_2[Y_4]_6$ (Abbildung 3b) geschrieben werden. Grundlegende Arbeiten über die Synthese gefüllter Skutterudite stammen von Jeitschko und Mitarbeitern.^[40–43]

Ein Motiv für die Beschäftigung mit diesem System war die mit einem einfachen Halbleitertransportmodell^[44] getroffene Vorhersage von ZT-Werten in der Nähe von 1.4 bei 1000 K, verglichen mit 0.3 bei 300 K. Der ursprüngliche thermoelektrische Skutterudit CoSb_3 hat zwar einen sehr hohen PF-Wert, aber die Wärmeleitfähigkeit des Gitters (ca. $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur) ist für ein gutes thermoelektrisches Material zu groß. Das Auffüllen der Hohlräume der Struktur mit Lanthanoiden, Actinoiden, Erdalkali- und Alkalielementen, Thallium oder Gruppe-IV-Elementen erwies sich als ein erfolgreicher chemischer Ansatz zur Materialoptimierung.^[45–47] Die größten Hohlräume treten in Antimoniden mit Skutterudit-Struktur auf, was diese für thermoelektrische Anwendungen besonders interessant macht.

Die Atome im Hohlraum können als Elektronendonoren oder -akzeptoren wirken, sodass durch teilweises Auffüllen der Hohlräume eine optimale Elektronenkonzentration geschaffen werden kann. Diese Atome können auch als Zentren für eine starke Phononenstreuung wirken und dadurch die Wärmeleitfähigkeit des Gitters stark herabsetzen. Der „Klapper“-Effekt kann die thermoelektrischen Eigenschaften von Skutteruditen verbessern.^[45,47] Je kleiner und schwerer das Ion im Hohlraum, desto höher die Fehlordnung und, infolgedessen, die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Gitters. Die durch die Atome in den Hohlräumen bewirkte Abnahme der Wärmeleitfähigkeit beruht zwar auf einem „Klappern“ gemäß des PGEC-Konzepts, aber eine durch „Klappern“ hervorgerufene Phononenstreuung in gefüllten Skutteruditen ist noch nicht bewiesen. Über diesen Aspekt, der zurzeit debattiert wird, hinaus es gibt noch weitere Einflussgrößen, etwa die Gitterfehlordnung oder Punktdefekte, die von „Klapper“-Effekten nicht getrennt betrachtet werden können. Sales et al.,^[44,46,48] Nolas et al.^[49] und Tang et al.^[50] berichteten über hohe ZT-Werte bei hohen Temperaturen für $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$, $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$, und zwar sowohl für Proben des p- als auch des n-Typs (Abbildung 4).

Kleine La- oder Ce-Konzentrationen in den Hohlräumen von CoSb_3 ^[51] ergaben interesseranterweise eine deutliche Abnahme der Wärmeleitfähigkeit, und in einigen Fällen wurden große Leistungsfaktoren festgestellt.^[49,52] Ein Beispiel ($\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{ZT} \approx 1$ bei 600 K)^[10,49] in Abbildung 4 zeigt, dass eine teilweise Füllung höhere ZT-Werte ergeben kann als eine vollständige Füllung. Jüngst wurde über erhöhte ZT-Werte für teilgefüllte Skutterudite mit geringer Ni-Dotierung für Co berichtet: $\text{Ba}_{0.30}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$ ($\text{ZT} \approx 1.25$ bei 900 K)^[53] und $\text{Ca}_{0.18}\text{Ni}_{0.03}\text{Co}_{3.97}\text{Sb}_{12.4}$ ($\text{ZT} \approx 1$ bei 800 K)^[54], verglichen mit $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ^[55] ($\text{ZT} \approx 0.8$ bei 800 K) und $\text{Ca}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ^[47,56] ($\text{ZT} \approx 0.45$ bei 800 K).

Die Forschung an Skutteruditen hat das Verständnis über thermische Transportprozesse und über die Mechanismen der Phononenstreuung erweitert und zur Suche nach weiteren Materialien mit ähnlichen Eigenschaften angeregt. Zwar ist

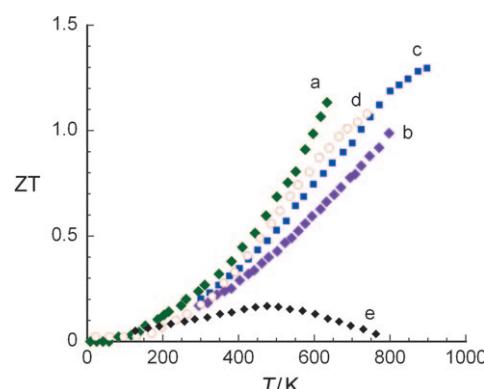


Abbildung 4. Die Gütezahl ZT von Skutteruditen als thermoelektrische Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen: a) $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, b) $\text{Ca}_{0.18}\text{Ni}_{0.03}\text{Co}_{3.97}\text{Sb}_{12.4}$, c) $\text{Ba}_{0.30}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$ und d) $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$. Zum Vergleich wird ZT für e) $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ gezeigt.

noch ungeklärt, ob die einzelnen teilgefüllten Skutterudit-Derivate tatsächlich PGEC-Materialien sind, aber durch Anwendung des Konzepts der „klappernden“ Atome von Slack und Tsoukalas^[57] auf Skutterudite wurden Thermoelektrika mit $\text{ZT} > 1$ erzeugt.

3.1.2. Clathrate

Clathrate sind Verbindungen mit geringer Wärmeleitfähigkeit, in deren offenen Gerüsten tetraedrisch koordiniertes Al, Ga, Si, Ge oder Sn vorliegt. Die Gerüste enthalten Käfige, die große elektropositive Atome aufnehmen können. Es existieren zwei, als Typ I und Typ II bezeichnete Hauptarten, von denen die zuerst genannte häufiger vorkommt. Die Typ-I-Struktur hat die allgemeine Formel $\text{X}_2\text{Y}_6\text{E}_{46}$ (Abbildung 5a, $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ zum Beispiel), wobei X und Y Gastatome sind, die sich in zwei verschiedenen Polyederkäfigen, E_{20} und E_{24} , befinden (wobei E die tetraedrisch koordinierten Gerüstatome repräsentiert). Die Typ-II-Struktur besteht aus E_{20} - und E_{28} -Käfigen. Es wird angenommen, dass die Gastatome in diesen Käfigen „klappern“ und Gitterphononen streuen, wodurch die Wärmeleitfähigkeit des Gitters gesenkt wird.^[58] Es wurde beobachtet, dass nicht nur die „klappernden“ Atome wichtig sind, sondern dass auch das offene Gerüst zur geringen

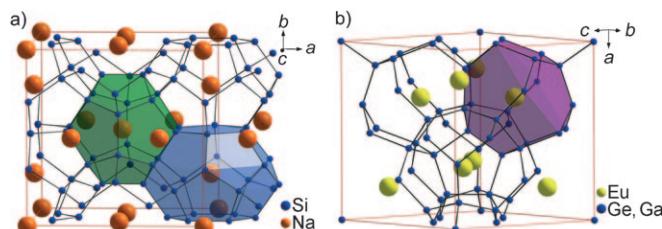


Abbildung 5. a) Kristallstruktur des Typ-I-Clathrats $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$: Gerüst aus Si-Atomen (blau) und zwei unterschiedlichen Käfigen mit Na-Gastatomen, dem Tetraakaidekaederkäfig ($[5^{12}6^2]$, blau) und Pentagondodekaederkäfig ($[5^{12}]$, grün). b) Kristallstruktur des Typ-VIII-Clathrats $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Das Gerüst ($[3^34^35^9]$) besteht aus Ge- und Ga-Atomen (violett). ($[A^x]$: A = Zahl der Ecken, x = Zahl der Flächen).

Wärmeleitfähigkeit beiträgt.^[59] Eine aktuelle Übersicht^[60] zu dieser Verbindungsklasse umfasst eine tiefgründige Diskussion von Synthese und Eigenschaften.

Die Forschungsaktivitäten in dieser relativ großen Materialklasse haben in den letzten zehn Jahren zugenommen. Aus Dichtefunktionalrechnungen zur elektronischen Bandstruktur von Typ-I-Clathraten^[61] schloss man, dass optimierte Zusammensetzungen von $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ^[62] und $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$ ZT-Werte von 0.5 bei Raumtemperatur und von 1.7 bei 800 K erreichen können. Messungen des Seebeck-Koeffizienten und des spezifischen elektrischen Widerstands polykristalliner Proben^[63] von $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$, $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ und $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ oberhalb Raumtemperatur in Kombination mit Schätzwerten für die Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen auf der Grundlage publizierter Resultate ergaben für $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ und $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ ZT-Werte von 0.7 bei 700 K bzw. 0.87 bei 870 K.

Vielversprechende neue Ergebnisse gibt es bei der Optimierung der TE-Eigenschaften von Typ-I-Clathraten oberhalb Raumtemperatur. Ein mit dem Czochralski-Verfahren gezüchterter kristalliner $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ -Stab hatte bei 300 bis 900 K einen Seebeck-Koeffizient von -45 bis $-150 \mu\text{VK}^{-1}$ und eine elektrische Leitfähigkeit von 1500 bis 600 Scm^{-1} . Die Wärmeleitfähigkeit dieser Probe nahm von $1.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 300 K auf $1.25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 900 K ab, und bei 900 K wurde ein ZT-Wert von 1.35 erreicht, ohne dass ein Maximum durchlaufen worden wäre^[64] (Abbildung 6 und 7). Eine Wiederholung des Experiments ergab mit $\text{ZT} \approx 0.9$ bei 1000 K ein Maximum.^[65] Somit ist das im Czochralski-Verfahren hergestellte $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ein vielversprechender Kandidat für thermoelektrische Hochtemperaturanwendungen. Die hohen Kosten der Elemente Ga und Ge stehen der kommerziellen Anwendung dieses Materials allerdings entgegen.

Die Clathratstruktur vom Typ III, $\text{X}_{24}\text{E}_{100}$, enthält drei Arten von Käfigen: E_{20} -Pentagondodekaeder, offene Dodekaeder und verzerrte Würfel. Das optimierte n-Clathrat $\text{Ba}_{24}\text{Ga}_x\text{Ge}_{100-x}$ ($x=15$) erreichte $\text{ZT}=1.25$ bei 670°C mit einem Leistungsfaktor von $1.15 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ und einer temperaturunabhängigen Wärmeleitfähigkeit von ca. $0.85 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.^[66]

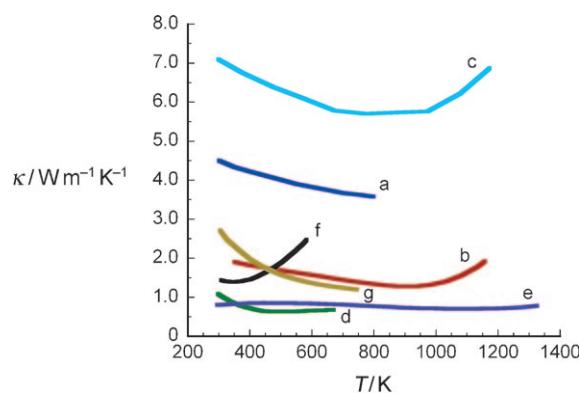


Abbildung 6. Vergleich thermischer Gesamtleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur für a) $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{1,2}$, b) $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, c) $\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,975}\text{Sb}_{0,025}$, d) $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, e) $\text{Yb}_{11}\text{MnSb}_{11}$, f) Bi_2Te_3 und g) PbTe .

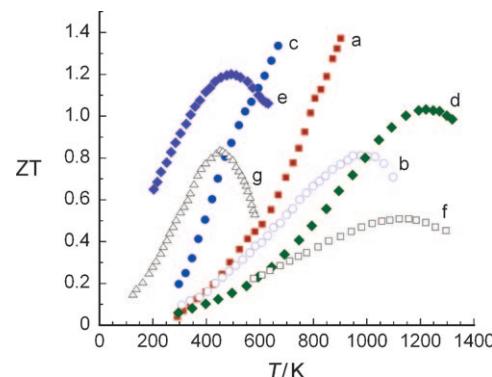


Abbildung 7. Die Gütezahl ZT in Abhängigkeit von der Temperatur für a) $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, b) $\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,975}\text{Sb}_{0,025}$, c) $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, d) $\text{Yb}_{11}\text{MnSb}_{11}$, e) TAGS, f) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ und g) PbTe .

In künftige Studien sollten noch weitere Strukturtypen einbezogen werden, zum Beispiel Typ-VIII-Clathrate wie $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (Abbildung 5 b). Bei $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ mit einer Typ-I-Struktur war $\text{ZT} \approx 0.4$ bei 400 K sowohl mit n- als auch im p-Dotierung.^[67] Das Typ-VIII-Analogon von $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ hatte mit n-Dotierung $\text{ZT} \approx 0.3$ bei 400 K.^[68] Theoretisch wurde für diesen Typ VIII im Fall einer optimalen p-Dotierung bei dieser Temperatur $\text{ZT} \approx 1.2$ vorhergesagt.^[69]

3.1.3. Intermetallische Halb-Heusler-Verbindungen

Eine weitere, als potenzielle TE-Materialien für Hochtemperaturanwendungen interessante Verbindungsklasse sind die intermetallischen Halb-Heusler(HH)-Verbindungen der Formel MNiSn ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$). HH-Phasen haben die MgAgAs-Kristallstruktur^[70] mit drei gefüllten, sich gegenseitig durchdringenden fcc-Untergittern sowie einem leeren Untergitter. Ihre allgemeine Formel ist XYZ, wobei X und Y Übergangsmetalle sind und Z ein Hauptgruppenelement ist.^[71] Sie können relativ einfach synthetisiert werden. Weitere Vorteile dieser Verbindungen sind ihr niedriger Schmelzpunkt zwischen 1100 und 1300°C sowie ihre chemische Stabilität und vernachlässigbare Sublimation bei 1000°C. Abbildung 8 zeigt die Elementarzelle von TiNiSn , in der Ti und Sn in einem NaCl-Gitter sowie Ni in einem fcc-Untergitter angeordnet sind. Die intermetallischen Heusler-Verbindungen

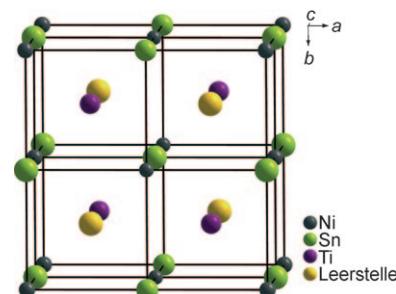


Abbildung 8. Kristallstruktur der Halb-Heusler-Legierung TiNiSn mit kubischer Elementarzelle ($a=5.9210 \text{ \AA}$). Um die Lage der Hohlräume zu veranschaulichen, wurde die Hälften der Oktanten mit gelben Kugeln gefüllt.

gen mit vollständigen Untergittern (Voll-Heusler-Legierungen) sind Metalle. Demgegenüber führen die leeren Ni-Plätze in HH-Verbindungen zu schmalen Bändern, die in der Hybridisierung der d-Orbitale und in einem beträchtlichen Halbleitercharakter resultieren.^[71–74] Aus den schmalen Bändern folgen eine große effektive Masse und eine große Thermokraft.^[75]

Die drei besetzten Untergitter lassen sich unabhängig voneinander chemisch manipulieren, um die TE-Eigenschaften der Verbindungen zu optimieren. Zum Beispiel liefert das Dotieren des Sn-Platzes die Ladungsträger, während das Dotieren der Ti- und Ni-Plätze eine Fehlordnung (Fluktuation von Masse) verursacht, die zur Abnahme der Wärmeleitfähigkeit führen kann. Die attraktivsten Eigenschaften der HH-Legierungen als potenzielle TE-Materialien sind der große Seebeck-Koeffizient um $100 \mu\text{V K}^{-1}$ bei Raumtemperatur und die hohe elektrische Leitfähigkeit (ca. 1000 – 10000 S cm^{-1}).^[75–79]

Unterschiedliche HH-Legierungen^[75–78, 80, 81] wurden im Hinblick auf verbesserte TE-Eigenschaften untersucht; der am intensivsten erforschte Vertreter ist ZnNiSn. Sb-dotierte TiNiSn-Legierungen haben Leistungsfaktoren bis $70 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ bei 650 K .^[77] Trotz des hohen Leistungsfaktors ist die Wärmeleitfähigkeit mit ungefähr $10 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ zu hoch, sodass sich lediglich ein ZT-Wert von 0.45 bei 650 K ergab.

Ein bemerkenswerter Fortschritt auf $\text{ZT} \approx 0.7$ bei 800 K wurde mit dem n-Material $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ erzielt.^[81] Sakurada und Shutoh berichteten für das n-Material $(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ über einen ZT-Wert nahe 1.4 bei 700 K .^[80] Versuche, dieses Ergebnis zu reproduzieren, misslangen, aber der Bericht lenkte die Aufmerksamkeit auf HH-Verbindungen als vielversprechende TE-Materialien. Jüngst wurde die thermoelektrische Leistung von ungefähr $30 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ in HH-Verbindungen, die der 18-Elektronen-Regel gehorchen, durch die Berechnung ihrer elektronischen Struktur sowie durch Ab-intio-Rechnungen theoretisch untersucht.^[82] Die Ergebnisse wurden in dem Sinne interpretiert, dass verschiedene HH-Verbindungen auf der Basis von Co, Rh und Fe aussichtsreiche p-Materialien sein könnten, während LaPdBi und andere Verbindungen als n-Materialien mit einem hohen Leistungsfaktor interessant sein könnten.

Eine stärkere Fehlordnung auf den Übergangsmetallplätzen in HH-Legierungen mit unterschiedlichen Elementen setzt die Wärmeleitfähigkeit des Gitters infolge induzierter Fluktuation von Masse und Spannungsfeldern herab.^[81, 83] Die Wärmeleitfähigkeit ($\kappa \approx 7.1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) bei Raumtemperatur vermindert sich für $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.975}\text{Sb}_{0.025}$ (Abbildung 6c) gegenüber ZrNiSn , wo sie $11.14 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ beträgt. Wurde auf dem M-Platz außerdem Ti eingeführt (in $\text{Hf}_{0.60}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.15}\text{NiSn}_{0.975}\text{Sb}_{0.025}$), so war eine weitere Abnahme auf $6.4 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ die Folge. Die teilweise Substitution von Ni gegen Pd (in $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Sn}_{0.975}\text{Sb}_{0.025}$) ergab $6.1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$.^[84] Allerdings erhöht sich bei Temperaturen oberhalb 1000 K die Wärmeleitfähigkeit wegen der einsetzenden Ionenwärmeleitung innerhalb der offenen Kristallstruktur.

Ebenso wird der ZT-Wert von HH-Legierungen der Zusammensetzung MNiSn durch die Dotierung eines Sn-Platzes

mit Sb erhöht. Zum Beispiel erreicht $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.975}\text{Sb}_{0.025}$ ZT-Werte von 0.81 bei 1025 K und 0.78 bei 1070 K (Abbildung 7b). Durch den höheren Sb-Anteil verlagert sich das Maximum des Seebeck-Koeffizienten zu einer höheren Temperatur, und dies hat einen höheren Leistungsfaktor zur Folge. Zu den Vertretern der HH-Familie mit Halbleitereigenschaften zählen die weniger gut untersuchten (RE)MSb-Verbindungen^[79, 85] (M=Übergangsmetall; RE=Seltenerdmetall), die zunehmend Interesse finden.

3.1.4. $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$

$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ist eine vielversprechende p-Verbindung bei mittleren Temperaturen mit außerordentlich niedriger Wärmeleitfähigkeit.^[86] Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ist in Abbildung 9 gezeigt. Sie hat einen unabhängigen Zn-Platz

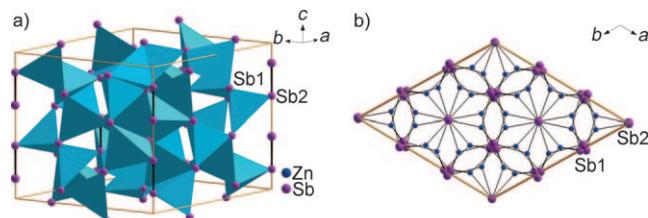


Abbildung 9. Kristallstruktur von $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, bestehend aus a) dreidimensional eckenverknüpften $[\text{ZnSb}_4]$ -Tetraedern und b) Sb_2 -Dimeren in oktaedrischen Lücken innerhalb verzerrt-hexagonaler Sb_1 -Kanäle (Blickrichtung entlang der c -Achse).

und zwei unabhängige Sb-Plätze (Sb1 und Sb2 als Sb^{3-} und Sb_2^{4-} -Dimere). Ein Platz mit fehlgeordnetem Zn löste eine Diskussion über die tatsächliche stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung aus. Neueste Strukturbestimmungen anhand von Einkristallröntgenstrukturanalysen und Synchrotronpulverdaten zeigten neben dem nur zu 90% besetzten Zn-Platz drei verschiedene Zwischengitterplätze, und die Zusammensetzung wurde schließlich als $\text{Zn}_{12.8}\text{Sb}_{10}$ verfeinert.^[87, 88] Berechnungen der Elektronenstruktur und des Elektronentransports in dieser Kristallstruktur ergaben, dass die Verbindung ein p-Halbleiter sein sollte,^[88] was auch experimentell bestätigt wurde. Diesen Rechnungen zufolge spielen die Zn-Atome auf den Zwischengitterplätzen eine Doppelrolle als Elektronendonoren sowie für die Verstärkung der Thermokraft.

Als höchster ZT-Wert für $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ wurde 1.3 bei 670 K angegeben^[89] (Abbildung 7c). Allerdings ist die Zersetzung von $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ in ZnSb und Zn unterhalb der Schmelztemperatur von 841 K ein entscheidender Nachteil. Für ein Material mit hohem ZT-Wert ist der Leistungsfaktor von $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ nur bescheiden ($13 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 400°C),^[89] was auch ein Vergleich mit Halb-Heusler-Legierungen zeigt ($70 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ nahe 400°C).^[77] Deshalb hängt der hohe ZT-Wert von $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ anscheinend mit seinem „Phononenglas“-Verhalten zusammen, das die ungewöhnlich niedrige Wärmeleitfähigkeit von etwa $0.9 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur bewirkt^[87] (Abbildung 6d). Die Ursache für die glasähnliche Dämpfung von Phononen, welche die Wärmeleitfähigkeit des

Gitters unterdrückt, sind wohl die erwähnten Zwischengitteratome.

Beim Dotieren von $\beta\text{-Zn}_3\text{Sb}_3$ sinkt die thermische Leitfähigkeit weiter,^[87,90] die Dotierkonzentrationen sind allerdings begrenzt. Selbst im Fall der isostrukturellen Verbindung Cd_4Sb_3 bildet sich bei 400 °C mit weniger als 6 Mol-% Cd_4Sb_3 die feste Lösung $(\text{Zn},\text{Cd})_4\text{Sb}_3$.^[91] Mit den dotierten Proben konnte der ZT-Wert von 1.3 bei 670 K nicht deutlich verbessert werden.

3.1.5. Die Zintl-Phase $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ wird nunmehr als ein chancenreiches intermetallisches TE-Material für sehr hohe Temperaturen angesehen. In Zintl-Verbindungen wie dieser, mit der Zusammensetzung $\text{A}_{14}\text{MPn}_{11}$, ist A ein Erdalkali- oder Seltenerdmetall, M ein Übergangs- oder Hauptgruppenmetall und Pn ein Pnicogen. Viele Vertreter dieser Klasse wurden eingehend auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht.^[92] Das Yb-Analogon scheint ein ausgezeichnetes p-TE-Material zu sein. Abbildung 10 zeigt die komplexe kubische $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ -

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ bei hohen Temperaturen (975–1275 K) ist nahezu doppelt so groß wie für ein p-Material auf der Basis von SiGe (Maximum: $\text{ZT} \approx 0.6$ bei 873 K).^[94,95] Das einzige andere Material mit einem nennenswerten ZT-Wert bei 1200 K ist eine in Radioisotopen-Thermogeneratoren (RTG) für die Weltraumforschung verwendete Si-Ge-Legierung. Es scheint möglich, diese Si-Ge-Legierungen vom p-Typ bei künftigen Missionen durch $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ und seine Legierungen zu ersetzen.

Um die thermoelektrische Leistung zu optimieren, wurde in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ eine Vielzahl von Substitutionen mit anderen Erdalkali- und Seltenerdmetallen sowie mit Übergangs- und Hauptgruppenmetallen probiert.^[96,97] Studien zur Druckabhängigkeit des Ladungstransports in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ zeigten, dass bei Druckerhöhung die Leitfähigkeit ab- und die Thermokraft zunahm.^[98] So änderten sich die Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient bei einkristallinen Proben von 689 Scm^{-1} und $47 \mu\text{VK}^{-1}$ bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck auf 645 Scm^{-1} und $55 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 2.3 GPa.

3.1.6. Metalloxide

Auf dem Gebiet der Thermoelektrika stellen Metalloxide eine faszinierende Ergänzung dar. Viele Metalloxide wurden auf einen möglichen hohen Leistungsfaktor hin geprüft, doch die Ergebnisse waren unbefriedigend. Ternäre und quaternäre Cobalte haben wegen ihrer hohen Thermokraft und ihres hohen Leistungsfaktors in Kombination mit einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit viel Aufmerksamkeit erfahren.

Oxide sind für die thermoelektrische Stromerzeugung bei hohen Temperaturen deshalb so interessant, weil sie als thermisch und chemisch stabil an Luft betrachtet werden. Die meisten Oxide sind schlechte Leiter mit niedrigen Beweglichkeiten der Ladungsträger. Ihre Thermokraft und metallähnliche Leitfähigkeit stellen die NaCo_2O_4 -Schichtstruktur hingegen auf eine Stufe mit anderen interessanten Kandidaten in diesem Aufsatz.^[99] Die mögliche Ursache für die ungewöhnlich große Thermokraft von NaCo_2O_4 ist die hohe Entropie ($k_B \ln 6$), die etwa einem Wert von $150 \mu\text{VK}^{-1}$ an der Hochtemperaturgrenze entspricht, aufgrund des Low-spin-Zustands von Co^{4+} .^[100,101] Die Thermokraft und Leitfähigkeit von NaCo_2O_4 -Einkristallen erreichen $100 \mu\text{VK}^{-1}$ bzw. 5000 Scm^{-1} bei 300 K, und der Leistungsfaktor beträgt demzufolge $50 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Für eine polykristalline Probe wurde $\text{ZT} \approx 0.8$ bei 1000 K^[102,103] und für einen Einkristall^[104] $\text{ZT} > 1$ bei 800 K angegeben.

Die Struktur von NaCo_2O_4 ist in Abbildung 11 dargestellt. Die CoO_2 -Schicht des CdI_2 -Typs wird aus kantenverknüpften verzerrten Oktaedern gebildet, und die zufällig verteilten Na^+ -Ionen besetzen 50 % der Plätze zwischen diesen Schichten. Die $[\text{CoO}_2]^{0.5-}$ -Schichten stellen stark korrelierte Elektronensysteme dar, die den Elektronentransport bewirken, während die dazwischen eingelagerten Na^+ -Ionen Bereiche der Phononenstreuung bilden, die zu der niedrigen Wärmeleitfähigkeit führen (um $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur).^[105,106]

Verschiedene Derivate wie Bi-dotiertes $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{ZT} > 1$ bei 1000 K),^[107] $(\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$,^[108-110] $\text{TiSr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$,^[111] und $(\text{Hg},\text{Pb})\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ^[112] zeigten eine gute thermoelektrische p-

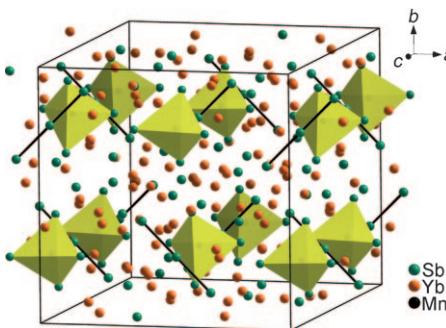


Abbildung 10. Kubische Kristallstruktur von $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, bestehend aus einer tetraedrischen $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ -Einheit, einem $[\text{Sb}_3]^{7-}$ -Ion, vier Sb^{3-} -Ionen (zwischen den $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ - und $[\text{Sb}_3]^{7-}$ -Einheiten) und 14 Yb^{2+} je Formeleinheit.

Struktur von $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Diese besteht aus einem $[\text{AlSb}_4]^{9-}$ -Tetraeder, einem $[\text{Sb}_3]^{7-}$ -Ion, vier Sb^{3-} -Ionen, die zwischen den $[\text{AlSb}_4]^{9-}$ - und $[\text{Sb}_3]^{7-}$ -Einheiten angeordnet sind, sowie 14 Ca^{2+} -Ionen je Formeleinheit. $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ wird auf der Grundlage des klassischen Zintl-Konzepts als elektronenpräziser Halbleiter aufgefasst, wenn die stark elektropositiven Yb-Atome Elektronen an Sb-Atome abgeben. Tatsächlich zeigt das Material abhängig von der Temperatur ein schwach metallisches oder halbmetallisches Verhalten.

Druckgesinterte $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ -Pellets hatten bei 1200 K eine elektrische Leitfähigkeit von 185 Scm^{-1} und einen Seebeck-Koeffizienten von $180 \mu\text{VK}^{-1}$. Trotz des geringen Leistungsfaktors von ca. $6 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ergibt die recht geringe Wärmeleitfähigkeit dieses Materials zwischen 200–1275 K ($0.7\text{--}0.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) einen bemerkenswerten ZT-Wert von ungefähr 1.0 bei 1200 K^[93] (Abbildung 6e und 7d). Zugeschrieben wird die niedrige Wärmeleitfähigkeit in erster Linie der großen Gitterkonstante, der komplexen Struktur und dem ionischen Charakter der Bindung. Der ZT-Wert von

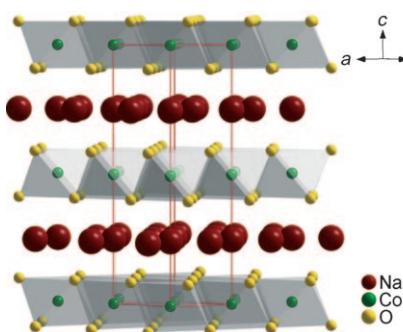


Abbildung 11. Kristallstruktur von NaCo_2O_4 , bestehend aus anionischen $[\text{CoO}_2]^{2-}$ -Schichten und Na^+ -Ionen, die die Hälfte der verfügbaren Plätze zwischen den Schichten besetzen. Die $[\text{CoO}_2]^{2-}$ -Schichten enthalten oktaedrisch koordinierte Co-Ionen und entsprechen dem CdI_2 -Strukturtyp.

Leistung. Das gemeinsame Strukturmerkmal der genannten Materialien ist die CoO_2 -Schicht, die für eine gute thermoelektrische Leistung entscheidend zu sein scheint. Die Transporteigenschaften dieser Oxide sollen sich mit einem Blockschichtkonzept erklären lassen, das oft auf Hochtemperatur-Supraleiter angewendet wird. Die besten für p-Oxide erhaltenen ZT-Werte sind Abbildung 12 zu entnehmen.^[113]

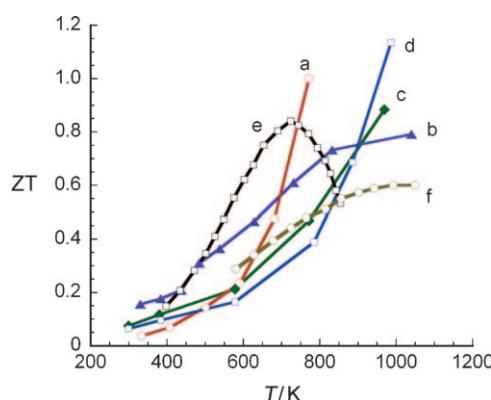


Abbildung 12. Die Gütezahl ZT erfolgversprechender Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur: a) Na_2CoO_4 (Kristall), b) Na_2CoO_4 (Keramik), c) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Kristall) und d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ (Kristall) im Vergleich mit den üblichen Materialien e) PbTe und f) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Noch sind keine einschlägigen Oxide mit guten thermoelektrischen n-Eigenschaften entdeckt worden. Das bis jetzt beste n-Oxid ist stark mit Nb oder La dotiertes SrTiO_3 mit $\text{ZT} \approx 0.37$ bzw. 0.26 bei 1000 K.^[114] Solche Materialien haben zwar hohe Leistungsfaktoren nahe $20 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$, aber auch eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von $10 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 300 K. Ein ähnlicher ZT-Wert wurde für Al-dotiertes ZnO ($\text{Al}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{O}$) festgestellt ($\text{ZT} \approx 0.3$ bei 1000 K).^[115,116] Dieses Material zeigt metallisches n-Verhalten sowie zwischen Raumtemperatur und 1000 K Leistungsfaktoren von ungefähr $8\text{--}15 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ und eine hohe Wärmeleitfähigkeit von $40\text{--}5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Es wurde auch über eine andere Form von Al-dotiertem ZnO mit einem ZT-Wert von 0.4 bei 500°C berichtet. Erreicht wurde diese Verbesserung durch die An-

wendung eines hohlraumbildenden Templa („void-forming agent“, VFA), z. B. Kohlenstoffnanopartikel oder ein organisches Polymer.^[117] Bei einer Ca-dotierten n-Kompositphase von $(\text{ZnO})_3(\text{In}_2\text{O}_3)$, die mit der RTGG-Methode („reactive templated grain growth“) hergestellt worden war, betrug $\text{ZT} \approx 0.31$ bei 1053 K.^[118]

Ernsthafte Hindernisse für die Konstruktion von Modulen mit Oxidmaterialien sind derzeit noch der hohe Widerstand an der Kontaktstelle von Oxid und Metallelektrode sowie die sehr unterschiedlichen thermischen Ausdehnungseigenschaften dieser beiden Komponenten, die zur Rissbildung oder zum Abblättern während des Betriebs führen.^[119]

3.1.7. FeSb_2

Von Interesse ist FeSb_2 wegen seines unerreicht hohen Seebeck-Koeffizienten ($-45000 \mu\text{V K}^{-1}$) bei niedrigen Temperaturen um 10 K und dem höchsten je festgestellten Leistungsfaktor (ca. $2300 \mu\text{W cm K}^{-2}$) – 65mal so groß wie der Wert für Bi_2Te_3 . FeSb_2 , eine von zwei Phasen des Fe-Sb-Systems, kristallisiert in der Markasit-Struktur. Auf der Grundlage von Messungen seiner magnetischen Suszeptibilität, des Mößbauer-Effekts, des spezifischen elektrischen Widerstands und des Seebeck-Koeffizienten wird FeSb_2 als ein stark korreliertes Elektronensystem beschrieben. Berechnungen der Bandstruktur zeigen lokalisierte d-Zustände für Fe im Valenzband der Verbindung,^[121] die vermutlich zu dem hohen experimentell bestimmten Seebeck-Koeffizienten beitragen, da S von der Änderung der DOS nahe der Fermi-Energie abhängt. Der Nachteil von FeSb_2 ist die hohe Wärmeleitfähigkeit des Gitters, die einer ausreichend hohen Gütezahl ZT entgegensteht. Bei 12 K beträgt der ZT-Wert aus diesem Grund lediglich 0.005.^[120] Versuche, den ZT-Wert durch eine Substitution von Sb gegen Sn zu erhöhen, blieben erfolglos.^[121] Man vermutete das Vorliegen eines sehr schmalen Bands, das von Fe-3d-Zuständen gebildet wird, die schwach mit Sb-5p-Zuständen hybridisiert sind, und dessen Kohärenz sich bei Temperaturen über 10 K zu verschlechtern beginnt. Das Auftreten eines riesigen Seebeck-Koeffizienten beim Vorliegen eines „sehr schmalen Bands“ bedarf weitergehender Untersuchungen. Neue Erkenntnisse hierzu würden die Identifizierung aussichtsreicherer Materialien mit riesigem Leistungsfaktor erleichtern, deren Seebeck-Maxima bei höheren Temperaturen liegen. Dieses Phänomen ist eine Herausforderung für künftige theoretische Arbeiten.

3.2. Chalkogenide

Die Chalkogenide bilden eine große Klasse zumeist halbleitender Materialien. Sie sind im allgemeinen an Luft stabil, schmelzen kongruent, haben einen hohen Schmelzpunkt, und sie verfügen über viele der für thermoelektrische Materialien erwünschten Eigenschaften. Wegen der mannigfaltigen Kombinationsmöglichkeiten mit anderen Elementen und der geringen Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Schwefel, Selen und Tellur können Halbleiter erhalten werden, deren Bandlücken mit 0.1–0.8 eV über einen weiten Temperaturbereich adäquat für thermoelektrische Anwen-

dungen sind. Die Materialklasse der Chalkogenide hat von Beginn an eine herausragende Position in der Thermoelektrizität eingenommen. Die heutige thermoelektrische Kühltechnik beruht zum Beispiel auf Bi_2Te_3 und seinen festen Lösungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (p-Typ) und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (n-Typ).^[122] Dieses System bildet seit vierzig Jahren die Grundlage für Entwicklungen auf diesem Gebiet. Ein anderes wichtiges Chalkogenid ist PbTe mit einem maximalen ZT-Wert von ca. 0.8 bei ungefähr 770 K. Diese Verbindung eignet sich zur Energieerzeugung bei mittleren Temperaturen. Das Germanium-haltige TAGS (Te-Ag-Ge-Sb) ist zwar effizienter als PbTe , hat aber wegen der leichten Sublimation, hoher Kosten und einer Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen wenig Anwendung erfahren.^[123]

3.2.1. Anisotrope Materialien

3.2.1.1. Tl_9BiTe_6 , Ag_9TlTe_5 und Tl_2SnTe_5

Thalliumchalkogenide verfügen über eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit und einen hohen Seebeck-Koeffizienten, aber eine relativ niedrige elektrische Leitfähigkeit. Es wurde vorhergesagt, dass man zur Verbesserung des Leistungsfaktors die Ladungsträgerkonzentration durch Dotieren einstellen könnte,^[124] aber in der Literatur ist kein derartiger Versuch dokumentiert. Dessen ungeachtet werden Tl_9BiTe_6 , Tl_2SnTe_5 und Ag_9TlTe_5 als chancenreiche Phasen für thermoelektrische Materialien angesehen.

Tl_9BiTe_6 ist ein Abkömmling der isostrukturellen Verbindung Tl_5Te_3 , aus der es durch den Austausch von Tl^{3+} gegen Bi^{3+} in $2[\text{Tl}_5\text{Te}_3] = [\text{Tl}^{1+}_8(\text{Tl}^{1+}\text{Tl}^{3+})\text{Te}^{2-}_3]$ entsteht. Die Koordinationspolyeder in Abbildung 13a zeigen, dass die nächsten Nachbarn der Te-Atome ausschließlich Tl -Atome sind und dass die oktaedrisch von Te-Atomen umgebene Zentralposition zu gleichen Anteilen mit Tl und Bi besetzt ist. Für Tl_9BiTe_6 wurde eine thermoelektrische Gütezahl ZT ≈ 1.2 bei 500 K angegeben, die im wesentlichen auf einer bemerkenswert niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Gitters von etwa $0.39 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 300 K beruht (Abbildung 14a).

Tl_2SnTe_5 ist eine tetragonale Phase mit unendlichen, parallel ausgerichteten Ketten aus $[\text{SnTe}_5]^{2-}$ -Polyedern. Die achtfach koordinierten Tl^{3+} -Ionen befinden sich in den Kanälen zwischen diesen Ketten (Abbildung 13b). Ein Hauptgrund für die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit des Gitters

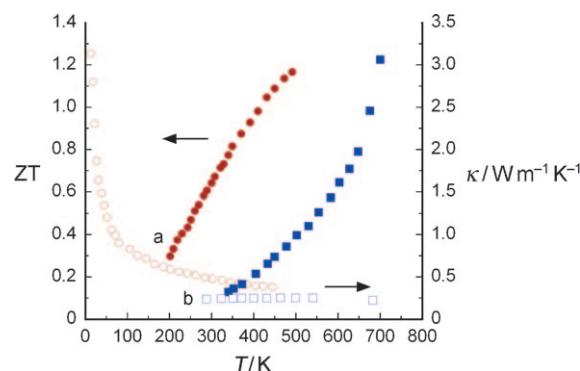


Abbildung 14. Temperaturabhängige Änderung von Gütezahl (gefüllte rote und blaue Symbole) und thermischer Leitfähigkeit (offene Symbole) für a) Tl_9BiTe_6 (Kreise) und b) Ag_9TlTe_5 (Quadrat).

($0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sind die relativ langen $\text{Tl}-\text{Te}$ -Bindungen, aus denen sehr niederfrequente Phononen resultieren. Diese Verbindung konnte so optimiert werden, dass ein ZT-Wert von ca. 1 bei 500 K erreicht wurde.^[126]

Ag_9TlTe_5 ist isostrukturell mit Ag_2Te . Die Wärmeleitfähigkeit des Gitters der letztgenannten Verbindung ist sogar noch geringer als bei Tl_2SnTe_5 .^[127, 128] Ag_9TlTe_5 vereinigt eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit von $0.22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ mit einem relativ kleinen spezifischen elektrischen Widerstand, sodass ZT = 1.23 bei 700 K erzielt wurde (Abbildung 14b).

Eine weitere interessante Tl -Verbindung ist $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}_2$. Die festen Lösungen TlInTe_2 - TlYbTe_2 sind vom p-Typ und zeigen bemerkenswert hohe ZT-Werte bei 500–700 K. Für einkristallines, durch Zonenschmelzen hergestelltes $\text{TlIn}_{0.94}\text{Yb}_{0.06}\text{Te}_2$ wurden $Z = 2.61 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, eine Thermokraft um $630 \mu\text{V K}^{-1}$, eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 39.5 S cm^{-1} und eine Wärmeleitfähigkeit des Gitters von ungefähr $0.61 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 700 K bestimmt.^[129] Trotz der erfolgversprechenden thermoelektrischen Eigenschaften dieser Materialien sind weiterführende Berichte bisher ausgeblieben.

Wegen ihrer erheblichen Toxizität und mangelhaften Umweltverträglichkeit sind Thalliumverbindungen für die praktische Anwendung wahrscheinlich nicht akzeptabel. Eine Erforschung dieser Verbindungsklasse ist vom wissenschaftlichen Standpunkt aus gesehen dennoch interessant, da viele neue Erkenntnisse darüber gewonnen werden könnten, wie die thermische Leitfähigkeit von Materialien vermindert und ihr ZT-Wert optimiert werden können.

3.2.1.2. Alkalimetall-Bismut-Chalkogenide

Das wachsende Interesse an Bismutchalkogeniden ist ihrem Potenzial als thermoelektrische Materialien zu verdanken. Unter der Vielzahl neuer Verbindungen aus dieser Klasse sind KBi_3S_5 ,^[130] $\text{KBi}_{6.33}\text{S}_{10}$,^[131, 132] $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{S}_{13}$,^[131, 133, 134] α -, β - $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$,^[135, 136] $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Se}_{14}$,^[136] $\text{A}_x\text{Bi}_4\text{Se}_7$,^[137] ($x = 1, 2$), BaBiTe_3 ,^[138] CsBi_4Te_6 ,^[139] $\text{ALn}_{1+x}\text{Bi}_{4+x}\text{S}_8$,^[140] ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{BaLaBi}_2\text{Q}_6$,^[141] ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), α - β - $\text{APbBi}_3\text{Se}_6$,^[142] ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{K}_{1-x}\text{Sn}_{5-x}\text{Bi}_{11+x}\text{Se}_{22}$,^[143] $\text{A}_{1+x}\text{M}'_{4-2x}\text{Bi}_{7+x}\text{Se}_{15}$,^[144] ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}; \text{M}' = \text{Sn}, \text{Pb}$),

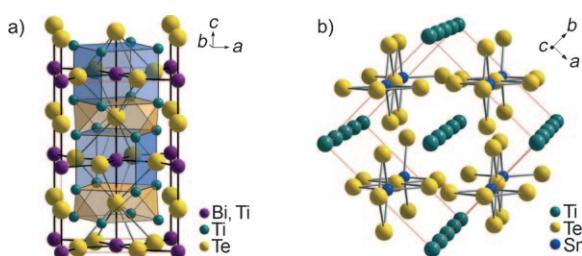


Abbildung 13. a) In der Kristallstruktur von Tl_9BiTe_6 sind Bi und Tl auf den Schweratompositionen fehlgeordnet, und es liegen zwei unterschiedliche, aus Tl -Atomen gebildete Käfige vor, die alternierend angeordnet sind. b) Die Kristallstruktur von Tl_2SnTe_5 besteht aus tetraedrischen $[\text{SnTe}_4]$ -Einheiten, die durch quadratisch-planar koordinierte Te-Atome verbrückt werden.

$\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$,^[145] SnBi_4Se_7 ,^[146] CdBi_2S_4 ,^[147] CdBi_4S_7 ,^[147] $\text{Cd}_{2,8}\text{Bi}_{8,1}\text{S}_{15}$,^[147] $\text{Cd}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$,^[147] $\text{Ba}_3\text{Bi}_{6,67}\text{Se}_{13}$ ^[148] und $\text{Ba}_3\text{MBi}_6\text{Se}_{13}$,^[148] ($\text{M} = \text{Sn, Pb}$) zu nennen. Derartige Verbindungen haben eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, hohe Thermokraft und oftmals eine hohe elektrische Leitfähigkeit,^[133,134,149,150] sodass beispielsweise für CsBi_4Te_6 ein ZT-Wert von 0.8 bei 225 K ermittelt wurde (siehe Abschnitt 3.2.1.4).

Ein gemeinsames Merkmal dieser Materialien ist ihre stark anisotrope Struktur. Die Bismutchalkogenidgerüste bestehen aus kantenverknüpften Bi-Q-Octaedern und entsprechen den NaCl -, Bi_2Te_3 -, CdI_2 - sowie Sb_2Se_3 -Strukturtypen. Die oktaedrischen Bausteine sind von unterschiedlicher Form und Größe, und sie sind gewöhnlich direkt oder über Metallatome mit einer hohen Koordinationszahl (> 6) untereinander verbunden. Viele dieser Verbindungen gehören großen homologen Reihen mit gleichbleibendem Bauprinzip an, sodass sich eine beinahe unendliche Zahl neuer Phasen ergibt. Aus den oben aufgezählten Charakteristika können komplexe chemische und strukturelle Eigenschaften, Vielfalt und Fehlordnungen folgen, die in thermoelektrischen Materialien erwünscht sein können.^[2,19,151]

3.2.1.3. $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$

Eine der bemerkenswertesten Phasen ist $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$, das wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit und seines relativ hohen Leistungsfaktors interessant ist.^[136] Es zeigte sich, dass sich der ZT-Wert dieses Systems durch Dotieren wesentlich verbessern lässt.^[136,152]

$\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ hat eine monokline Struktur niedriger Symmetrie,^[136] die aus zwei unterschiedlichen, miteinander verbundenen Bi-Se-Bausteinen ($\text{NaCl}^{(100)}$ - und $\text{NaCl}^{(111)}$ -Typ) sowie K^+ -Ionen besteht, wobei sich letztere in den Kanälen anordnen (Abbildung 15). Die Bi-Se-Bausteine sind entlang der kristallographischen b -Achse unendlich ausgedehnt und über Plätze mit einer K/Bi-Mischbesetzung untereinander verbunden. Diese stark anisotrope Struktur spiegelt sich in der Bildung nadelförmiger Kristalle wider.

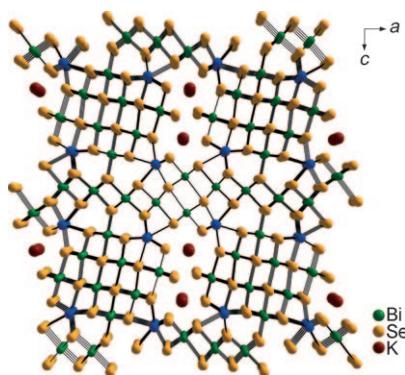


Abbildung 15. Kristallstruktur von $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ (Blickrichtung entlang der b -Achse). Die Struktur besteht aus zwei Bi-Se-Bauelementen (NaCl - und Bi_2Se_3 -Typ), die über Plätze mit gemischter K/Bi-Besetzung miteinander verbunden sind (blaue Kugeln), sowie aus K-Atomen, die sich in den Kanälen befinden.

Messungen des Ladungstransports und der Wärmeleitfähigkeit an $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ -Einkristallen ergaben eine niedrige Wärmeleitfähigkeit (ca. $1.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und einen relativ hohen Leistungsfaktor ($S^2 \sigma \approx 10 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$) bei Raumtemperatur, sodass der ZT-Wert 0.22 betrug (Abbildung 16).^[136] Der negative Seebeck-Koeffizient bezeugt den

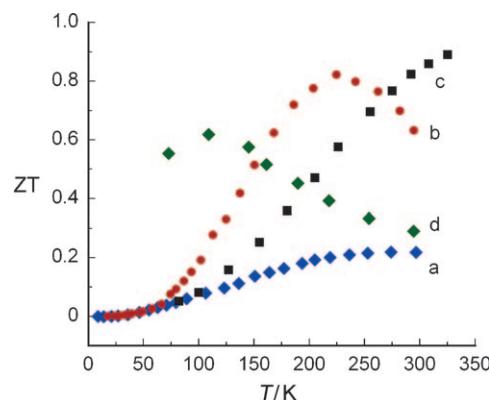


Abbildung 16. Temperaturabhängigkeit der Gütezahl ZT für a) $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$, b) CsBi_4Te_6 und für c) Bi_2Te_3 und d) eine BiSb-Legierung.

n-Charakter des Materials, das typischerweise als ein stark entarteter Halbleiter erhalten wird. Aufbauend auf $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ wurden feste Lösungen mit den isostrukturellen Verbindungen $\text{K}_2\text{Sb}_8\text{Se}_{13}$, $\text{Rb}_2\text{Sb}_8\text{Se}_{13}$ und $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{S}_{13}$ untersucht.^[153-158] Für polykristalline, mit 0.2% Sn dotierte $\text{K}_2\text{Bi}_{8-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{13}$ -Proben ($x=1.6$) verbesserte sich der Leistungsfaktor um einen Faktor 2.5 bei hohen Temperaturen, wobei die Wärmeleitfähigkeit etwas abnahm ($\kappa \approx 1.08 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).^[153] Mit diesen Systemen sind ZT-Werte um 1 bei 700–800 K möglich. Die Ladungstransporteigenschaften wurden auch unter erhöhtem Druck untersucht, wobei sich der Leistungsfaktor und der Seebeck-Koeffizient signifikant erhöhten, was für einen elektronischen topologischen Übergang bei Kompression spricht.^[159]

Eine K/Bi-Fehlordnung auf den verbrückenden Plätzen zwischen den beiden unterschiedlichen Struktureinheiten ist ein häufiges Phänomen im Alkalimetall-Bismutseleid-System. Für eine Reihe fester Lösungen der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Bi}_{8-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{13}$ und $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ zeigten Untersuchungen der Elektronenbeugung und des Ladungstransports in Kombination mit der Messung des Hall-Koeffizienten, dass die TE-Eigenschaften stark vom Fehlordnungsgrad der K(Rb)/Bi(Sb)-Plätze beeinflusst werden.^[154] Dies bestätigen auch Ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen der Bandstruktur.^[160] Die thermoelektrischen Eigenschaften könnten daher künftig über eine kontrollierte Besetzung dieser Plätze optimiert werden.

3.2.1.4. CsBi_4Te_6

CsBi_4Te_6 ist ein erfolgverprechendes Material für thermoelektrische Anwendungen bei niedriger Temperatur. Die Struktur der Verbindung ist ausgeprägt anisotrop und enthält formal Bi^{3+} - und Bi^{2+} -Zentren. Die Bi-Bi-Bindungslänge zu

den ungewöhnlichen reduzierten Bi^{2+} -Zentren beträgt 3.238 Å. In der Struktur von CsBi_4Te_6 wechseln $[\text{Bi}_4\text{Te}_6]^-$ -Platten mit Schichten von Cs^+ -Ionen ab (Abbildung 17).

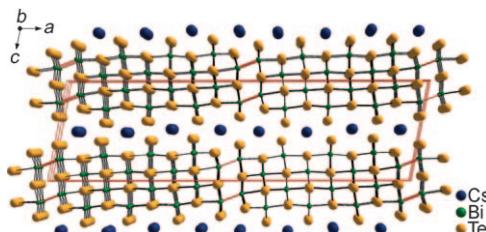


Abbildung 17. Kristallstruktur von CsBi_4Te_6 (Blickrichtung entlang der b -Achse). Die Cs-Atome befinden sich zwischen Bi-Te-Schichten vom NaCl-Typ aus $[\text{Bi}_4\text{Te}_6]^-$ -Bauelementen, die wiederum durch Bi-Bi-Bindungen (rot) untereinander verbunden sind.

Ausführliche Untersuchungen zeigten, dass CsBi_4Te_6 stark auf die Art und den Grad der Dotierung anspricht und sowohl ein p- als auch ein n-Material ergeben kann.^[161] Die Bi-Bi-Bindungen sind die Ursache der sehr schmalen Bandlücke (ca. 0.08 eV) dieser Struktur,^[161–163] die fast halb so groß ist wie bei Bi_2Te_3 . Damit hängt auch die Tatsache zusammen, dass der Maximalwert von ZT für CsBi_4Te_6 bei geringeren Temperaturen erreicht wird als für Bi_2Te_3 . Durch unterschiedliches Dotieren von p- CsBi_4Te_6 werden zwischen 100 und 220 K hohe Werte des Leistungsfaktors erzielt ($> 30 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$). Mit Sb, Bi, SbI_3 und BiI_3 dotierte Materialien erreichen ihre höchsten Leistungsfaktoren von 40–60 $\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ bei 150–180 K. Mit 0.06% SbI_3 dotiertes CsBi_4Te_6 hat bei 225 K einen ZT-Wert von 0.8 (Abbildung 16).^[159] Mit In_2Te_3 und Sn dotierte n-Materialien haben bei 100–150 K Leistungsfaktoren nahe 25 $\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$.

Berechnungen der Bandstruktur^[164] zeigten, dass CsBi_4Te_6 die Voraussetzungen für gute thermoelektrische Eigenschaften aufweist. Es wird angenommen, dass das wichtigste Merkmal im Hinblick auf einen hohen ZT-Wert von CsBi_4Te_6 eine starke Anisotropie der effektiven Masse ist. Diese Ansicht wird durch Untersuchungen an p- CsBi_4Te_6 mit winkelauflösender Photoelektronenspektroskopie (angle-resolved photoelectron spectroscopy, ARPES) gestützt.^[162] Nach einem anderen Bericht^[163] über die Bandstruktur von CsBi_4Te_6 kommt die Ladungsträgerkonzentration des besten p- CsBi_4Te_6 -Materials ($\text{ZT} \approx 0.8$) dem erreichbaren Optimum nahe. Die thermoelektrischen Eigenschaften von n- CsBi_4Te_6 könnten bei optimaler Dotierung aber jene von p-Materialien noch übertreffen. Eine experimentelle Überprüfung dieser Vorhersagen wäre interessant.

3.2.1.5. Bi_2Te_3

Zu diesem prototypischen System existiert bereits eine umfangreiche Literatur,^[6] sodass wir uns hier auf aktuelle Entwicklungen konzentrieren. Bi_2Te_3 ist ein Halbleiter mit schmaler Bandlücke (indirekte Bandlücke: etwa 0.15 eV). Bi_2Te_3 kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $\bar{R}\bar{3}m$. Die Struktur ist aus Platten aus jeweils fünf Atomenschichten (Te1-Bi-Te2-Bi-Te1) aufgebaut, die entlang der c -

Achse über Van-der-Waals-Wechselwirkungen gestapelt sind (Abbildung 18). Hochentwickelte, dotierte Bi_2Te_3 -Materialien mit $\text{ZT} \approx 1$ werden durch Legieren hergestellt, entweder

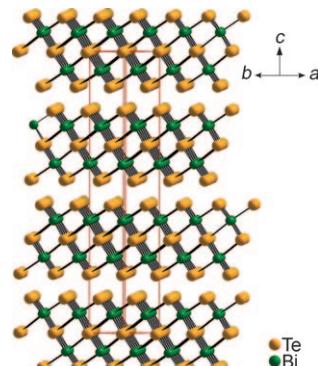


Abbildung 18. Kristallstruktur von rhomboedrischem Bi_2Te_3 , in dem sich Einheiten aus fünf Atomschichten entlang der c -Achse durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen stapeln. Die Bi-Atome werden durch sechs oktaedrisch angeordnete Te-Atome koordiniert.

mit Sb für p-Materialien oder mit Se für n-Materialien. In Bauelementen für praktische Anwendungen sind die p-„Beine“ gewöhnlich druckgesinterte und getemperte $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ -Pellets ($x \approx 1.5$) mit guten mechanischen Eigenschaften. Das n-Gegenstück sind typischerweise durch Zonenschmelzen hergestellte Stäbe von $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y \approx 0.3$).

Niederdimensionale Übergitter wurden als Möglichkeit vorgeschlagen, um die thermoelektrische Gütezahl ZT infolge von Beschränkungseffekten auf die elektronische Zustandsdichte erheblich zu verbessern. Für ein p- $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Übergitter, hergestellt durch chemische Abscheidung aus der Gasphase, wurde ein ZT-Wert von 2.4 bei Raumtemperatur^[165] behauptet. Damit würde der langjährige Rekordwert von $\text{ZT} \approx 1$ für Bi_2Te_3 -Legierungen deutlich übertragen. Zur Erklärung dieses außerordentlich hohen ZT-Werts (senkrecht zu den Bi_2Te_3 -Schichten) wurden zwei Faktoren angeführt: 1) die äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit des Gitters (ca. $0.24 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) und 2) die Beweglichkeit der Elektronen senkrecht zu den Schichten (cross-plane), die ebenso groß sein soll wie die Beweglichkeit innerhalb einzelner Schichten (in-plane). Das überrascht doch sehr, da in reinem Bi_2Te_3 die Beweglichkeit senkrecht zu den Schichten weniger als halb so groß ist wie innerhalb der Schichten. Der erste Faktor wurde aus der Rückreflexion der Phononen an den $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzflächen abgeleitet. Die Begründung für den zweiten Faktor zielt auf sehr kleine Bandverschiebungen (offsets) zwischen den Bi_2Te_3 - und Sb_2Te_3 -Platten ab. Diese Argumentation führt aber zu dem Schluss, dass im reinen Bi_2Te_3 die Beweglichkeit senkrecht zu den Schichten der Beweglichkeit innerhalb der Schichten entsprechen sollte, weil die Valenzbandverschiebung zwischen den Bi_2Te_3 -Platten null ist. Eine Bestätigung dieser außerordentlich hohen ZT-Werte steht noch aus. Dünne thermoelektrische Filme wurden an anderer Stelle ausführlich besprochen.^[12, 13, 15]

Jüngst wurde über wesentliche Verbesserungen des ZT-Werts bei Bi_2Te_3 -Bulkmaterialien berichtet (Abbil-

dung 19).^[166–169] Durch Hydrothermalsynthese wurde eine löchrige eindimensionale Struktur aus n-Bi₂Te₃-Nanoröhren mit ZT ≈ 1.0 bei 450 K hergestellt.^[166] Mit der gleichen

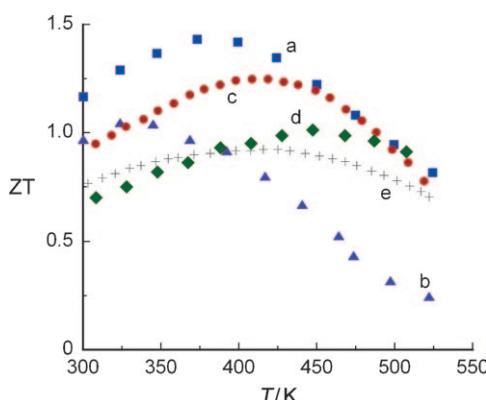


Abbildung 19. Temperaturabhängigkeit der Gütezahl ZT für Bi₂Te₃-Bulkmaterialien, hergestellt durch a) Kugelmahlen und Drucksintern, b) Zonenschmelzen, c) Schmelzsleudern und SPS sowie zum Vergleich d) durch Hydrothermalsynthese erhaltenes und e) derzeit übliches Bi₂Te₃. Die im Fall (d) hergestellte Nanoröhre ist vom n-Typ, alle anderen sind p-Materialien.

Technik wurden in einer durch Zonenschmelzen hergestellten Bi₂Te₃-Matrix eingebettete Nanoröhren erhalten, für die ein ZT-Wert von 1.25 bei 420 K sowie n-Eigenschaften angegeben wurden.^[167] Durch Schmelzsleudern mit anschließendem Funkenplasma-Sintern (SPS) hergestellte p-Bi₂Te₃-Stäbe ergaben einen ZT-Wert von 1.35 bei 300 K.^[168] Diese Materialien bestanden aus 25 nm breiten Streifen aus nanostrukturierten kristallinen Bi₂Te₃-Schichten mit einem Zwischenschichtabstand von 1 nm.

Den höchsten ZT-Wert, 1.4 bei 100 °C, erzielte kürzlich ein p-Bi₂Te₃-Bulkmaterial, das durch Kugelmahlen und anschließendes Gleichstrom-Drucksintern hergestellt wurde.^[169] Die Verbesserung von ZT bei diesem System scheint durch die Verminderung der Phononenwärmefähigkeit bei gleichzeitiger Erhaltung eines dem p-Bulkmaterial Bi_{2-x}Sb_xTe₃ vergleichbaren Leistungsfaktors zustande zu kommen. Dieses als „Nanobulk“-Bi_{2-x}Sb_xTe₃ bezeichnete einphasige Material besteht aus einem Gemisch von Nano- und Makrokörnern. Probleme könnten sich bei einem solchen Material aus der Langzeitstabilität der Nanokörner und dem Verschweißen von Körnern bei hohen Temperaturen ergeben.

3.2.2. Isotrope Materialien

3.2.2.1. PbTe

PbTe ist das bevorzugte thermoelektrische Material für Anwendungen im mittleren Temperaturbereich (600–800 K). Die Verbindung kristallisiert in der NaCl-Kristallstruktur, wobei die Pb-Atome das Kationengitter und Te das Anionengitter besetzen. Sie hat eine Bandlücke von 0.32 eV und lässt sich für Anwendungen zur Energieerzeugung mithilfe geeigneter n- oder p-Dotierungsmittel optimieren. Der ZT-Maximalwert für PbTe wird mit 0.8–1.0 bei ungefähr 650 K

angegeben. Die thermoelektrischen Eigenschaften von PbTe sind recht gut verstanden und wurden kürzlich in Übersichten erörtert.^[170,171] Bei Raumtemperatur beträgt die Wärmeleitfähigkeit des PbTe-Gitters ungefähr 2.2 W m⁻¹ K⁻¹, und sie nimmt bei Temperaturerhöhung mit 1/T ab. Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich mit der Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften von PbTe durch Nanostrukturierung, was im folgenden Abschnitt diskutiert wird, und neuerdings auch mit der Modifizierung der Zustandsdichte, um Resonanzzustände im Leitungsband zu erzeugen und den Seebeck-Koeffizient zu erhöhen. Andere Arbeiten befassten sich mit den mechanischen Eigenschaften von PbTe im Hinblick auf die Herstellung von Bauteilen.^[172–174]

Bekanntlich können die Atome eines Dotierungsmittels elektronische Zustände in einen Halbleiter einführen, die mit der Halbleitermatrix in Resonanz sind.^[175–178] Auf der Grundlage einer theoretischen Studie zur Wirkung von Gruppe-13-Dotierungsmitteln auf die elektronische Struktur von PbTe^[178] hat man in PbTe und Pb_{1-x}Sn_xTe verschiedene Verunreinigungen eingeführt. Bei der Dotierung von Pb_{1-x}Sn_xTe mit In befand sich das Resonanzniveau des In nicht richtig im Leitungs- oder Valenzband, und es kam zu keiner Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften.^[179] Bei der Substitution mit Tl in PbTe war der Resonanzzustand hingegen genau im Valenzband, und der Halbleiter konnte p-dotiert werden. Dieses Phänomen wurde bei PbTe:Tl genutzt, und man schrieb den hohen ZT-Wert (1.5 bei 773 K) dem gegenüber PbTe erhöhten Seebeck-Koeffizienten zu.^[180] Die Erhöhung der Zustandsdichte wurde durch optische Spektroskopie und Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme experimentell bestätigt. Weiterhin hatte die Wärmeleitfähigkeit des Systems im Vergleich zum reinen PbTe nicht abgenommen. Das heißt, die Kombination von Verbesserungen über den Resonanzzustand mit einer verminderten Wärmeleitfähigkeit könnte den ZT-Wert außerordentlich erhöhen. Die Wärme- und Ladungstransport-eigenschaften der in Abschnitt 3.3.5 diskutierten nanostrukturierten PbTe-Versionen sind wesentlich anders. Obwohl die Nanostrukturierung von Materialien auf PbTe-Basis äußerst populär geworden ist, werden auch Legierungen immer noch erforscht.^[181,182]

3.2.2.2. AgSbTe₂

AgSbTe₂ ist als p-Material mit einer hohen Gütezahl ZT von 1.3 bei 720 K bekannt.^[11] Dieses Material ist die einzige ternäre Phase im Dreiphasensystem Ag-Sb-Te. Die einfache stöchiometrische Formel täuscht über eine äußerst komplexe Struktur hinweg, deren detaillierte Untersuchung gerade erst begonnen hat. Das Phasendiagramm des Ag-Sb-Te-Systems impliziert, dass AgSbTe₂ bei niedrigen Temperaturen metastabil ist und sich in Ag₂Te und Sb₂Te₃ zersetzen kann.^[183–185] Deshalb handelt es sich bei den meisten AgSbTe₂-Proben wohl eigentlich um Dreiphasengemische AgSbTe₂/Ag₂Te/Sb₂Te₃. Strukturuntersuchungen bestätigen das Vorhandensein einer komplizierten Mikrostruktur.^[186]

AgSbTe₂ kristallisiert in einer NaCl-Struktur, in der die Ag- und Sb-Atome über die Na-Plätze verteilt sind. Neue Untersuchungen belegen eine geordnete Verteilung der Ag-

und Sb-Atome. Eine solche Ordnung wäre auch deswegen zu erwarten, weil die zufällige Besetzung der Na-Plätze zahlreiche $\text{Ag}^+ \text{-} \text{Ag}^+$ - und $\text{Sb}^{3+} \text{-} \text{Sb}^{3+}$ -Kontakte zwischen Nachbarn zweiter Ordnung zur Folge hätte, die energetisch weniger günstig sind als $\text{Ag}^+ \text{-} \text{Sb}^{3+}$ -Kontakte. Wegen der sehr ähnlichen Beugungslängen von Ag-, Sb- und Te-Atomen ist eine Ordnung im AgSbTe_2 mithilfe von Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenbeugung schwer nachzuweisen. In einer Strukturverfeinerung konnte daher kein eindeutiges Modell definiert werden, obwohl Belege für eine Ordnung vorhanden sind. Gegenwärtig geht man davon aus, dass AgSbTe_2 -Domänen wohl Abschnitte mit geordneten und fehlgeordneten Ag- und Sb-Atomen enthalten.

Es wird deutlich, wie kompliziert die Chemie von AgSbTe_2 ist, und das hat zu Verwirrung über den wahren Charakter der Struktur, ihre Zusammensetzung und selbst darüber geführt, ob dieses Material ein Halbleiter oder ein Halbmetall ist.^[187,188] Die Analyse der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands ergibt zum Beispiel Werte für die Bandlücke zwischen 0.6 und 0.2 eV. Galvanomagnetische und thermoelektrische Studien zeigten, dass der Hall-Koeffizient bei einigen Proben positiv und bei anderen wiederum negativ sein kann, während der Seebeck-Koeffizient stets positiv bleibt, was für starke Schwankungen zwischen den einzelnen Proben spricht.^[189] Berücksichtigt man die aus dem Phasendiagramm abgeleitete thermodynamische Instabilität von AgSbTe_2 , so wird deutlich, dass der Charakter einer Probe maßgeblich von den Bedingungen der Synthese und des Kristallwachstums beeinflusst wird.

Ab-initio-Rechnungen zu den Gitterschwingungen sowie den elektronischen und optischen Eigenschaften von AgSbTe_2 mithilfe einer Gradienten-Näherung (generalized gradient approximation, GGA) ergaben eine negative Bandlücke^[190] (die für ein Halbmetall charakteristisch wäre). Bei Anwendung der sx-LDA-Methode (screened-exchange local-density approximation) wird das Bandlückenproblem der GGA korrigiert. In Rechnungen mit der sx-LDA verschwand die Zustandsdichte am Fermi-Niveau, was mit einem Halbleiterverhalten von AgSbTe_2 vereinbar ist.^[191] Auch optische Eigenschaften, dielektrische Funktion, Absorptionskoeffizient und Brechungsindex als Funktionen der Photonenenergie, die aus der sx-LDA erhalten worden, stimmten gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Die berechneten Phononenspektren ergaben, dass die optischen Moden von AgSbTe_2 bei sehr niedriger Frequenz liegen und während des Wärmetransports stark mit den akustischen Moden streuen sollten. Die Streuung akustischer Phononen durch optische Moden sowie die mögliche Ag/Sb-Fehlordnung könnten die extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit des Gitters von AgSbTe_2 erklären, es ist jedoch keine eindeutige Schlussfolgerung möglich, weil die Wirkung der zuvor erwähnten Ag_2Te - und Sb_2Te_3 -Einschlüsse in der AgSbTe_2 -Matrix in diesen Studien keine Berücksichtigung fand.

Nach aktuellen experimentellen Untersuchungen ist AgSbTe_2 ein Halbleiter mit einer sehr schmalen Bandlücke von 7 meV und hochbeweglichen Elektronen, die in den Hall-Messungen dominieren, sowie Defektelektronen in einem schweren Band, die die thermoelektrische Kraft bestimmen.^[192,193] Da die Bandlücke oberhalb 100 K im Bereich der

thermischen Energie $k_{\text{B}} T$ liegt, wurde vorgeschlagen, dass die indirekte Bandlücke in AgSbTe_2 oberhalb dieser Temperatur praktisch null wird. Einzelheiten über die Herstellung der Proben wurden nicht mitgeteilt.

3.2.2.3. $\text{AgSbTe}_2/\text{GeTe}$

Die Reaktion von GeTe mit AgSbTe_2 führt zu Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$. Für diese seit mehreren Jahrzehnten untersuchten Materialien wird üblicherweise die Abkürzung „TAGS- m “ verwendet, wobei m den Gehalt an GeTe in Molprozent angibt.^[194] In thermoelektrischen Bauelementen werden diese intrinsischen p-Materialien häufig mit einem n-Schenkel aus PbTe kombiniert. Die Entdeckung hoher ZT-Werte von ca. 1.4 und 1.5 bei 750 K für $m=80$ bzw. 85^[195] veranlasste weitere Studien an GeTe-reichen Zusammensetzungen.^[196] Diese TAGS- m waren unter den ersten Materialien mit $\text{ZT} > 1$ bei hohen Temperaturen, die bestätigten, dass $\text{ZT} \approx 1$ nicht unbedingt das oftmals befürchtete physikalische Hindernis darstellt. Tatsächlich wird TAGS-85 seit den frühen 1970er Jahren in NASA-Missionen verwendet. Im TAGS-System tritt bei 510 K eine Umwandlung von einer polaren rhomboedrischen ($R\bar{3}m$) Niedertemperatur- in eine kubische Hochtemperaturstruktur des NaCl-Typs ($Fm\bar{3}m$) auf.^[197] Die Umwandlungstemperatur wird vor allem von den Verhältnissen GeTe/ AgSbTe_2 und Sb/Ag bestimmt. Verzwilligung ist in der rhomboedrischen Struktur zwar allgegenwärtig, aber Röntgenbeugungsuntersuchungen bei hoher Temperatur und TEM-Untersuchungen zeigen keine Hinweise auf eine zweite Phase, kohärent oder inkohärent, bei dieser Zusammensetzung.^[197,198] Mit anderen Worten sollte $(\text{GeTe}):(\text{AgSbTe}_2)$ eine echte feste Lösung zu sein; ein aktueller Bericht scheint jedoch auf eine Nanostrukturierung hinzudeuten.^[199]

Wird die Zusammensetzung der festen Lösung von AgSbTe_2 in Richtung GeTe verändert, so ändern sich die Transporteigenschaften mit der Ausnahme zweier Minima der Wärmeleitfähigkeit bei 80 % und 85 % GeTe stetig. Aus diesen Minima folgt eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit des Gitters ($0.3\text{--}1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), während diese Materialien mit $100\text{--}200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gleichzeitig über eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit μ verfügen. Für die Zusammensetzung TAGS-80 wurden ZT-Werte bis 1.7 angegeben.^[200]

3.3. Inhomogene nanostrukturierte Materialien

Aus theoretischen Arbeiten geht hervor, dass die starke Verbesserung der ZT-Werte bei Nanomaterialien, die in Form dünner Filme abgeschieden wurden, auf einer Verminderung der thermischen Leitfähigkeit beruht. Für eine breite Anwendung ist aber die festkörperchemische Synthese großer Materialmengen erwünscht. Das hat die Erforschung neuer Methoden und Konzepte für die Herstellung nanostrukturierter Materialien angeregt. So sind die Verbindungen $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ (LAST- m) und ihre p-Analoga $\text{NaPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ (SALT- m) auf Nanometerebene inhomogen, und sie erreichen große ZT-Werte, die einer beträchtlichen Abnahme der thermischen Leitfähigkeit gegenüber PbTe zugeschrieben

werden. Weitere Methoden zur Herstellung von nanostrukturiertem PbTe sind Fällung und Wachstum, spinodale Entmischung, Matrixeinschluss sowie die Herstellung polykristalliner Nanomaterialien. Die aufgezählten Materialien und Methoden werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

3.3.1. $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$

Bei den Bulkmaterialien sind die Resultate mit PbTe-Derivaten bis jetzt am vielversprechendsten. Das erste bekannte System mit $ZT > 1$, $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ (LAST- m), ist eine Kombination von PbTe und AgSbTe_2 . Frühe Berichte besagten, dass es sich bei diesem System um eine feste Lösung von PbTe und AgSbTe_2 (beide nehmen eine NaCl-Struktur ein) mit p-Eigenschaften und einer ungewöhnlich niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Gitters handele. Weil sich die Gitterkonstante innerhalb der LAST- m -Reihe gemäß der Vegardschen Regel in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ändert, schloss man auf eine feste Lösung. Die gemittelte Struktur der festen Lösung ist in Abbildung 20 gezeigt. Neuere Studien ergaben aber, dass sich n-Proben durch das Einführen eines Ag-Mangels herstellen lassen, was ein Weg zur Einstellung der Ladungsträgerkonzentration sein könnte. Die LAST-Materialien sind bis zu ihrem Schmelzpunkt (> 1200 K) thermisch stabil, und das Dotieren erfolgt gewöhnlich über wechselnde Ag-, Pb- oder Sb-Anteile in der Formel $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{m+y}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{2+m}$. Das System LAST- m ($m \approx 18-22$) hatte einen hohen Leistungsfaktor und eine recht niedrige Wärmeleitfähigkeit des Gitters, sodass sich $ZT \approx 1.7$ bei ungefähr 700 K ergab.^[201]

Das LAST- m -System ist ein interessantes Bulkmaterial, in dem sich beim Abkühlen der Schmelze spontan Nanostrukturen bilden. Spätere Berichte über das n-System $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ bestätigten die hohe Gütezahl und die Nanoeinschlüsse.^[202, 203] Wegen des komplizierten Phasendiagramms reagieren die thermoelektrischen Eigenschaften solcher Materialien extrem empfindlich auf Variationen der Synthesebedingungen.^[204, 205] Wie schon in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, neigt selbst AgSbTe_2 , ein Endglied der pseudobi-

nären Mischung, zur Entmischung in binäre Phasen. Solche Phänomene muss man bei der Festlegung einer geeigneten Synthesemethode berücksichtigen.

Ein weiteres Herstellungsverfahren für LAST- m -Komposite beruht auf mechanischem Legieren und Funkenplasma-Sintern. Diese Methode ergibt ebenfalls Materialien mit guter thermoelektrischer Leistung.^[203] Polykristalline $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18.4}\text{SbTe}_{20}$ -Materialien, die LAST sehr ähnlich sind und durch mechanisches Legieren der Elemente in Pulverform und anschließendes Verdichten durch Funkenplasma-Sintern hergestellt werden können, erreichten ZT-Werte bis 1.5 bei 673 K.^[202] Diese Werte liegen nur 20% unter dem Wert der Materialien von Hsu et al.,^[201, 206] die aus der Schmelze gewachsen waren. Die mittlere Korngröße im Nanokomposit betrug ungefähr 1 μm , und die komprimierte Dichte war etwa 95% des theoretischen Werts. Man beobachtet etwa 20 nm große Ausscheidungen innerhalb der Körner, denen man eine Bedeutung für die Verminderung der Wärmeleitfähigkeit des Gitters zuschreibt, ähnlich wie bei den aus der Schmelze gewachsenen Materialien. Für einen hohen ZT-Wert ist das Vorliegen von Sb in der Zusammensetzung ausschlaggebend. Ein Austausch gegen Bi hätte einen niedrigeren Leistungsfaktor und eine höhere Wärmeleitfähigkeit zur Folge (trotz Nanostrukturierung).^[207] Dies bestätigt, dass eine Nanostrukturierung für sich genommen nicht ausreicht, um die Wärmeleitfähigkeit zu vermindern. Sie muss so beschaffen sein, dass sie eine stärkere Phononenstreuung ermöglicht (z.B. durch den richtigen Massenkontrast oder eine Spannung an der Grenzfläche).

Der beste Leistungsfaktor für dieses System ist zwar relativ hoch, aber er ist immer noch niedriger als bei optimiertem PbTe, was auf eine etwas stärkere Elektronenbeugung schließen lässt. Hingegen wird die Wärmeleitfähigkeit des Gitters auf nur rund 30% des Werts für PbTe geschätzt und liegt somit unter dem erwarteten Wert für eine gewöhnliche feste Lösung. Die Nanoeinschlüsse in LAST-18 bewirken insgesamt eine Steigerung des ZT-Werts im Vergleich zum PbTe.

Die Nanoeinschlüsse der Nebenphasen in $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ bilden mit der Matrix kohärente oder semikohärente Grenzflächen. Das zeigt die Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Untersuchung von Querschnitten (Abbildung 21), aus der die Kohärenz zwischen zwei Bereichen sichtbar wird. Bei dieser Nanostrukturierung werden Bereiche der einen Zusammensetzung endotaktisch in die Matrix einer anderen Zusammensetzung eingebettet.^[208]

Man nimmt an, dass sich die Einschlüsse in den LAST- m -Materialien über thermodynamische spinodale Entmischung oder durch Keimbildung und Wachstum während des Abkühlens bilden. Derartige Festkörperphänomene sind fast ideale Mechanismen zur Bildung von Einschlüssen, durch die Phononen gestreut werden, da die ausgeschiedene Phase in ihrem Frühstadium eine Reihe von Vergrößerungen mit kohärenten oder semikohärenten Grenzflächen durchläuft.^[209] Zusammensetzung, Struktur sowie Größe und Verteilung dieser Einschlüsse können demnach über die Abkühlgeschwindigkeit sowie über eine Wärmebehandlung im Anschluss an die Synthese beeinflusst werden.

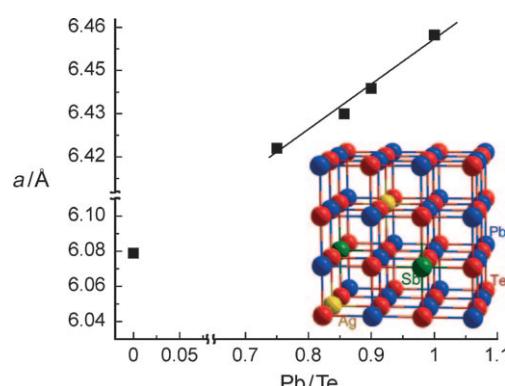


Abbildung 20. In der LAST- m -Familie gehorchen die Gitterparameter der Vegardschen Regel, obwohl das System eine Phasentrennung im Nanobereich zeigt. Im NaCl-Gitter werden die Kationenplätze durch Ag, Sb und Pb besetzt, die Anionenplätze durch Te.

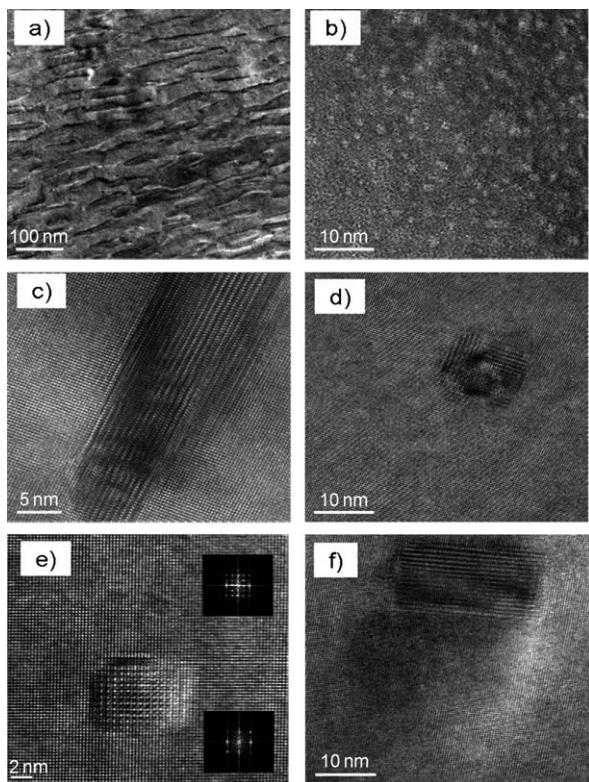


Abbildung 21. HRTEM-Bilder von LAST-Proben in unterschiedlichen Vergrößerungen zeigen den komplexen Aufbau des Systems auf der Nanometerskala.

3.3.2. $\text{AgPb}_m\text{Sn}_n\text{SbTe}_{2+m+n}$

$\text{AgPb}_m\text{Sn}_n\text{SbTe}_{2+m+n}$ (LASTT) ist ein p-Analogon der auf festen Lösungen $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ beruhenden LAST-*m*-Materialien.^[210] Bei bestimmten Kombinationen von *m* und *n* wird in der Nähe von 700 K ein ZT-Wert von 1.4 erreicht. Wie bei LAST besteht die Matrix dieser Nanokomposite vermutlich aus einer festen $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ -Lösung mit Ag- und Sb-reichen Nanoeinschlüssen. Im vorliegenden Fall lassen sich die Transporteigenschaften nicht so einfach wie beim Sn-freien n-Material durch die Veränderung der Ag- oder Sb-Konzentration abstimmen. Das Transportverhalten in LASTT kann besser über das Pb/Sn-Verhältnis eingestellt werden, wobei die 9/9-Zusammensetzung Optimalwerte für Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit ergibt. Die zurzeit vorgenommene Optimierung und Aufskalierung könnte die Synthese von p-Materialien und entsprechenden Bauelementen mit hohen ZT-Werten im Großmaßstab ermöglichen.^[211] Bei anderen Zusammensetzungen dieser Verbindungsreihe treten neuartige Eigenschaften zutage. So wird für AgSnSbTe_3 bei fast für Metalle typischen Ladungsträgerkonzentrationen (ca. $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) ein großer Seebeck-Koeffizient ($160 \mu\text{VK}^{-1}$) gemessen.^[212] Noch immer bevorzugt man LASTT, weil es weder Thallium noch Natrium enthält, doch sind inzwischen noch andere p-Materialien mit hohen ZT-Werten bekannt, über die in den folgenden Abschnitten berichtet wird.

3.3.3. $\text{NaPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$

Das natriumsubstituierte $\text{NaPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ (SALT-*m*) ist ein weiteres Hochleistungssystem ($\text{ZT} \approx 1.6$ bei 675 K für *m* ≈ 20)^[213], das aber p-Verhalten zeigt. Der wiederum eindrucksvolle ZT-Wert wird auf die sehr geringe thermische Leitfähigkeit des Materials von $0.85 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ zurückgeführt, wovon ungefähr $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ auf den Gitterbeitrag entfallen. Die HRTEM-Bilder in Abbildung 22 zeigen ein

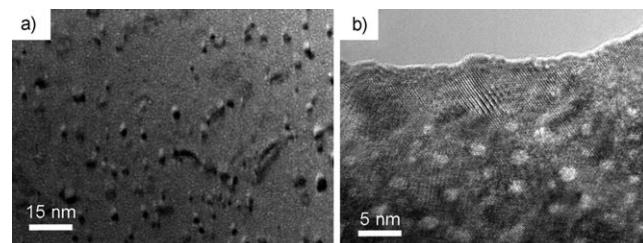


Abbildung 22. In hochauflösenden TEM-Bildern von Kompositmaterialien auf der Basis von SALT sind die nanoskaligen Ausscheidungen klar erkennbar.

System mit vielen nanoskaligen Entmischungen, das den LAST-Proben ähnelt. $\text{NaPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ sollte von Natur aus zur Bildung Na-Sb-reicher Cluster innerhalb des Gitters neigen. Im System werden aufgrund von Coulomb-Kräften Nanocluster gebildet, wodurch die Gesamtenergie minimiert wird.^[214] Deshalb kann die Verteilung der Na^+ - und Sb^{3+} -Ionen im Pb^{2+} -Untergitter wie in einer festen Lösung zufällig sein. Der ZT von $\text{Na}_{0.95}\text{Pb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ nimmt bei Temperaturanstieg stark zu und erreicht nahe 475 K einen Wert von 1 sowie bei 650 K einen Wert um 1.7. Hier liegt somit einer der breitesten Temperaturbereiche vor, in denen der ZT-Wert eines Materials oberhalb von 1 bleibt. Entsprechende Studien an $\text{NaPb}_m\text{Sn}_n\text{SbTe}_{m+n+2}$ ergaben keine Verbesserung der TE-Eigenschaften gegenüber SALT-*m*-Systemen.^[215]

3.3.4. PbTe-PbS

Die Nanostrukturierung von PbTe mit verschiedenartigen Einschlüssen stellt ein neues Konzept in der Erforschung thermoelektrischer Materialien dar. Es wurde abgeleitet aus der Entdeckung von Nanopunkten in den LAST-*m*- und SALT-*m*-Systemen in Kombination mit den Ergebnissen, die mit Übergittern und endotaktisch eingebetteten nanokristallinen Dünnschichten erhalten wurden. Es ist bekannt, dass im PbTe-PbS-System eine spinodale Entmischung auftritt, in deren Folge PbS-Ausscheidungen in die PbTe-Matrix eingebettet werden. Die Untersuchung des PbTe-PbS-Systems für thermoelektrische Anwendungen zeigte, dass es im Material nebeneinander drei Inhomogenitätsstufen gibt (Abbildung 23). Das System $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{PbS})_x$ bildet keine feste Lösung, sondern trennt sich, unter Bildung kohärenter Nanoheterogenitäten, in PbTe-reiche und PbS-reiche Bereiche.^[216] Materialien mit *x* > 0.03 sind auf drei Submikrometer-Längenskalen geordnet. Bei der eng verwandten Form $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te})_{1-x}(\text{PbS})_x$ führen die kohärenten Nanoein-

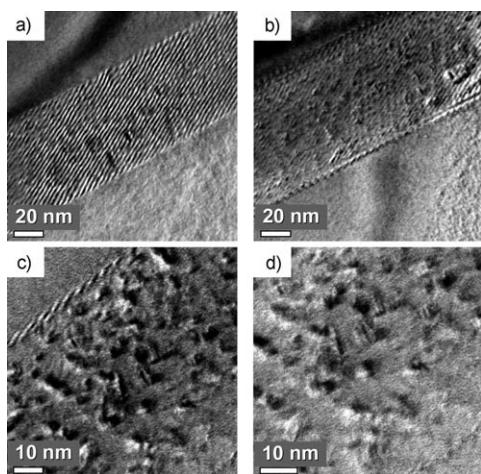


Abbildung 23. TEM-Bilder von PbTe-PbS (16%) zeigen verschiedene Ausscheidungen und Schwankungen in der Zusammensetzung, die sich innerhalb der Probe infolge von Ausscheidung und Wachstum und spinodaler Entmischung gebildet haben.

schlüsse zu keiner übermäßigen Elektronenbeugung, und bei 700 K werden hohe Elektronenbeweglichkeiten über $100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}$ registriert. Für $x \approx 0.08$ ist die Wärmeleitfähigkeit des Gitters bei Raumtemperatur sehr niedrig (etwa 30% des Werts von PbTe), und bei 650 K ist $\text{ZT} \approx 1.5$ möglich (Abbildung 24).^[216]

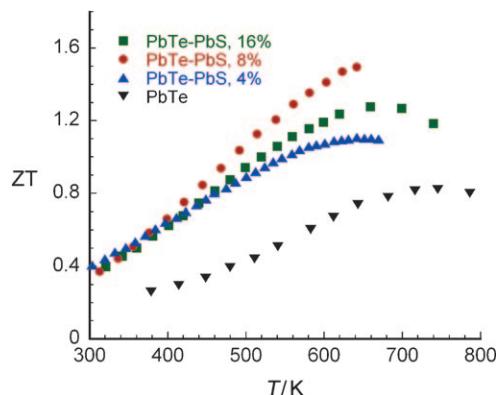


Abbildung 24. Messwerte für eine Reihe PbI_2 -dotierter PbTe-PbS-Kompositmaterialien illustrieren, dass die Nanostrukturierung den ZT-Wert verbessern kann, indem sie die Wärmeleitfähigkeit herabsetzt.

Eine wichtige Frage ist, inwieweit die beobachtete Abnahme der Wärmeleitfähigkeit eindeutig eine Folge der Nanopunkte ist, da diese Systeme noch andere Defekte aufweisen – einschließlich des Verhaltens als feste Lösung – die bekanntermaßen den Wärmefluss hemmen. In Abbildung 25 werden die Wärmeleitfähigkeiten der Gitter in fünf Materialsystemen auf der Basis von PbTe sowie von reinem PbTe miteinander verglichen. Offensichtlich ist, dass die Beugung an Punktdefekten, die aus einer festen Lösung resultieren, für sich genommen den κ_{Gitter} -Wert in PbTe um ca. 30–40% herabsetzt, und die gesamte Reduktion – einschließlich des zusätzlichen Beitrags der Nanostrukturierung zur Beugung – beträgt insgesamt 75%.

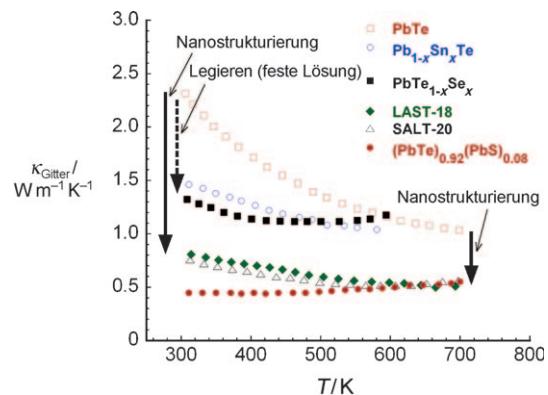


Abbildung 25. Die Wärmeleitfähigkeit des Gitters verschiedener Legierungen und nanostrukturiert Proben auf der Basis von PbTe in Abhängigkeit von der Temperatur.

3.3.5. Nanostrukturiertes PbTe

Durch Ausscheidung und Wachstum sowie Matrixeinschluss können auch Nanokompositmaterialien auf der Basis einer PbTe-Matrix hergestellt werden. Eine ähnliche Veränderung der Wärmeleitfähigkeit des Gitters bezogen auf das PbTe-PbS-System wurde auch für PbTe-Proben mit Sb-Nanopartikeln beobachtet (weniger als 3% Sb; Abbildung 26a).^[217] Dagegen verfehlte ein ähnlicher Anteil an Bi- oder Pb-Nanopartikeln (zwei Elemente mit der gleichen Atommasse wie die Pb-Ionen des NaCl-Gitters) diese Wirkung.^[217,218] Es wurde jedoch festgestellt, dass Pb-Nanoeinschlüsse in PbTe – im Unterschied zu Sb-Nanoeinschlüssen – den Seebeck-Koeffizient erhöhen können, allerdings nehmen die Beweglichkeit und die Gütezahl ab.

Bei PbTe, das sowohl Pb- als auch Sb-Ausscheidungen enthielt, fand man jüngst eine neuartige Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit, und Verbesserungen bei hoher Temperatur resultierten in einem Anstieg des ZT-Werts auf 1.4 bei 673 K.^[27] Dieses nanostrukturierte Material könnte den Weg für die Erhöhung des Leistungsfaktors in thermoelektrischen Materialien weisen, weil es sowohl einen erhöhten Leistungsfaktor als auch eine verminderte Wärmeleitfähigkeit hat. Es ist offensichtlich, dass bei gegebener Ladungsträgerkonzentration die größere elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen zum erhöhten Leistungsfaktor führt (Abbildung 26b), und dies folgt wiederum aus einer unerwartet hohen Ladungsträgerbeweglichkeit unter diesen Bedingungen. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in PbTe folgt typischerweise einem Potenzgesetz ($\mu \sim T^{-2.5}$), aber in PbTe, das mit Pb und Sb nanostrukturiert wurde, kann diese Temperaturabhängigkeit über das Pb/Sb-Verhältnis eingestellt werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist bei hohen Temperaturen deshalb größer, weil hier die Beweglichkeit langsamer abnimmt als beim reinen PbTe. Dieses Verhalten trat nicht auf, wenn im PbTe ausschließlich entweder Pb- oder Sb-Ausscheidungen vorhanden waren. Also kann man folgern, dass dieses einzigartige Verhalten aus dem Zusammenspiel der beiden Ausscheidungsarten resultiert. Außerdem wurde für die Zusammensetzung PbTe-Pb(0.5%)-Sb(2%) eine wesentliche

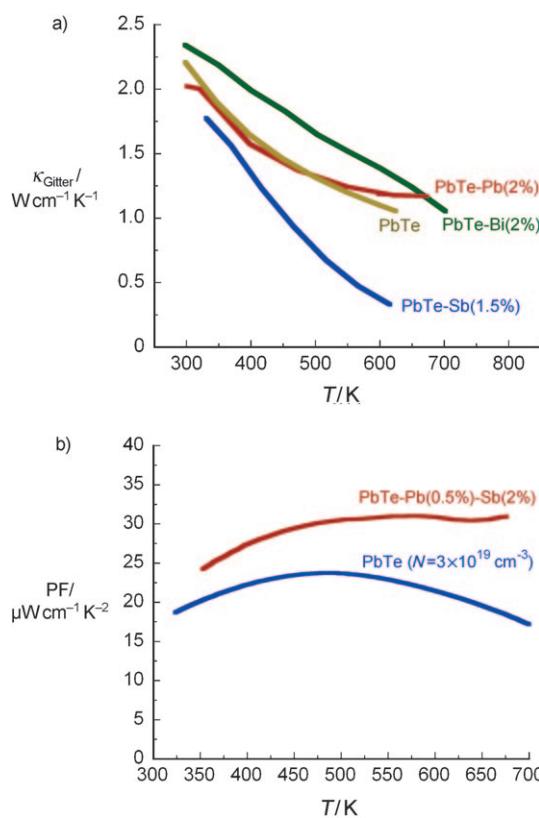


Abbildung 26. a) Die Wärmeleitfähigkeit der Gitter verschiedener Nanokompositmaterialien auf der Basis von PbTe, belegt, dass Sb, im Unterschied zu Pb und Bi, die Wärmeleitfähigkeit stark herabsetzt. b) Der temperaturabhängige Leistungsfaktor für PbTe mit Pb- und Sb-Nanostrukturierung zeigt eine deutliche Verbesserung (um ca. 71 %) gegenüber PbTe bei gleicher Ladungsträgerkonzentration.

Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Gitters beobachtet. Ein besseres Verständnis dieses Komposit kann zur Aufklärung von Mechanismen beitragen, die allgemein auch für andere Thermoelektrika interessant wären.

3.3.6. InGaAs:ErAs

Wir behandeln dieses Materialsystem, das eigentlich ein Dünnfilmsystem ist, weil es den PbTe-Systemen hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit des Gitters ähnelt und die Aussage bestätigt, wonach Nanoeinschlüsse in einer Matrix den thermischen Transport in dreidimensionalen Systemen grundlegend beeinflussen können. Die Größenverteilung der ErAs-Nanopartikel in der InGaAs-Matrix hängt nicht unmittelbar von den Wachstumsparametern ab, und der Durchmesser der Nanopartikel liegt typischerweise bei 2–4 nm.^[219] Der Volumenanteil der eingelagerten Nanopartikel ist innerhalb eines Bereichs von 0.01–6 % leicht und ohne das Einführen von Defekten oder Versetzungen veränderbar. Messungen zeigten eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Bulklegierung um einen Faktor 3. Die genaue Berechnung des Phononentransports in ErAs:InGaAs für verschiedene Nanopartikelgrößen und -verteilungen ergab, dass die signifikante Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Gitters aus der Streuung von Phononen bei mittleren und langen Wellen-

längen durch die Nanopartikel resultiert. Von den Punktdefekten einer Bulklegierung werden solche Phononen weniger stark gestreut, wohingegen sie die Phononen im kurzweligen Bereich stärker streuen. Rechnungen zeigten, dass eine breite Größenverteilung der Nanopartikel mit einer effektiven Streuung verschiedener Phononenmoden und der Abnahme der Wärmeleitfähigkeit verbunden sein kann.

3.4. Polykristalline Nanokomposite

Eine neue Methode der Nanostrukturierung ist die Bildung polykristalliner Proben mit Korngrößen zwischen 5 nm und 10 μm. Das geschieht üblicherweise durch Druck- oder Funkenplasma-Sintern feiner Pulver, die durch Reiben und Mahlen oder in einem nasschemischen Verfahren hergestellt werden. Dabei werden Nanopartikel des thermoelektrischen Materials erhalten, aus denen durch Drucksintern Monolithe entstehen. Anders als bei dem oben beschriebenen Modell mit Nanopartikeln, die in einer Matrix eingebettet sind, liegen bei dieser Methode extensive Kontakte zwischen den komprimierten Nanopartikeln vor, die zu einer niedrigeren thermischen Leitfähigkeit führen können. Verglichen mit sehr grobkörnigem oder einkristallinen Material kann eine solche Probe bestimmte Vorteile aufweisen, z.B. eine geringere Wärmeleitfähigkeit (durch Phononenstreuung an Korngrenzen), einen höheren Leistungsfaktor (Filtern von Elektronen an Korngrenzen), verbesserte mechanische Eigenschaften und Isotropie. Die Erzeugung komprimierter nanokristalliner Proben könnte einen relativ billigen Weg zu großen Materialmengen eröffnen, wie sie für eine Verbreitung in der thermoelektrischen Technik benötigt werden.^[220] Ein wesentliches Problem besteht bei dem beschriebenen Verfahren in der vollständigen Entfernung der beim Reiben, Mahlen oder in nasschemischen Prozessen eingesetzten Bindemittel oder organischen Verbindungen und im Erreichen einer Kompaktierung, die 100 % der theoretischen Dichte nahekommt. Andernfalls verringert sich die Beweglichkeit der Ladungsträger erheblich (bei einer um nur wenige Prozent geringeren Dichte um eine Zehnerpotenz oder mehr),^[221] was einen kleineren ZT-Wert zur Folge hat. Über die im Anschluss beschriebenen Beispiele hinaus wurde diese Technik auch auf andere Materialklassen wie PbTe^[222–225] und Skutterudite angewendet.^[226–228]

Es gibt einige aktuelle Berichte mit vielversprechenden Ergebnissen. So wurde nano-/polykristallines n-Bi₂Te₃ erzeugt, das mit 1.25 bei 420 K einen höheren ZT-Wert aufwies als Bi₂Te₃-Bulkmaterial.^[8] Die Herstellung erfolgte durch Drucksintern eines Gemisches aus n-Bi₂Te₃-Nanomaterial sowie Pulvern mit mikrometergroßen Körnern. Zurückgeführt wurde die Verbesserung des ZT-Werts auf eine leichte Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit um etwa 25 %. Weiterhin erzeugten Poudel et al.^[220] durch Kugelmahlen und Drucksintern eine p-BiSbTe-Legierung mit ZT-Werten von 1.2 bei Raumtemperatur und 1.4 bei 373 K. Nach ihren Angaben liegen die genannten Werte etwa 20 bzw. 40 % über jenen vergleichbarer, mit modernster Technik hergestellter Stäbe einer BiSbTe-Legierung, wobei die Verbesserung bei höheren Temperatu-

ren sogar noch stärker ausfällt. Interessanterweise hatte das nanostrukturierte Material eine größere elektrische Leitfähigkeit als die Stäbe; Ähnliches war zuvor bereits für ein n-Material mit nanometergroßen Körnern berichtet worden. Abhängig von der Temperatur war der Seebeck-Koeffizient entweder höher oder niedriger, sodass das nanostrukturierte Material einen leicht verbesserten Leistungsfaktor hatte. (Allerdings ist unklar, ob das nanostrukturierte Material und die Materialien in Stabform die gleiche Ladungsträgerkonzentration hatten.) Zurückgeführt wurde die starke Verbesserung des ZT-Werts auf die stark reduzierte Wärmeleitfähigkeit und den leicht erhöhten Leistungsfaktor des nanostrukturierten Materials im Vergleich zum Stab, insbesondere bei hohen Temperaturen. Das nanostrukturierte p-Material ergab in Kombination mit einem kommerziellen n-Schenkel eine Kühlleistung, die um ungefähr 20 K größer war als bei der Verwendung käuflicher Materialien als p- und n-Schenkel. Durch Kugelmahlen und Drucksintern erzeugte, mit Bor dotierte Si-Ge-Nanokomposite^[221] hatten höhere Seebeck-Koeffizienten und eine nur leicht geringere elektrische Leitfähigkeit als SiGe-Bulklegierungen (JIMO). Für das Nanokompositmaterial ergab sich somit ein größerer Leistungsfaktor zwischen 300 und 1000 K. Der höhere Leistungsfaktor des Nanokomposit ist konsistent sowohl mit den Beobachtungen an der Bi₂Sb₃Te₃-Legierung als auch mit Voraussagen, die auf der Wirkung von Korngrenzen als Elektronenfilter beruhen. Weiterhin verminderte sich die Wärmeleitfähigkeit des Si-Ge-Nanokomposit über den Temperaturbereich hinweg deutlich, und der Spitzenwert war ZT ≈ 0.72 bei 1000 K, während er für die SiGe-Bulklegierung etwa 0.6 beträgt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Erforschung thermoelektrischer Materialien stützte sich über mehr als vier Jahrzehnte auf die Untersuchung kristalliner einphasiger Materialien mit schmaler Bandlücke, mit schweren Elementen sowie Punktdefekten, die durch die Bildung einer festen Lösung (z. B. Bi_{2-x}Sb_xTe₃) entstehen. Die feste Lösung schafft dabei die Voraussetzung für eine niedrige Wärmeleitfähigkeit. Unsere Vorstellungen haben sich in den vergangenen Jahren durch die Entdeckung stabiler Nanostrukturen in LAST-*m* und verwandten Materialien, die eine geringere Wärmeleitfähigkeit ermöglichen, als dies mit einer festen Lösung allein möglich ist, gewandelt. Die Untersuchung neuer Verbindungen mit dem Ziel, Materialien mit einem hohen ZT-Wert zu finden, ist zwar immer noch eine attraktive Methode, aber die nanostrukturierten Mehrphasensysteme bieten einen aussichtsreicheren und gezielteren Ansatz.

Viele neue thermoelektrische Materialien beruhen auf dem Konzept der Nanostrukturierung, mit dem die thermoelektrische Leistung verbessert werden soll. Dies soll durch eine starke Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Gitters und nicht durch die Zunahme des elektrischen Leistungsfaktors geschehen. Nanopunkte spielen in einigen Fällen eine sehr wichtige Rolle für die Verminderung der Wärmeleitfähigkeit des Gitters, vermutlich, indem sie Phononen, deren freie

Weglänge ansonsten relativ groß wäre, effektiv streuen. In zahlreichen Fällen wurde eindeutig gezeigt, dass die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit die Verminderung des Leistungsfaktors durch eine Beugung elektronischer Ladungsträger bei weitem überkompensiert, sodass der ZT-Wert letztlich verbessert wird. Die ZT-Werte der leistungsfähigsten thermoelektrischen Materialien sind in Abbildung 27 zusammengestellt.

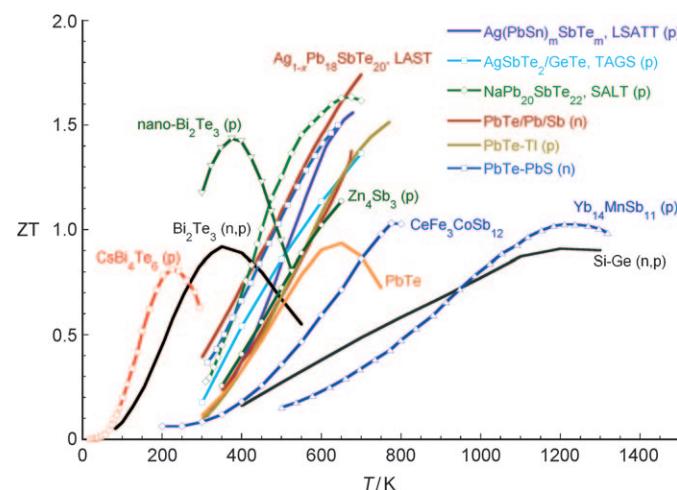


Abbildung 27. Die Werte für hochwinkelte thermoelektrische Materialien zeigen die aktuellen Entwicklungen bei der Steigerung von ZT über 1.

Die Nanostrukturierung thermoelektrischer Materialien zur Verbesserung des ZT-Werts wird zunehmend beliebter und ist als eine allgemeine Methode auch auf andere Bulkmaterialien anwendbar.^[221,229] Beispielsweise scheinen aktuelle Berichte über Skutterudite^[230] und Halb-Heusler-Legierungen zu bestätigen, dass Nanoeinschlüsse eine echte Steigerung von ZT durch die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bewirken können.

Eine solche Verminderung der Wärmeleitfähigkeit könnte man mit weiteren, theoretisch vorhergesagten Mechanismen kombinieren. Ein Beispiel ist das System PbTe:Tl, in dem Resonanzzustände genutzt werden, um den Seebeck-Koeffizienten zu erhöhen. Selbst durch komplexe Nanostrukturen verursachte Veränderungen in der Beweglichkeit der Ladungsträger, wie in nanostrukturiertem PbTe-Pb-Sb, ließen sich bei vielen Systemen nutzen. Eine Voraussetzung dafür wäre allerdings ein besseres Verständnis.

Die Entwicklung neuer Materialien und komplexer Komposite hat in den vergangenen 5–10 Jahren zu starken Verbesserungen bei der Gütezahl geführt. Ein tieferes theoretisches Verständnis, neue Synthesemethoden und hochwinkelte Messverfahren haben diese Entwicklung unterstützt und versprechen weiteren Fortschritt. Lange Zeit wurde ZT = 1 als der höchste erreichbare Wert angesehen. Jedoch tauchen ständig neue Mechanismen für die Steigerung der Gütezahl thermoelektrischer Materialien auf, die auf einer Erhöhung des Leistungsfaktors oder auf einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit beruhen. Für die letzte Generation von Bulkmaterialien liegen die Werte bei ZT ≈ 1.6–1.7 bei 700–800 K.

Wir hoffen darauf, dass in naher Zukunft $ZT \approx 3$ erreicht werden kann. Durch weitere Untersuchungen zu den Mechanismen und ihrer Manipulierung sollten die Gütezahl weiter verbessert und eine praktische Anwendung möglich werden. Offensichtlich ist die Suche nach leistungsfähigen Thermoelektrika eine Aufgabe für Synthesechemiker. Sie erfordert kreatives Denken beim Design und bei der Synthese von Materialien, wofür Chemiker die besten Voraussetzungen mitbringen. Um letztlich robuste Materialien und thermoelektrische Funktionseinheiten herstellen zu können, müssen aber Forscher aus vielen Wissenschaftsbereichen zusammenarbeiten.

Eine weitere Senkung der Wärmeleitfähigkeit könnte für sich genommen schon genügen, um den ZT -Wert auf über 2 zu steigern. Werte über 3 setzen aber eine erhebliche Verbesserung des Leistungsfaktors voraus. Falls dies nicht durch die zufällige Entdeckung eines neuen Einphasenmaterials gelingt, benötigt man neue physikalische Konzepte für die Steigerung des Leistungsfaktors der besten bekannten Materialien um das 2- bis 4fache. Eine solche Verbesserung muss hauptsächlich durch die Erhöhung der Thermokraft und nicht durch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit realisiert werden. Wie ein solches Konzept aussehen könnte, ist für Theoretiker und Experimentatoren zurzeit noch völlig offen.

Wir möchten aber auch zur Vorsicht mahnen: Allzu optimistische Äußerungen haben übertriebene Erwartungen hinsichtlich der Eignung von Thermoelektrika für die Energieumwandlung im sehr großen Maßstab geweckt. Diese wären selbst dann nicht realistisch, wenn außerordentlich hohe ZT -Werte tatsächlich erreicht werden könnten. Die Wirklichkeit aber ist, dass die Energieerzeugung im Megawatt- oder Gigawatt-Maßstab selbst mit einer wesentlichen Steigerung von ZT (auf 1.6 oder höher) nicht konkurrenzfähig gegenüber Dampfmaschinen wäre. Da Dampfmaschinen nicht gut abskaliert werden können, ist eine realistische Annahme, dass es stattdessen sehr spezielle Anwendungen geben wird (d.h. solche, für die keine andere Technik existiert), oder man wird sich auf eine Energieerzeugung im kleinen Maßstab beschränken (jeweils einige zehn oder hundert Kilowatt).^[1] Das bedeutet aber nicht, dass solche Anwendungen nicht interessant wären. Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Thermoelektrika für die Energieversorgung ist, ungeachtet der genannten Probleme, offensichtlich, und ihre Zukunft scheint vielversprechend.

Wir danken dem Office of Naval Research für finanzielle Unterstützung (N00014-02-1-0867, N00014-03-1-0789, N00014-06-1-0130, N00014-08-1-613). Wir danken unseren Mitarbeitern, den Professoren T. Hogan, E. Case, H. Schock, S. D. Mahanti, C. Uher, K. M. Paraskevopoulos, T. Kyratsi sowie den am Thermoelektrika-Projekt beteiligten Studenten und Postdoktoranden unserer Gruppe, die auch in den Literaturzitaten genannt sind. Wir danken ebenfalls dem US Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences (No. DE-AC02-06CH11357).

Eingegangen am 2. Februar 2009

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] C. B. Vining, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 83.
- [2] D. Y. Chung, L. Iordanidis, K. S. Choi, M. G. Kanatzidis, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 1283.
- [3] F. J. DiSalvo, *Science* **1999**, *285*, 703.
- [4] G. D. Mahan in *Solid State Physics*, Vol. 51 (Hrsg.: F. S. H. Ehrenreich), Academic Press, New York, **1998**, S. 81.
- [5] G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Bull.* **2006**, *31*, 199.
- [6] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC, Boca Raton, FL, **1995**.
- [7] D. M. Rowe, *Renewable Energy* **1999**, *16*, 1251.
- [8] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2006**.
- [9] B. C. Sales, *Mater. Res. Soc. Bull.* **1998**, *23*, 15.
- [10] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *Mater. Res. Soc. Bull.* **2006**, *31*, 188.
- [11] C. Wood, *Rep. Prog. Phys.* **1988**, *51*, 459.
- [12] H. Böttner, G. Chen, R. Venkatasubramanian, *MRS Bull.* **2006**, *31*, 211.
- [13] G. Chen, *Semicond. Semimetals* **2001**, *71*, 203.
- [14] G. Chen, M. S. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, T. Caillat, *Int. Mater. Rev.* **2003**, *48*, 45.
- [15] M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, S. B. Cronin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus, T. Koga, *Semicond. Semimetals* **2001**, *71*, 1.
- [16] G. S. Kumar, G. Prasad, R. O. Pohl, *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 4261.
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Aufl., Wiley, New York, **2005**.
- [18] R. W. Keyes, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 564.
- [19] G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, FL, **1995**, S. 407.
- [20] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, J. W. Sharp, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 528.
- [21] J. Donga, O. F. Sankey, G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7726.
- [22] C. M. Bhandari, D. M. Rowe, *J. Phys. C* **1978**, *11*, 1787.
- [23] J. W. Sharp, H. J. Goldsmid, in *Proc. 18th Int. Conf. Thermoelectrics* **1999**, p. 709.
- [24] M. Masashi, F. Ryoji, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1670.
- [25] J. M. Zide, D. O. Klenov, S. Stemmer, A. C. Gossard, G. Zeng, J. E. Bowers, D. Vashaee, A. Shakouri, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 112102.
- [26] D. Vashaee, A. Shakouri, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 106103.
- [27] J. R. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, C.-I. Wu, T. P. Hogan, T. Caillat, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8746–8750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8618.
- [28] S. Iwanaga, M. Marciak, R. B. Darling, F. S. Ohuchi, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 123709.
- [29] G. M. Beensh-Marchwicka, E. Proclow, W. Mielcarek, *Cryst. Res. Technol.* **2001**, *36*, 1035.
- [30] M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi, H. Arai, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 653.
- [31] N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Publications, New York, **1958**.
- [32] Die Streuung der Ladungsträger zwischen den Extremwerten muss entweder minimal oder null sein.
- [33] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12727.
- [34] P. Larson, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 8162.
- [35] G. Mahan, B. Sales, J. Sharp, *Phys. Today* **1997**, *50*, 42.
- [36] L. E. Bell, *Science* **2008**, *321*, 1457.
- [37] M. G. Kanatzidis, *Semicond. Semimetals* **2000**, *69*, 51.
- [38] B. C. Sales, *Science* **2002**, *295*, 1248.
- [39] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105.
- [40] W. Jeitschko, D. Braun, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3401.
- [41] D. J. Braun, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1980**, *72*, 147.

- [42] D. J. Braun, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1980**, *32*, 357.
- [43] D. J. Braun, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1980**, *76*, 33.
- [44] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 15081.
- [45] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 89.
- [46] B. C. Sales in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, Band 33 (Hrsg.: K. A. Gschneidner), Elsevier, New York, **2003**, S. 1.
- [47] C. Uher, *Semicond. Semimetals* **2000**, *69*, 139.
- [48] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science* **1996**, *272*, 1325.
- [49] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton, T. M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1855.
- [50] X. Tang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 837.
- [51] D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. Chen, S. Hu, C. Uher, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 7376.
- [52] L. D. Chen, T. Kawahara, X. F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 1864.
- [53] X. Tang, Q. Zhang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 093712.
- [54] M. Puyet, A. Dauscher, B. Lenoir, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Müller, J. Hejtmanek, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 083712.
- [55] J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, L. Chen, X. Tang, T. Hirai, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3698.
- [56] M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Müller, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 4852.
- [57] G. A. Slack, V. G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 1665.
- [58] G. S. Nolas, G. A. Slack, S. B. Schujman in *Semiconductors and Semimetals, Band 69* (Hrsg.: T. M. Tritt), Academic Press, San Diego, **2001**, S. 255.
- [59] G. S. Nolas, M. Beekman, J. Gryko, G. A. Lamberton, Jr., T. M. Tritt, P. F. McMillan, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 910.
- [60] M. Beekman, G. S. Nolas, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 842.
- [61] N. P. Blake, S. Lattner, J. D. Bryan, G. D. Stucky, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8060.
- [62] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 178.
- [63] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A. E. Kaliazin, D. M. Rowe, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7871.
- [64] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzenk, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, G. D. Stucky, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 023708.
- [65] M. Christensen, G. J. Snyder, B. B. Iversen in *Proc. 25th Int. Conf. Thermoelectrics*, **2006**, S. 40.
- [66] J.-H. Kim, N. L. Okamoto, K. Kishida, K. Tanaka, H. Inui, *Acta Mater.* **2006**, *54*, 2057.
- [67] A. Bentien, V. Pacheco, S. Paschen, Y. Grin, F. Steglich, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 165206.
- [68] A. Bentien, M. Christensen, J. D. Bryan, A. Sanchez, S. Paschen, F. Steglich, G. D. Stucky, B. B. Iversen, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 045107.
- [69] G. K. H. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 125212.
- [70] W. Jeitschko, *Metall. Trans. A* **1970**, *1*, 3159.
- [71] S. J. Poon, *Semicond. Semimetals* **2001**, *70*, 37.
- [72] S. Ogut, K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 10443.
- [73] F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moschalkov, V. V. Kozyrkov, R. V. Scolozdra, A. I. Belogorokhov, *Z. Phys. B* **1989**, *75*, 167.
- [74] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra, M. A. Kouacou, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 1013.
- [75] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 8615.
- [76] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 1952.
- [77] S. Bhattacharya, A. L. Pope, R. T. Littleton IV, T. M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S. J. Poon, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2476.
- [78] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 1697.
- [79] S. Sportouch, P. Larson, M. Bastea, P. Brazis, J. Ireland, C. R. Kannewurf, S. D. Mahanti, C. Uher, M. G. Kanatzidis in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 545 (Hrsg.: T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, G. D. Mahan, H. B. Lyon, Jr.), Mater. Res. Soc., **1999**, S. 421.
- [80] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 082105.
- [81] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, C. Uher, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 4165.
- [82] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2880.
- [83] J. Yang, G. P. Meisner, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1140.
- [84] S. R. Culp, S. J. Poon, N. Hickman, T. M. Tritt, J. Blumm, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 042106.
- [85] P. Larson, S. D. Mahanti, S. Sportouch, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15660.
- [86] H. W. Mayer, I. Mikhail, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1978**, *59*, 43.
- [87] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B. B. Iversen, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 458.
- [88] F. Cargnoni, E. Nishibori, P. Rabiller, L. Bertini, G. J. Snyder, M. Christensen, C. Gatti, B. B. Iversen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3861.
- [89] T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1119.
- [90] M. Tsutsui, L. T. Zhang, K. Ito, M. Yamaguchi, *Intermetallics* **2004**, *12*, 809.
- [91] V. L. Kuznetsov, D. M. Rowe, *J. Alloys Compd.* **2004**, *372*, 103.
- [92] S. M. Kauzlarich, A. C. Payne, D. J. Webb in *Magnetism: Molecules to Materials III* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 37.
- [93] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoine, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1873.
- [94] C. Wood, *Energy Convers. Manage.* **1984**, *24*, 331.
- [95] O. Yamashita, N. Sadatomi, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 245.
- [96] I. R. Fisher, S. L. Bud'ko, C. Song, P. C. Canfield, T. C. Ozawa, S. M. Kauzlarich, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1120.
- [97] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, *Dalton Trans.* **2007**, 2099.
- [98] A. Akrap, N. Barišić, L. Forro, D. Mandrus, B. C. Sales, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 085203.
- [99] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R12685.
- [100] W. Koshiba, K. Tsutsui, S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 6869.
- [101] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, N. P. Ong, *Nature* **2003**, *423*, 425.
- [102] M. Ohtaki, Y. Nojiri, E. Maed, *Proc. 19th Int. Conf. Thermoelectrics*, IEEE, Wales, **2000**, S. 190.
- [103] I. Terasaki, *Proc. 21st Int. Conf. Thermoelectrics*, **2002**, S. 185.
- [104] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 4644.
- [105] A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii, I. Terasaki, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 931.
- [106] M. Shikano, R. Funahashi, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1851.
- [107] R. Funahashi, I. Matsuhara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L1127.
- [108] T. Yamamoto, K. Uchinokura, I. Tsukada, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 184434.
- [109] R. Funahashi, I. Matsuhara, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 362.
- [110] T. Itoh, I. Terasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, 6658.
- [111] S. Hébert, S. Lambert, D. Pelloquin, A. Maignan, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 172101.
- [112] D. Pelloquin, A. Maignan, S. Hébert, C. Martin, M. Hervieu, C. Michel, L. B. Wang, B. Raveau, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3100.
- [113] I. Terasaki, *Proc. 24th Int. Conf. Thermoelectrics*, **2005**, S. 289.

- [114] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, *Mater. Res. Soc. Bull.* **2006**, *31*, 206.
- [115] M. Ohtaki, K. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 1816.
- [116] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 85.
- [117] M. Ohtaki, S. Maehara, S. Shige, *Proc. 22th Int. Conf. Thermoelectrics*, **2003**, S. 171.
- [118] H. Kaga, R. Asahi, T. Tani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 7133.
- [119] R. Funahashi, S. Urata, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2007**, *4*, 297.
- [120] A. Bentien, S. Johnsen, G. K. H. Madsen, B. B. Iversen, F. Steglich, *EPL* **2007**, *80*, 17008.
- [121] A. Bentien, G. K. H. Madsen, S. Johnsen, B. B. Iversen, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 205105.
- [122] D. A. Wright, *Nat. Mater.* **1958**, *181*, 834.
- [123] E. Skrabeck, D. S. Trimmer, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, FL, **1995**, S. 267.
- [124] M. W. Oh, D. M. Wee, S. D. Park, B. S. Kim, H. W. Lee, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 165119.
- [125] B. Wölfling, C. Kloc, J. Teubner, E. Bucher, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 4350.
- [126] J. W. Sharp, B. C. Sales, D. G. Mandrus, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3794.
- [127] D. Paccard, L. Paccard, G. Brun, J. C. Tedenac, *J. Alloys Compd.* **1992**, *184*, 337.
- [128] K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 061919.
- [129] E. M. Godzhaev, R. A. Kerimova, *Inorg. Mater.* **2004**, *40*, 1153.
- [130] T. J. McCarthy, T. A. Tanzer, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1294.
- [131] M. G. Kanatzidis, T. J. McCarthy, T. A. Tanzer, L.-H. Chen, L. Iordanidis, T. Hogan, C. R. Kannewurf, C. Uher, B. Chen, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1465.
- [132] B. X. Chen, C. Uher, L. Iordanidis, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1655.
- [133] M. G. Kanatzidis, T. J. McCarthy, T. A. Tanzer, L.-H. Chen, T. Hogan, C. R. Kannewurf, L. Iordanidis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *410*, 37.
- [134] D.-Y. Chung, T. Hogan, J. Schindler, L. Iordanidis, P. Brazis, C. R. Kannewurf, B. Chen, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *478*, 333.
- [135] T. J. McCarthy, S. P. Ngeyi, J. H. Liao, D. C. Degroot, T. Hogan, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 331.
- [136] D. Y. Chung, K. S. Choi, L. Iordanidis, J. L. Schindler, P. W. Brazis, C. R. Kannewurf, B. X. Chen, S. Q. Hu, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3060.
- [137] L. Iordanidis, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2003; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1927.
- [138] D. Y. Chung, S. Jobic, T. Hogan, C. R. Kannewurf, R. Brec, J. Rouxel, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2505.
- [139] D. Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Science* **2000**, *287*, 1024.
- [140] L. Iordanidis, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 151.
- [141] K. S. Choi, L. Iordanidis, K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3804.
- [142] D. Y. Chung, L. Iordanidis, K. K. Rangan, P. W. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1352.
- [143] A. Mrotzek, D. Y. Chung, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1667.
- [144] K. S. Choi, D. Y. Chung, A. Mrotzek, P. Brazis, C. R. Kannewurf, C. Uher, W. Chen, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 756.
- [145] K. Adouby, C. Perez Vicente, J. C. Jumas, R. Fourcade, A. Abba Touré, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 343.
- [146] C. Pérez Vicente, J. L. Tirado, K. Adouby, J. C. Jumas, A. Abba Touré, G. Kra, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2131.
- [147] W. Choe, S. Lee, P. O'Connell, A. Covey, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2025.
- [148] Y. C. Wang, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1011.
- [149] L. Iordanidis, P. W. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *545*, 189.
- [150] M. G. Kanatzidis, D.-Y. Chung, L. Iordanidis, K.-S. Choi, P. W. Brazis, T. Hogan, C. R. Kannewurf, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *545*, 233.
- [151] G. A. Slack in *Solid State Physics, Band 34* (Hrsg.: H. S. F. Ehrenreich, D. Turnbull), Academic Press, New York, **1997**, S. 1.
- [152] P. W. Brazis, J. R. Ireland, M. A. Lane, T. M. Kyratsi, D.-Y. Chung, M. G. Kanatzidis, C. R. Kannewurf, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, *626*, Z8.11.
- [153] T. Kyratsi, J. S. Dyck, W. Chen, D. Y. Chung, C. Uher, K. M. Paraskevopoulos, M. G. Kanatzidis, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 965.
- [154] T. Kyratsi, E. Hatzikraniotis, K. M. Paraskevopoulos, C. D. Malliakas, J. S. Dyck, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 123704.
- [155] T. Kyratsi, E. Hatzikraniotis, M. Paraskevopoulos, J. S. Dyck, H. K. Shin, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 4140.
- [156] T. Kyratsi, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 36.
- [157] T. Kyratsi, D. Y. Chung, J. R. Ireland, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3035.
- [158] T. Kyratsi, M. G. Kanatzidis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2222.
- [159] J. F. Meng, N. V. C. Shekar, D. Y. Chung, M. Kanatzidis, J. V. Badding, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 4485.
- [160] D. I. Bile, S. D. Mahanti, T. Kyratsi, D.-Y. Chung, M. G. Kanatzidis, P. Larson, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 085116.
- [161] D. Y. Chung, T. P. Hogan, M. Rocci-Lane, P. Brazis, J. R. Ireland, C. R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6414.
- [162] V. A. Greanya, W. C. Tonjes, R. Liu, C. G. Olson, D.-Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 205123.
- [163] L. Lykke, B. B. Iversen, G. K. H. Madsen, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 195121.
- [164] P. Larson, S. D. Mahanti, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*.
- [165] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597.
- [166] X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu, X. B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 062111.
- [167] X. B. Xiao, T. J. Zhu, X. H. Ji in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, FL, **2006**, S. 25.
- [168] X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 012102.
- [169] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2008**, *320*, 634.
- [170] Z. H. Dugaish, *Phys. B* **2002**, *322*, 205.
- [171] Yu. I. Ravich, B. A. Efimova, I. A. Smirnov, *Semiconducting Lead Chalcogenides*, Band 5, Plenum, New York, **1970**.
- [172] F. Ren, E. D. Case, J. R. Sootsman, M. G. Kanatzidis, H. Kong, C. Uher, E. Lara-Curzio, R. M. Trejo, *Acta Mater.* **2008**, *56*, 5954.
- [173] Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M. P. Dariel, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 033702.
- [174] Y. Gelbstein, G. Gotesman, Y. Lishzinker, Z. Dashevsky, M. P. Dariel, *Scr. Mater.* **2007**, *58*, 251.
- [175] K. Hoang, S. D. Mahanti, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 085111.
- [176] S. D. Mahanti, K. Hoang, S. Ahmad, *Phys. B* **2007**, *401–402*, 291.
- [177] K. Hoang, S. D. Mahanti, P. Jena, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 115432.

- [178] S. Ahmad, S. D. Mahanti, K. Hoang, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 155205.
- [179] V. Jovovic, S. J. Thiagarajan, J. P. Heremans, T. Komissarova, D. Khokhlov, A. Nicorici, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 053710.
- [180] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science* **2008**, *321*, 554.
- [181] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, A. Downey, R. Pcionek, J. Sootsman, Z. Zhou, O. Palchik, T. P. Hogan, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, *886*, 195.
- [182] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, H. Kong, A. Downey, J. L. Short, R. Pcionek, T. P. Hogan, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14347.
- [183] G. Offergeld, J. M. Gilles, H. Hatwell, J. Vancakenberghe, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1961**, *252*, 3788.
- [184] S. Geller, J. H. Wernick, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 46.
- [185] J. H. Wernick, S. Geller, K. E. Benson, *J. Phys. Chem. Solid* **1958**, *7*, 240.
- [186] S. S. Ragimov, S. A. Aliev, *Inorg. Mater.* **2007**, *43*, 1184.
- [187] T. Ishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 719.
- [188] T. Irie, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 1810.
- [189] R. Wolfe, J. H. Wernick, S. E. Haszko, *J. Appl. Phys.* **1960**, *31*, 1959.
- [190] K. Hoang, S. D. Mahanti, J. R. Salvador, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 156403.
- [191] L. H. Ye, K. Hoang, A. J. Freeman, S. D. Mahanti, J. He, T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 245203.
- [192] D. T. Morelli, V. Jovovic, J. P. Heremans, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 035901.
- [193] V. Jovovic, J. P. Heremans, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 245204.
- [194] S. K. Plachkova, *Phys. Status Solidi A* **1984**, *83*, 349.
- [195] E. Skrabek, D. Trimmer, U.S. Patent no. 3945855, **1976**.
- [196] F. D. Rosi, J. P. Dismukes, E. F. Hockings, *Electr. Eng.* **1960**, *79*, 450.
- [197] B. A. Cook, M. J. Kramer, X. Wei, J. L. Harringa, E. M. Levin, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 053715.
- [198] B. A. Cook, X. Wei, J. L. Harringa, M. J. Kramer, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7643.
- [199] S. H. Yang, T. J. Zhu, T. Sun, S. N. Zhang, X. B. Zhao, J. He, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 245707.
- [200] G. C. Christakudis, S. K. Plachkova, L. E. Shelimova, E. S. Avilov, *Phys. Status Solidi A* **1991**, *128*, 465.
- [201] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303*, 818.
- [202] M. Zhou, J.-F. Li, T. Kita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4527.
- [203] H. Wang, J. F. Li, C. W. Nan, M. Zhou, W. S. Liu, B. P. Zhang, T. Kita, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 092104.
- [204] T. J. Zhu, F. Yan, S. N. Zhang, X. B. Zhao, *J. Phys. D* **2007**, *40*, 3537.
- [205] H. S. Dow, M. W. Oh, S. D. Park, B. S. Kim, B. K. Min, H. W. Lee, D. M. Wee, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 113703.
- [206] M.-K. Han, K. Hoang, H. Kong, R. Pcionek, C. Uher, K. M. Paraskevopoulos, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3512.
- [207] E. Quarez, K. F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9177.
- [208] J. D. Verhoeven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, Wiley, New York, **1975**.
- [209] J. Androulakis, K. F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, A. Downey, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1170.
- [210] T. P. Hogan, A. Downey, J. Short, J. D'Angelo, C.-I. Wu, E. Quarez, J. Androulakis, P. F. P. Poudeu, J. R. Sootsman, D.-Y. Chung, M. G. Kanatzidis, S. D. Mahanti, E. J. Timm, H. Schock, F. Ren, J. Johnson, E. D. Case, *J. Electron. Mater.* **2007**, *36*, 704.
- [211] J. Androulakis, R. Pcionek, E. Quarez, J.-H. Do, H. Kong, O. Palchik, C. Uher, J. J. D'Angelo, J. Short, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4719.
- [212] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3835.
- [213] K. Hoang, K. Desai, S. D. Mahanti, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 064102.
- [214] A. Gueguen, P. F. P. Poudeu, C.-P. Li, S. Moses, C. Uher, J. He, V. Dravid, K. M. Paraskevopoulos, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1683.
- [215] J. Androulakis, C. H. Lin, H. J. Kong, C. Uher, C. I. Wu, T. Hogan, B. A. Cook, T. Caillat, K. M. Paraskevopoulos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9780.
- [216] J. R. Sootsman, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4993.
- [217] J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115334.
- [218] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 045901.
- [219] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2008**, *320*, 634.
- [220] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1043.
- [221] J. Martin, S. Stefanoski, L. Wang, L. Chen, G. S. Nolas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2008**, *1044*.
- [222] J. Martin, G. S. Nolas, W. Zhang, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 222112.
- [223] X. Ji, B. Zhang, T. M. Tritt, J. W. Kolis, A. Kumbhar, *J. Electron. Mater.* **2007**, *36*, 721.
- [224] T. M. Tritt, B. Zhang, N. Gothard, J. He, X. Ji, D. Thompson, J. W. Kolis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, *886*, 53.
- [225] X. Ji, J. He, P. N. Alboni, T. M. Tritt, J. W. Kolis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2008**, *1044*.
- [226] P. N. Alboni, X. Ji, J. He, N. Gothard, T. M. Tritt, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 113707.
- [227] X. Ji, J. He, P. Alboni, Z. Su, N. Gothard, B. Zhang, T. M. Tritt, J. W. Kolis, *Phys. Status Solidi RRL* **2007**, *1*, 229.
- [228] W. X. Tian, R. G. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 263105.
- [229] J. L. Mi, X. B. Zhao, T. J. Zhu, J. P. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 172116.
- [230] H. Li, X. F. Tang, X. L. Su, Q. J. Zhang, C. Uher, *J. Phys. D Appl. Phys.* **2009**, *42*, 145409.