

Thermoelektrisches Zinnselenid: die Schönheit des Einfachen**

Hao Zhang und Dmitri V. Talapin*

Anharmonizität · Materialwissenschaften · Wärmeleitfähigkeit · Thermoelektrik · Zinnselenid

Thermoelektrische (TE-)Bauelemente können Wärmestrom und elektrischen Strom koppeln, wodurch sie eine Möglichkeit bieten, überschüssige Abwärme aus Automobil- und Industrieabgasen zur Stromgewinnung zu verwenden. Gegenüber konventionellen Wärmekraftmaschinen haben thermoelektrische Elemente zusätzlich den Vorteil, ohne bewegliche Teile auszukommen sowie geräusch- und emissionsfrei zu sein. TE-Elemente können sehr klein gebaut werden und mit schwachen Strömen im Bereich von Milli- oder Mikrowatt arbeiten, womit sie als Energiequelle kleiner unabhängiger Sensoren verwendet werden können.^[1] Außerdem werden TE-Module häufig zu Kühlzwecken eingesetzt.

Die Effizienz eines TE-Elements wird theoretisch durch das Carnot-Limit $\eta_{\max} = (T_{\text{H}} - T_{\text{C}})/T_{\text{H}}$ begrenzt, wobei T_{H} und T_{C} jeweils die Temperaturen der heißen und kalten Seite des Elements sind. Allerdings führen Wärmeleitung sowie joulesche Wärme zu irreversiblen Energieverlusten, sodass TE-Bauteile in der Praxis nur mit einem Bruchteil des carnotschen Wirkungsgrades arbeiten, nämlich mit $\eta = \eta_{\max} \cdot [(1 + ZT)^{1/2} - 1] / [(1 + ZT)^{1/2} + T_{\text{C}}/T_{\text{H}}]$. Die temperaturabhängige Gütezahl ZT hängt dabei über $ZT = (S^2 \sigma T) / \kappa$ zusätzlich von den Materialeigenschaften des Werkstoffes ab, wobei der Seebeck-Koeffizient S seine absolute Thermokraft, σ seine elektrische Leitfähigkeit und κ seine Wärmeleitfähigkeit angibt. Bei den meisten Materialien stehen S , σ und κ derart in Beziehung, dass Werte von $ZT > 1$, die für eine breite kommerzielle Anwendung außerhalb von wenigen Nischen benötigt werden, schwierig zu erreichen sind.^[2] Die Strategien zur Verbesserung der Gütezahl können in zwei Gruppen unterteilt werden, wobei die erste Methode danach strebt, den Leistungsfaktor $S^2 \sigma$ durch Dotierung und Manipulation der Bandstruktur zu maximieren.^[3] Das Ziel des zweiten Ansatzes ist eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit κ , die sich als Summe der elektronischen Wärmeleitfähigkeit κ_{e} und

der Gitterwärmeleitfähigkeit κ_{L} ergibt. Die bedeutendsten Fortschritte wurden hierbei durch geschickte Strategien zur Phononenstreuung erzielt, durch die κ_{L} reduziert und ZT somit vergrößert werden konnte. So berichteten Biswas et al. für Na-dotiertes PbTe, das endotaxial erzeugte SrTe-Nanostrukturen und Korngrenzen zur Phononenstreuung enthielt, bei einer Temperatur von 915 K einen Wert von 2.2 für ZT , wobei die große Gütezahl in erster Linie auf die geringe Gitterwärmeleitfähigkeit von $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ zurückgeführt wurde.^[4] Daneben wurden kleine Werte für κ in Verbindung mit großen Werten für ZT in Materialien mit Phononenglas-Elektronenkristall-Verhalten beobachtet, wobei die kleinen Werte für κ auf komplexe Elementarzellen, z. B. $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ mit Skutterudit-Struktur oder die Zintl-Phase $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, zurückgeführt wurden.^[5] Insgesamt basiert die Entwicklung von TE-Materialien auf der Verwendung von Schwermetallen und hochdotierten Halbleitern, im Idealfall in Verbindung mit komplexen Elementarzellen mit vielen Atomen. Durch Einschlüsse von Nanostrukturen und Korngrenzen lassen sich eine verbesserte Phononenstreuung und damit eine Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit erreichen.^[6] Leider sind die verwendeten Schwermetalle oft toxisch (Pb) oder rar (Te), und die komplexen Elementarzellen sowie das Einbringen von Nanostrukturen erfordern zusätzlich eine genaue und oft kostenintensive Produktionskontrolle.^[5]

Eine überraschende und möglicherweise einschneidende Entdeckung gelang Zhao und Mitarbeitern, die jüngst entlang der *b*-Achse von SnSe-Einkristallen bei 923 K für ZT einen neuen Rekordwert von 2.6 beobachteten.^[7] Entlang der *c*-Achse wurde ein ebenfalls sehr großer Wert von 2.3 gefunden, während der Wert entlang der *a*-Achse moderater ist und bei etwa 0.8 liegt (Abbildung 1). Eine solch hohe thermoelektrische Effizienz widerspricht gängigen Regeln, da SnSe aus vergleichsweise leichten Metallen mit einer einfachen Elementarzelle besteht, wodurch dieser Halbleiter in der Vergangenheit von der Forschung auf dem Gebiet der Thermoelektrik ignoriert wurde.

Dieser Rekordwert wurde ohne eine Optimierung der Ladungsträgerkonzentration erzielt, womit SnSe nur moderate Werte für den Leistungsfaktor aufweist, die bei 850 K entlang der *a*-, *b*- und *c*-Achsen bei 2.1, 10.1 bzw. $7.7 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ liegen. Es ist anzunehmen, dass die Gütezahl durch Dotieren, Legieren, Änderung der Bandstruktur oder weitere, bei anderen TE-Materialien angewendete Optimierungsmethoden noch vergrößert werden kann. Beispielsweise

[*] H. Zhang, Prof. Dr. D. V. Talapin
Department of Chemistry and James Franck Institute
University of Chicago
Chicago, IL 60637 (USA)
E-Mail: dvtalapin@uchicago.edu
Prof. Dr. D. V. Talapin
Center for Nanoscale Materials, Argonne National Lab
Argonne, IL 60439 (USA)

[**] Wir bedanken uns für Unterstützung durch die II-VI Foundation.

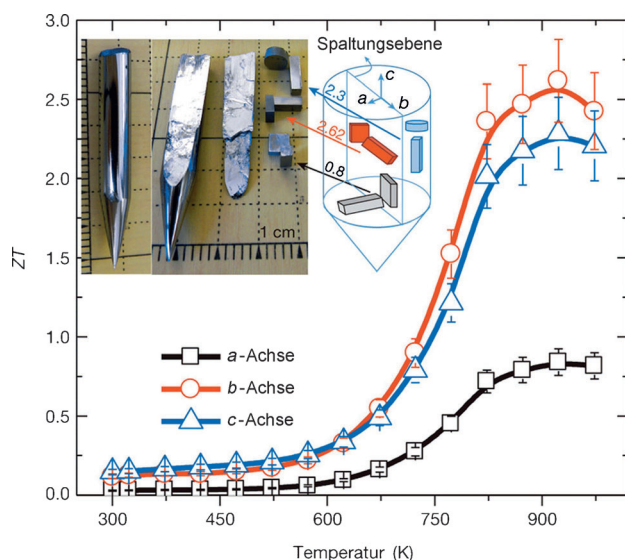


Abbildung 1. Gütezahl ZT entlang verschiedener Achsen des SnSe-Kristalls. Die Einschübe zeigen links einen typischen Einkristall, in der Mitte einen entlang der (100)-Ebene aufgetrennten Einkristall und rechts Proben, die durch Schnitte entlang der a -, b - und c -Achsen erhalten wurden. Die eingefügte Grafik verdeutlicht die Richtung der Achsen im Einkristall. Wiedergabe aus Lit. [7] mit freundlicher Genehmigung der Nature Publishing Group.

beträgt der Leistungsfaktor für optimiertes p-dotiertes BiSbTe^[6c] und PbTe^[4] etwa 40 bzw. 27 $\mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ und übertrifft den Leistungsfaktor von SnSe damit um ein Vielfaches.

SnSe überragt andere Materialien durch eine äußerst niedrige Wärmeleitfähigkeit, die für die Hochtemperaturphase mit Raumgruppe $Cmcm$ beobachtet wurde. Oberhalb 800 K beträgt κ_L entlang aller Achsen weniger als $0.25 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ und ist damit deutlich kleiner als die Gitterwärmeleitfähigkeit von etwa $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, die für das p-dotierte PbTe nach Optimierung der Phononenstreuung durch Einfügen von Nanostrukturen und Korngrenzen erzielt wurde.^[4] Zhao et al. führen diese äußerst niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit von SnSe auf die starke Anharmonizität der chemischen Bindungen dieses Kristalls mit Schichtstruktur zurück. Unter Verwendung von Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde der Grüneisen-Parameter γ berechnet, der die Änderung der Phononenfrequenz bei einer Volumenänderung des Kristallgitters beschreibt; bei Kristallen mit harmonischen Bindungen wäre dieser Parameter gleich null. Die Gitterschwingungen in SnSe zeigen ungewöhnlich große Anharmonizitäten, wobei die Mittelwerte für γ entlang der a -, b - und c -Achse 4.1, 2.1 bzw. 2.3 betragen, mit einem Maximalwert von 7.2. Im Unterschied dazu beträgt der Grüneisen-Parameter für PbTe lediglich 1.45. In einem anharmonisch schwingenden Kristallgitter können die Phononen nicht als Elementaranregungen mit unendlicher Lebensdauer angesehen werden, sondern können streuen, sich zu einem neuen Phonon vereinen oder zerfallen, was zu geringen Werten für κ_L und einer Erhöhung der Gütezahl führt. Es ist zu hoffen, dass sich – z. B. durch Raman-Spektren bei unterschiedlichen hydrostatischen Drücken – in naher Zukunft experimentelle

Werte für γ erhalten lassen werden, um so die DFT-Ergebnisse zu bestätigen oder eine weitere überraschende Eigenschaft des SnSe zu entdecken.

Anharmonizität könnte die neue Stoßrichtung in der Entwicklung neuer TE-Werkstoffe sein sowie zur theoretischen und experimentellen Suche nach neuen Materialien mit großer Anharmonizität der Phononen und hoher thermoelektrischer Effizienz anregen. Dabei ist SnSe nicht das einzige unvorhergesehene Mitglied der TE-Familie: Jüngst wurde auch über die polykristallinen $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ ^[8] und Cu_{2-x}Se ^[9] berichtet, die ebenfalls geringe Werte für κ_L aufweisen, die wiederum bei etwa 1000 K zu Gütezahlen von 1.7 und 1.5 führen. Beide Materialien bestehen ebenfalls aus vergleichsweise leichten Elementen und haben einfache Elementarzellen. Eine besondere Eigenschaft dieser Materialien ist ein hoher Grad an Unordnung der Kupfer(I)-Ionen, die im starren, kubisch-flächenzentrierten Gitter aus Schwefel- oder Selenanionen hoch mobil sind. Bei hohen Temperaturen führt das zu einem Phononenflüssigkeit-Elektronengas-Verhalten,^[9] was in einer Reduktion der Gitterwärmeleitfähigkeit resultiert. Überraschenderweise zeigt das leichtere $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ eine geringere Gitterwärmeleitfähigkeit ($< 0.35 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) und eine größere Gütezahl als das schwerere Cu_{2-x}Se , was He et al. auf eine stärkere Anharmonizität der Kupfersulfidbindungen zurückführen.^[8]

Organische Halbleiter sind eine weitere neue Klasse von TE-Materialien und bestehen dabei ausschließlich aus häufig vorkommenden, ungiftigen Elementen. Abgesehen von ihrer Flexibilität, einem geringen Gewicht und niedrigen Kosten bieten organische Materialien auch den Vorteil, dass sie nicht immer dem Wiedemann-Franzschen Gesetz folgen, d. h., dass oft nur eine schwache Korrelation zwischen elektrischer Leitfähigkeit σ und Wärmeleitfähigkeit κ besteht.^[10] Durch Optimierung des Dotierniveaus in Kompositen von Poly-3,4-ethyldioxythiophen und Polystyrolsulfonat konnte kürzlich bei Raumtemperatur eine Gütezahl von 0.42 erreicht werden.^[11]

Durch die Entwicklung neuer Materialien und Konzepte, die schon in naher Zukunft zu technischen Durchbrüchen führen könnten, machen sich die Ausgaben für energiebezogene Forschung bezahlt. Zhao et al. stellten das erste Material aus häufig vorkommenden, untoxischen Elementen vor, das eine Gütezahl $ZT > 2$ aufweist und echte Aussichten auf eine kommerzielle Anwendung zur Stromgewinnung aus heißen Abgasen bietet. Ebenso wichtig ist, dass diese überraschenden Befunde zu einer neuen Untersuchung grundlegender Designprinzipien thermoelektrischer Materialien anregen und die Wichtigkeit innovativen Denkens belegen.

Eingegangen am 27. Mai 2014

Online veröffentlicht am 14. Juli 2014

- [1] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, D. T. Morelli, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 471–473.
- [2] L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 251–268.
- [3] a) J. P. Heremans, V. Jovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Sci-*

- ence **2008**, 321, 554–557; b) Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, *Nature* **2011**, 473, 66–69.
- [4] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, 489, 414–418.
- [5] a) G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 105–114; b) M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1043–1053.
- [6] a) L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 12727–12731; b) L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 16631–16634; c) 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, 634–638.
- [7] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2014**, 508, 373–377.
- [8] Y. He, T. Day, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3974–3978.
- [9] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G. J. Snyder, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 422–425.
- [10] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 719–723.
- [11] O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazzaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren, X. Crispin, *Nat. Mater.* **2014**, 13, 190–194.