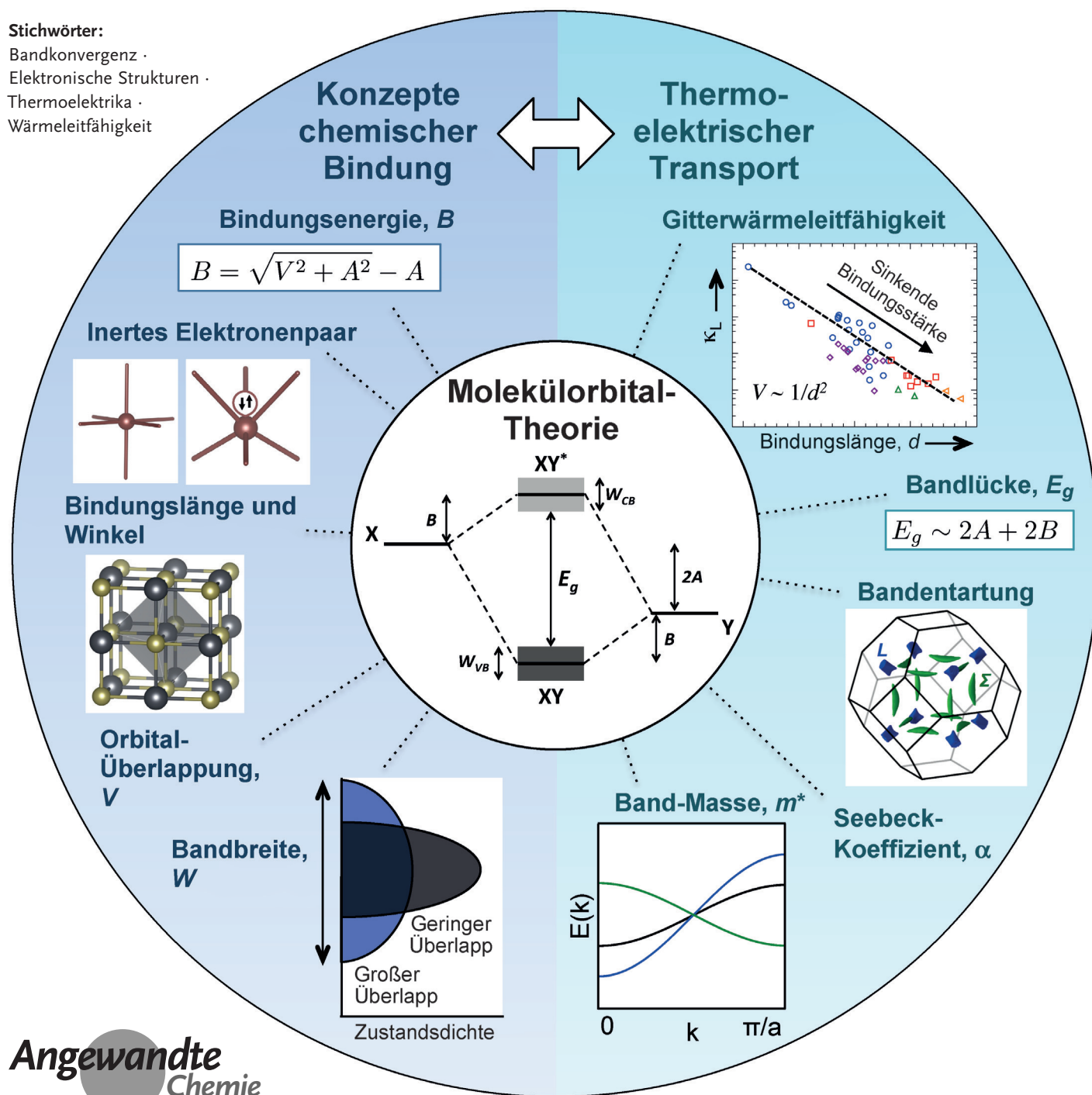


Denken wie ein Chemiker: Thermoelektrika intuitiv

Wolfgang G. Zeier, Alex Zevalkink, Zachary M. Gibbs, Geoffroy Hautier, Mercuri G. Kanatzidis* und G. Jeffrey Snyder*

Stichwörter:

Bandkonvergenz ·
Elektronische Strukturen ·
Thermoelektrika ·
Wärmeleitfähigkeit

Effiziente thermoelektrische Materialien werden durch ein Zusammenspiel von stark voneinander abhängenden Transporteigenschaften erreicht. Um diese wesentlich zu beeinflussen, wird ein tieferes Verständnis der Chemie und Physik in Festkörpern benötigt. Auf der Grundlage von Molekülorbitaldiagrammen, der „Tight-Binding“-Methode und dem klassischen Verständnis von Bindungsstärken betrachten wir das gezielte Design thermoelektrischer Materialien. Hierbei werden Parameter wie Elektronegativität, Bandbreite, Orbitalüberlappung sowie Bindungsenergie und -länge herangezogen, um Trends der elektronischen Eigenschaften wie Größe und Temperaturabhängigkeit von Bandlücken, effektive Masse der Ladungsträger sowie Bandentartung und Bandkonvergenz zu erklären. Gitterwärmeleitfähigkeiten werden in Bezug auf die Kristallstruktur und Bindungsstärke behandelt, um den Einfluss von Bindungslängen zu verdeutlichen. Wir zeigen, wie Symmetrie und Stärke von Bindungen den Transport von Elektronen und Phononen beeinflussen und wie gezielte Strategien zu Veränderungen und zur Verbesserung thermoelektrischer Effizienz führen können.

1. Einleitung

Historisch gesehen war die breite Implementierung thermoelektrischer Energieumwandlung in kommerziellen Anwendungen immer durch niedrige Materialeffizienz beschränkt.^[1,2] Dank intensiver Forschungsaktivitäten im letzten Jahrzehnt konnte diese jedoch verdoppelt werden, was zu einem neuerlichen kommerziellen Interesse geführt hat. Moderne Entwicklungen wie beispielsweise das Verständnis der Effekte von Nanostrukturierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften,^[3,4] „band engineering“ von Bleichalkogeniden,^[5,6] superionischen Leitern^[7,8] und komplexen Kristallstrukturen^[9–14] konnten zu einer Erhöhung der Effizienz beitragen. Es gibt einige ausführliche Übersichtsartikel über historische und neuere Erfolge auf dem Gebiet der Thermoelektrik.^[4,5,13,15–24] Hier werden wir erläutern, wie einfache chemische Konzepte zu effektiven Strategien führen können, um einerseits Thermoelektrika zu verbessern und andererseits die komplexe Halbleiterchemie besser zu verstehen.

Hohe thermoelektrische Effizienz kann in Materialien mit hohem Seebeck-Koeffizienten α , hoher elektrischer Leitfähigkeit σ (niedriger elektrischer Widerstand ρ) und niedriger Wärmeleitfähigkeit κ erreicht werden. Die thermoelektrische Gütezahl zT („figure of merit“) vereint diese Größen zu einer einzigen, die gemeinhin zur Bewertung des thermoelektrischen Potentials eines Materials herangezogen wird [Gleichung (1)].

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_L + \kappa_e} T \quad (1)$$

Leider sind all diese Eigenschaften eng miteinander verknüpft, was eine Optimierung von zT erschwert. Der thermoelektrische Qualitätsfaktor β ist daher als Maß der Leis-

Aus dem Inhalt

| | |
|--|------|
| 1. Einleitung | 6939 |
| 2. Chemische Bindung und Elektronentransport | 6940 |
| 3. Chemische Bindung und Phononentransport | 6947 |
| 4. Zusammenfassung und Ausblick | 6951 |

tung eines Materials beliebt, da er den maximal möglichen Wert von zT auf die grundlegendsten und wichtigsten Parameter reduziert. Für typische Streumechanismen und bei optimierter Ladungsträgerkonzentration ergibt sich Gleichung (2).^[25]

$$\beta \propto \frac{N_V}{m_I^* \kappa_L} \quad (2)$$

N_V ist der Bandentartungsgrad, m_I^* die effektive Inertialmasse der Ladungsträger entlang der Leitungsrichtung und κ_L die Gitterwärmeleitfähigkeit. Ein hoher Entartungsgrad des Bandes, eine niedrige effektive Masse und niedrige Wärmeleitfähigkeiten des Gitters führen zu hohen Gütezahlen.^[26] Ein Anstieg von N_V bedeutet anschaulich, dass mehr Pfade für die Leitung der Ladungsträger vorhanden sind, die zu einem Elektronentransport führen,^[17] während minimierte m_I^* die Beweglichkeit der Ladungen erhöht ($\mu = \frac{e\tau}{m_I^*}$, mit der Streurelaxationszeit τ und der effektiven Masse innerhalb des relevanten Bandes entlang der Transportrichtung m_I^*).

Die effektive Masse basierend auf der Zustandsdichte („density of states“, DOS), m_{DOS}^* , ist mit m_I^* über m_{band}^* verknüpft [Gleichung (3)].^[5,19]

$$m_{\text{DOS}}^* = N_V^{2/3} m_{\text{band}}^* \quad (3)$$

[*] Dr. W. G. Zeier, Prof. G. J. Snyder

Department of Materials Science and Engineering
Northwestern University, Evanston, IL 60208 (USA)
E-Mail: jeff.snyder@northwestern.edu

Dr. A. Zevalkin

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

Z. M. Gibbs

Division of Chemistry and Chemical Engineering
California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125 (USA)

Prof. G. Hautier

Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN)
Université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

Prof. M. G. Kanatzidis

Department of Chemistry
Northwestern University, Evanston, IL 60208 (USA)
E-Mail: m-kanatzidis@northwestern.edu

Für die effektive Masse innerhalb eines einzelnen Bandes (sphärische Fermi-Tasche) gilt $m_{\text{band}}^* = m_i^*$. Bei einer gegebenen Ladungsträgerkonzentration kann eine hohe Thermokraft α entweder durch einen hohen Bandentartungsgrad N_V oder durch eine große effektive Masse m_{band}^* erreicht werden. Während ein großes N_V zu einem realen Anstieg des Qualitätsfaktors β und somit von zT führt, bedeutet eine hohe effektive Masse m_{band}^* eine Erhöhung der Streuung von Ladungsträgern und ist schlussendlich nachteilig für die thermoelektrische Gütezahl [Gl. (2)].

Diese enge Verknüpfung zeigt auf wie wichtig es ist, die grundlegenden Eigenschaften präzise zu kontrollieren, um den zT -Wert eines Materials zu optimieren. Während die Kontrolle der Ladungsträgerkonzentrationen oftmals mittels aliovalenter Substitution (d.h. Dotierungen) oder durch Ausnutzen von intrinsischen Defekten erlangt wird,^[27–34] sind die Eigenschaften von β nicht einfach zu kontrollieren, ohne die Bindungswechselwirkungen des Materials zu verändern. Die Optimierung der thermoelektrischen Transporteigenschaften eines Festkörpers erfordert daher ein umfassendes Verständnis der grundlegenden Eigenschaften wie der effektiven Masse von Ladungsträgern, des Bandentartungsgrads, der Bandlücke (um den Einfluss von Minoritätsladungen zu unterdrücken)^[35] sowie der Geschwindigkeiten und Streuung von Phononen. Die genannten Eigenschaften sind abhängig von der Strukturchemie eines Festkörpers und können daher von chemischer Seite aus betrachtet werden. In den folgenden Passagen wird ein chemisch intuitiver Ansatz vorgestellt, der dazu dienen soll, die wesentlichen Probleme thermoelektrischer Materialien zu verstehen. Der zentrale

Ansatz ist hierbei ein vereinfachtes Modell der Bandstruktur eines Materials für Energien in der Nähe der Bandlücke. Dies verknüpft ein intuitives Verständnis von chemischen Bindungen und Elektronentransport. Die elektronischen und thermischen Transporteigenschaften werden mit Größen wie Bindungscharakter, Stärke der chemischen Bindung und Elektronegativität in Verbindung gebracht. Durch den Einsatz von chemischer Intuition versuchen wir, einen qualitativen Eindruck vom thermoelektrischen Transport und von Halbleitereigenschaften im Allgemeinen zu vermitteln.

2. Chemische Bindung und Elektronentransport

Im folgenden Abschnitt behandeln wir die herausfordernde Aufgabe, gezielt Eigenschaften wie die effektive Masse oder die Größe der Bandlücke zu verändern und eine Konvergenz von mehreren Bändern zu erzeugen. Dies geschieht mithilfe eines vereinfachten Modells für Bindungen und Bändern in der Nähe der Bandlücke. Für tiefere und präzisere Betrachtungen der vorgestellten Modelle verweisen wir auf die Publikationen von Burdett,^[36] Hoffmann^[37] und Whangbo^[38] und, in Kombination mit der „Tight-Binding“-Methode, auf Rohrer^[39] und Harrison.^[40]

2.1. Vereinfachtes Bindungsmodell

Die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) ist ein wichtiges Konzept, um Bindungswechselwirkungen in Molekülen zu



Wolfgang Zeier promovierte 2013 in Anorganischer Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Unter der Leitung von Prof. Wolfgang Tremel und Prof. Jeffrey Snyder beschäftigte er sich mit dem thermoelektrischen Transport in quaternären Seleniden und Zintl-Phasen. Nach Postdokoraten an der University of Southern California und am California Institute of Technology leitet er nun eine Nachwuchsgruppe an der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Seine Forschungsinteressen beinhalten die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Materialien mit Blick auf Thermoelektrika und Ionenleiter.



Zach Gibbs ist Doktorand am California Institute of Technology und erforscht die Bandkonvergenz von thermoelektrischen Materialien mit Jeff Snyder. Hierfür untersucht er den Elektronentransport in thermoelektrischen Materialien und entwickelt Beziehungen zwischen ihrer elektronischen Struktur und ihren thermoelektrischen Eigenschaften. Er spezialisiert sich hierbei auf eine Kombination der Charakterisierung optischer, elektronischer und ab-initio berechneter Eigenschaften verbunden mit halbempirischen Transportmodellen.

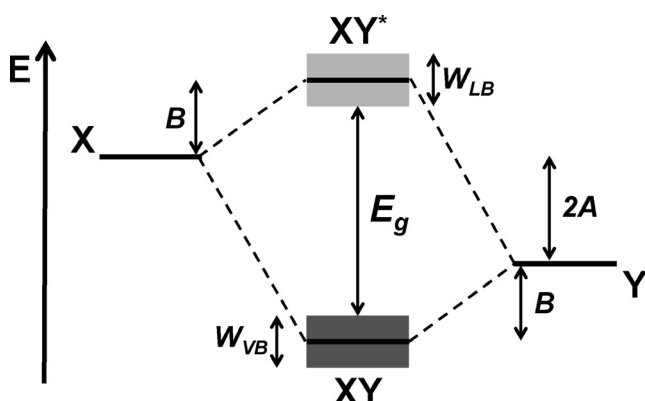


Dr. Alex Zevalkin erhielt ihren B.S. von der Michigan Technological University in 2008 und promovierte 2014 unter der Leitung von Jeffrey Snyder am California Institute of Technology mit einem Fokus auf Zintl-Phasen-Thermoelektrika. Nach ihrer Promotion beschäftigte sie sich als NASA Postdoc Fellow am Jet Propulsion Laboratory mit der elektronischen Struktur von Skutterudit-Materialien. Zurzeit erforscht sie die Chemie unter hohen Drücken als Postdoktorandin am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden.



Geoffroy Hautier promovierte 2011 am Massachusetts Institute of Technology (MIT) in der Gruppe von Professor G. Ceder. Danach arbeitete er als FNRS Postdoctoral Researcher und Marie Curie Fellow in der Gruppe von Professor X. Gonze an der Université catholique de Louvain (UCL). Im September 2014 erhielt er eine Assistenzprofessur an der UCL. In seiner Forschung beschäftigt er sich mit dem Ab-initio-Materialdesign und Materialscreening in verschiedenen Gebieten wie Lithiumionenbatterien, transparente leitende Oxide und Thermoelektrika.

verstehen. Hier betrachten wir einen polar-kovalenten Halbleiter der Zusammensetzung XY (Abbildung 1). Wechselwirkungen zwischen den Atomorbitalen der Elemente X und Y resultieren in bindenden XY- und antibindenden XY*-Molekülorbitalen. Innerhalb eines Festkörpers bilden diese



$$E_g \sim 2A + 2B \quad B = \sqrt{V^2 + A^2} - A$$

Abbildung 1. Molekülorbital(MO)-Schema für die Bildung eines Bandes und der Bandlücke in einem Material XY, mit der Energiedifferenz $2A$ zwischen den Atomorbitalen (X und Y), der Bandbreite W (im Energieraum) des Leitungs- und Valenzbandes und die Bindungsenergie B . Die Größe der Bandlücke E_g wird von den verschiedenen energetischen Parametern A , B und W beeinflusst. XY und XY* sind die bindenden bzw. antibindenden MOs.

Molekülorbitale dann Bänder. Gemäß Hoffmann^[37] kann aus den MO-Energien direkt auf die zugehörigen Zustandsdichten geschlossen werden. Dieser LCAO-Ansatz („linear combination of atomic orbitals“) kann genutzt werden, um die elektronische Struktur eines dreidimensionalen Festkörpers mithilfe der „Tight-Binding“-Methode^[40] zu beschreiben. Die Energiedifferenz zwischen bindendem und antibindendem Molekülorbital (HOMO-LUMO-Abstand in Molekülen) entspricht im Festkörper der Bandlücke E_g zwischen dem Valenz- und Leitungsband. Die Größe der Bandlücke ist somit abhängig von den Parametern der Bindung in Abbildung 1: $2A$ ist die Energiedifferenz zwischen den Atomorbitalen, B die Stärke der Bindungswechselwirkungen (d. h. Bindungsenergie) und W_{VB} und W_{LB} sind die Dispersionen des Valenz- und Leitungsbandes.

Die Differenz A der Energien der Atomorbitale von X und Y kann im Grunde genommen als Differenz der Ionisierungsenergien verstanden werden. Je größer die Ionisierungsenergie eines Elementes, d. h. höhere Elektronegativität EN, desto energetisch tiefer liegen die Atomorbitale (Koopman'sches Theorem).^[41] Im „Tight-Binding“-Ansatz repräsentiert A die polare Energie.^[42] In Abbildung 1 hat das Element X eine niedrigere Elektronegativität als Y und wäre somit die kationische Spezies. Y wäre entsprechend das Anion. Es konnte schon in einigen Materialien gezeigt werden,^[43] dass eine größere EN-Differenz zwischen X und Y zu einer größeren Bandlücke führt. In einigen Fällen, beispielsweise LiF ($E_g = 13.6$ eV) und KI ($E_g = 6.3$ eV) im selben Strukturtyp, ist die größere Bandlücke ausschließlich auf ein größeres A zurückzuführen.

Weiterhin beeinflusst die Differenz der Elektronegativität den Orbitalcharakter der Bänder. In Abbildung 1 hat daher der antibindende Zustand XY* mehr Ähnlichkeit zu X, während der bindende Zustand eher mit Y vergleichbar ist. In der Sprache des LCAO-Ansatzes hat Y im bindenden Molekülorbital von XY einen höheren Orbitalkoeffizienten als X. Dieser partielle Charakter ist eng verbunden mit der Polarität der Bindung (α_p), die mittels $\alpha_p = A/\sqrt{V^2 + A^2}$ beschrieben werden kann. Ein eher ionischer Festkörper mit großem A wird entsprechend Valenzbänder mit hauptsächlich anionischem Y-Charakter und Leitungsband mit kationischem X-Charakter enthalten.^[*] In einem eher kovalenten Material liegen nahezu gleichwertige Beiträge der Atomorbitale von X und Y im Valenz- und Leitungsband vor.

Die Bindungsenergie B resultiert aus der Stabilisierung des bindenden und der Destabilisierung des antibindenden Molekülorbitals gegenüber den ursprünglichen Atomorbitalen. Unabhängig davon, ob ein einfaches MO eines zweiatomigen Moleküls oder eine komplette „Tight-Binding“-Betrachtung für einen heteronuklearen tetraedrisch-kooordinierten Halbleiter durchgeführt wird, ergibt sich als resultierende Bindungsenergie gemäß Gleichung (4) mit der Polari-

$$B = \sqrt{V^2 + A^2} - A \quad (4)$$

[*] In Isolatoren mit großer Bandlücke sind die Elektronen nicht frei beweglich, und das Bandmodell bricht zusammen. Beispielsweise dominieren in NaCl Cl-3p-Zustände das Valenzband, während leere Cl-4s-Orbitale das Leitungsband bilden.^[170]



Mercouri Kanatzidis erhielt seinen B.Sc. an der Aristotle University in Griechenland und seinen Ph.D. an der University of Iowa. Anschließend arbeitete er als Postdoktorand an der University of Michigan und der Northwestern University. Heute ist er Professor für Chemie und Materialwissenschaften an der Northwestern University in Evanston, Illinois. Des Weiteren hat er eine Anstellung am Argonne National Laboratory. Seine Interessen umfassen das Design und die Synthese neuer Materialien mit ungewöhnlichen strukturellen/physikalischen Eigenschaften und Anwendungen zur Energieumwandlung, Energiedetektion, Umweltsanierung und Katalyse.



G. Jeffrey Snyder ist Professor für Materialwissenschaften an der Northwestern University in Evanston, Illinois. Seine Interessen liegen im Bereich der Materialphysik und -chemie von Thermoelektrika, wie dem Band-Engineering, dem Design von komplexen Zintl-Verbindungen und nanostrukturierter Kompositen. Sein interdisziplinärer Ansatz resultiert aus seinen Arbeiten in der Festkörperchemie an der Cornell University und dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung sowie im Bereich der Physik der Stanford University und der thermoelektrischen Forschung am NASA/Jet Propulsion Laboratory und am California Institute of Technology.

tät A und der Stärke der Kopplung mit den nächsten Nachbarn V (Orbital-Überlapp-Wechselwirkung).^[39,40]

Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Wechselwirkungen und das Mischen von atomaren Zuständen immer die Energieseparation der resultierenden Molekülorbitale beeinflusst. Generell ist die Destabilisierung des antibindenden MOs größer als die Stabilisierung des bindenden MOs. Jedoch vernachlässigen wir diesen Effekt aus Gründen der Einfachheit als Effekt zweiter Ordnung. Ganz intuitiv zeigt Gleichung (4), dass eine große Energiedifferenz zwischen den Atomorbitalen (großes A) zu einer geringeren kovalenten Bindungsenergie B führt.

Die Wechselwirkung durch Orbitalüberlappung V entsteht aus einer Kombination der Wechselwirkungen aller benachbarten Orbitale. Abhängig von der Symmetrie der Wechselwirkungen können z. B. $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$ oder $V_{pp\sigma}$ vorliegen, die für s- und p-Orbitale sowie für σ -symmetrische Wechselwirkungen durch nächste Nachbarn stehen.^[40] Wie Abbildung 2a zeigt, wird eine σ -Bindung durch zwei p-Orbitale immer zu einer stärkeren Überlappung führen als eine π -Bindung. In allen Arten von Orbitalwechselwirkungen nimmt V mit steigender Distanz d gemäß Gleichung (5) ab.

$$V \sim \frac{1}{d^2} \quad (5)$$

Unabhängig davon, welche Quantenzahlen vorliegen (z. B. 3p, 4p und 5p), können die Wechselwirkungen der Valenzschale immer über dieselbe Gleichung in Abhängigkeit von d beschrieben werden.^[40] Elemente der Gruppe 14 (Diamantstruktur) dienen als gutes Beispiel dafür, wie die Atomgröße und somit die Bindungsstärke die Bandlücke in kovalenten homonuklearen Festkörpern ($A = 0$) beschreiben kann. Hier vereinfacht sich Gleichung (4) zu $B = V$. Somit ergibt sich ein Trend in den Bandlücken ($E_g(\text{C}) > E_g(\text{Si}) > E_g(\text{Ge}) > E_g(\alpha\text{-Sn})$) aufgrund der schwächer werdenden Or-

bitalwechselwirkung (ansteigendes d). Dies führt wiederum zu niedrigen Bindungsstärken, und die energetische Aufspaltung zwischen den sp^3 -bindenden und sp^3 -antibindenden Bändern von C nach Sn verringert sich.^[44]

Dieser allgemeine Ansatz über die „Tight-Binding“-Methode liefert eine nachvollziehbare Beschreibung elektronischer Strukturen für sowohl kovalente als auch ionische Festkörper. Er kann daher als guter Ausgangspunkt dienen, um komplexere Materialien zu beschreiben, die oftmals gemischtleitende Eigenschaften aufweisen.

Die Breite (oder Dispersion) eines elektronischen Bandes W ist ein entscheidendes Maß für die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern. Beispielsweise kann ein größeres W die Bandlücke verkleinern (siehe Abbildung 1). Für $W > B + A$ nähern sich die Zustände von XY und XY^* energetisch an und erzeugen überlappende Bänder – ein Metall oder Halbmetall entsteht.

Die Verbreiterung individueller Zustände zu einem Band ist die einfachste Interpretation der Bandbreite W . Abbildung 2a zeigt schematisch eine Kette aus s- und p-Orbitalen. Hierbei steigt die Bandbreite des Valenz- und Leitungsbandes im Energieraum aufgrund erhöhter Orbitalüberlappung benachbarter Molekülorbitale gleicher Energie. Die Hückel-Theorie beschreibt die Bandbreite über das Resonanz- oder Transfer-Integral.^[36] In einem homonuklearen Festkörper ($A = 0$) wird die Bandbreite nach $W = 4V$ (im eindimensionalen Fall)^[44] nur von der Überlappung bestimmt. Im Fall einfacher σ -Wechselwirkungen von s-Orbitalen ist $V = V_{ss\sigma}$ oder $V = V_{pp\pi}$ für π -Wechselwirkungen von p-Orbitalen.

Symmetrische s-Wechselwirkungen sind in Abbildung 2 gezeigt – bindend bei $\vec{k} = 0$ (Γ -Punkt) und antibindend bei $\vec{k} = \pi/a$ (X-Punkt). Daraus resultiert ein Bandverlauf mit steigender Energie in Richtung der Kante der Brillouin-Zone – d. h. das Band verläuft „bergauf“. Wechselwirkungen von p-Orbitalen führen zu einem Abfall in $E(k)$ und somit zu einem „bergab“ verlaufenden Band (Abbildung 2).^[37] Der „Tight-Binding“-Ansatz zeigt jedoch auch,

dass sich in tetraedrisch koordinierten und kovalent gebundenen Elementen ($A = 0$) die individuellen s- und p-Zustände so sehr in ein einzelnes Valenzband verbreitern, dass die Bandbreite durch die Energiedifferenz $\varepsilon_s - \varepsilon_p$ der s- und p-Orbitale gegeben ist (Abbildung 3).^[39,40] Im tetraedrisch koordinierten Fall laufen am Γ -Punkt die energetisch höher liegenden p-Zustände des Valenzbandes bergauf in die niedriger liegenden s-Zustände, die selber energetisch bergauf laufen. Dies führt zu einer s-p-Bandbreite, die hauptsächlich aus der energetischen Differenz zwischen den s- und p-Orbitalen $\varepsilon_s - \varepsilon_p$ resultiert (Abbildung 3b,c). Während die Bindungslänge d von Sn über Ge und Si zu C abnimmt,

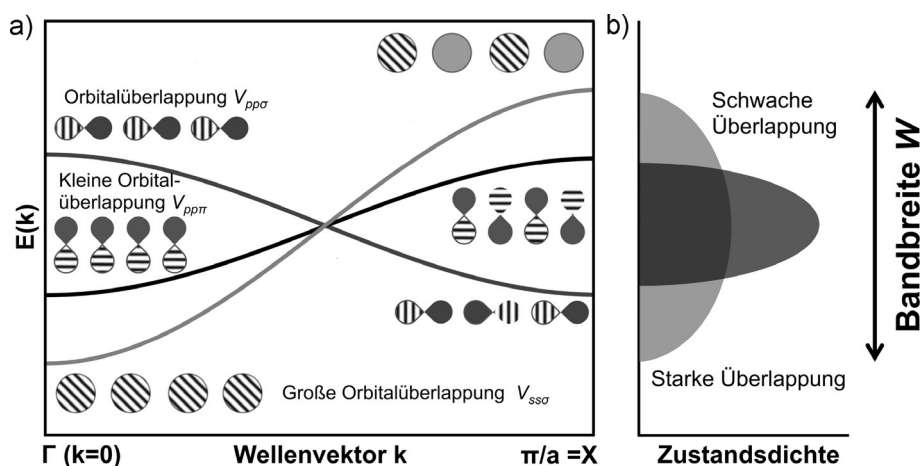


Abbildung 2. a) $E(k)$ -Dispersionskurven in der ersten Brillouin-Zone für eine periodische Anreicherung von s- und p-Orbitalen mit σ - und π -artigen Wechselwirkungen. Eine stärkere Überlappung durch σ -Wechselwirkungen oder geringerer Bindungslänge führt zu breiterer Banddispersion zwischen den phasengleichen (bindenden) bei $\vec{k} = 0$ und phasenverschobenen (antibindenden) Orbitalen bei $\vec{k} = \pi/a$. b) Die größere Dispersion führt zu einer niedrigen Zustandsdichte (in 3D) und einer geringen effektiven Masse der Ladungsträger im jeweiligen Band.

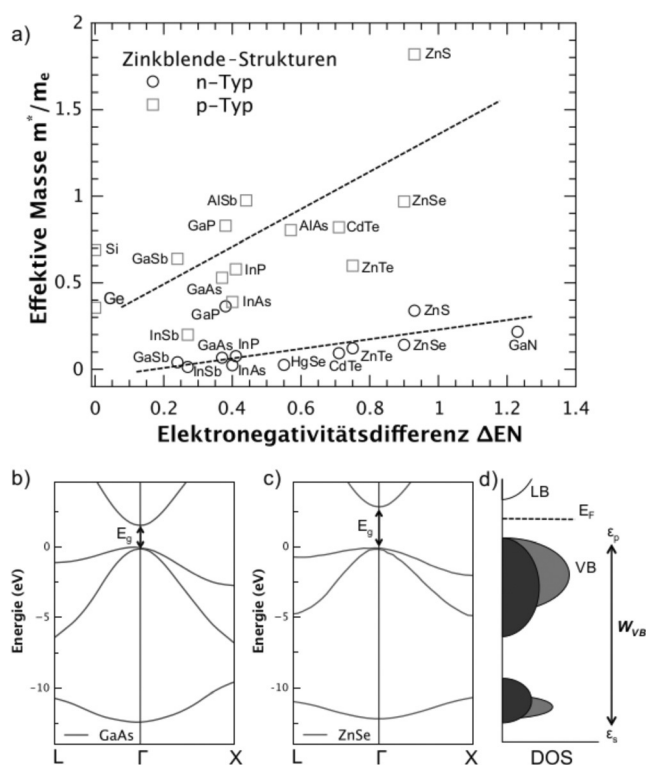


Abbildung 3. a) Anstieg der effektiven Masse mit steigender Elektronegativitätsdifferenz ΔEN in tetraedrisch kovalent gebundenen Materialien in der Zinkblende-Struktur. Mit der „Tight-Binding“-Methode^[46] berechnete Bandstrukturen der Valenzbänder von GaAs (b) und ZnSe (c) zeigen den Einfluss der Polarität A (ΔEN). Während sich mit steigendem A die energetische Differenz $\epsilon_s - \epsilon_p$ nicht ändert, resultiert ein schmaleres p-Band bei größerer Elektronegativitätsdifferenz. Dies führt zu einem Anstieg der Zustandsdichte DOS (d) und somit zu höheren effektiven Massen, die zu geringer Beweglichkeit der Ladungsträger führen. Daten entnommen aus Lit. [45].

bleibt $\epsilon_s - \epsilon_p$ und somit auch die Bandbreite W relativ konstant. Dies erklärt, warum ein Anstieg von B in der Serie von Sn zu C zu einer starken Vergrößerung der Bandlücke führt.^[44] Während der hybridisierte sp^3 -Zustand zur Beschreibung der Strukturchemie hilfreich sein kann, muss dies nicht immer zu einer akkuraten Beschreibung der elektronischen Energien führen.

Für polare Verbindungen ($A \neq 0$) nimmt die Dispersion der Bänder generell ab wenn A ansteigt, da der Überlapp V aufgrund der größeren energetischen Differenz benachbarter Atomorbitale weniger effektiv ist. Daher können wir annehmen, dass ionische Materialien große Bandlücken E_g aufweisen und gleichzeitig schmale Bänder (kleines W). Diese schmalen Bänder führen zu schweren und lokalisierten Ladungsträgern.^[39] Dies ist sicherlich intuitiv einfacher im Realraum zu verstehen; lokalisierte Elektronen wechselwirken mit dem Gitter und polarisieren ihre Umgebung, während sie sich bewegen. Während des Transports bewegt sich somit eine Polarisationswolke durch das Gitter, was zu Elektronen mit hoher effektiver Masse und niedriger Beweglichkeit führt.^[44]

Ein schmales Band (geringe Dispersion) kann daher durch Faktoren wie größere Bindungslängen und hohe Pola-

rität (d.h. hohe Differenz der Elektronegativität) entstehen oder auch durch Wechselwirkung von f-Orbitalen, die eine geringere Überlappung als p- oder s-Orbitale aufweisen. Schmale Energiebänder repräsentieren eine breite Parabel im Impulsraum (k -Raum) und damit auch eine hohe Zustandsdichte DOS (Abbildung 2b) und eine hohe effektive Masse des Bandes m_{band}^* . Dagegen bedeuten breite Bänder (hohe Energiedispersion) eine schmale Parabel mit niedriger m_{band}^* . Dies kann oft in Materialien mit kleinen Elektronegativitätsdifferenzen (kovalente Bindungen) erwartet werden.^[37,44]

Der Zusammenhang zwischen den hier beschriebenen Eigenschaften eines Bandes und den elektronischen Transporteigenschaften von Festkörpern wird in den folgenden Abschnitten erörtert. Es wird sich zeigen, dass ein chemisches Verständnis der Bindungen in Festkörpern mittels MO-Diagrammen und „Tight-Binding“-Ansätzen entscheidend dabei helfen kann, elektronische Bandstrukturen ohne aufwendige Rechnungen vorherzusagen.

2.2. Orbitalüberlappung und effektive Masse

Der Effekt ansteigender Ionizität (oder Polarität) kovalenter Verbindungen ist in Abbildung 3 dargestellt, die den Einfluss der Elektronegativitätsdifferenz ΔEN auf die effektive Masse eines Bandes in Verbindungen mit Zinkblende-Struktur zeigt. Mit steigender ΔEN (größeres A) entsteht ein Ladungstransfer zwischen den Ionen^[45] und die effektive Masse von n- und p-dotierten Materialien steigt aufgrund einer geringeren Dispersion des jeweiligen Bandes an.^[39]

Dies eröffnet die Möglichkeit, effektive Massen zu kontrollieren und zu verändern, indem die Atomorbitale über feste Lösungen modifiziert werden. Zum Beispiel besteht in einem vorwiegend ionischen Festkörper das Valenzband hauptsächlich aus Zuständen der Anionen, und die Substitution des Anions resultiert in Veränderungen der effektiven Masse der Löcher. Dieser Einfluss der Anionen-Substitution auf den thermoelektrischen Transport wurde für verschiedene feste Lösungen demonstriert, z. B. für $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbSe})_x(\text{PbS})_y$ und $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_{4-x}\text{S}_x$.^[47–49] In diesen Beispielen führt die Substitution mit stärker kovalenten Anionen zu einer besseren Überlappung im Valenzband und somit zu einer höheren Mobilität der Ladungsträger bei gleichzeitig veränderter Bandlücke (aufgrund von A). Kürzlich konnte gezeigt werden, dass nicht nur feste Lösungen, sondern selbst kleine Konzentrationen an Dotierungsdefekten die Beweglichkeit in den jeweiligen Bändern signifikant beeinflussen.^[50] Ist Lochleitung erwünscht, sollten daher kationische Dotierungsmittel verwendet werden, die das Valenzband nur minimal beeinflussen. Dieselben Überlegungen gelten auch für n-Halbleiter.^[50] Eine Vorhersage darüber, wie die Streurelaxationszeit τ vom zugrundeliegenden Gitter beeinflusst wird, ist schwierig. Der Vergleich der effektiven Massen und Bindungswechselwirkungen zwischen verschiedenen Materialien ist allerdings sehr hilfreich, um den Elektronentransport zu verstehen.

Komplexer wird die Beziehung zwischen chemischer Bindung und effektiver Masse der Ladungsträger in ternären

Verbindungen mit gemischten Bindungsarten (d.h. verschiedene Polyanionen oder unterschiedliche Kationenkoordination) oder bei starker Hybridisierung von d- oder f-Orbitalen mit p-Orbitalen an der Valenzbandkante.^[51] Zum Beispiel können in Zintl-Phasen mehrere kovalente Bindungsmotive vorherrschen. Obwohl der exakte Einfluss dieser Untergitter auf die Bänder schwer vorherzusagen ist, können sowohl die relative Ordnung der Bänder als auch die Natur des Leitungs- und Valenzbandes mit dieser Analyse weitestgehend verstanden werden.^[9,20,29,52]

2.3. Temperaturabhängigkeit der Bandlücke und Einflüsse inerter Elektronenpaare

Obwohl die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband nicht direkt in die thermoelektrische Gütezahl eingeht, spielt sie doch eine entscheidende Rolle für die Effizienz eines thermoelektrischen Materials. Wenn Ladungsträger thermisch über die Bandlücke angeregt werden, entstehen Minoritätsladungsträger, die den Hauptladungsträgern entgegenwirken. Sie verringern die Thermokraft und führen zu einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit aufgrund bipolarer Leitung. E_g legt daher die maximale Gütezahl und Temperatur fest, bei der ein Thermoelektrikum genutzt werden kann.^[54]

Abbildung 4 zeigt einen Vergleich der Temperaturabhängigkeit von E_g bei Halbleitern in der kovalent gebundenen Diamantstruktur und zu den eher ionischen Bleichalkogeniden in der Kochsalz-Struktur. In den meisten kovalent gebundenen und tetraedrisch koordinierten Materialien (wie Si, Ge, InAs, GaAs usw.)^[53] führt ein Anstieg der Temperatur zu einer Verkleinerung der Bandlücke. In PbQ ($Q = \text{Te, Se, S}$) hingegen zeigt sich mit steigender Temperatur

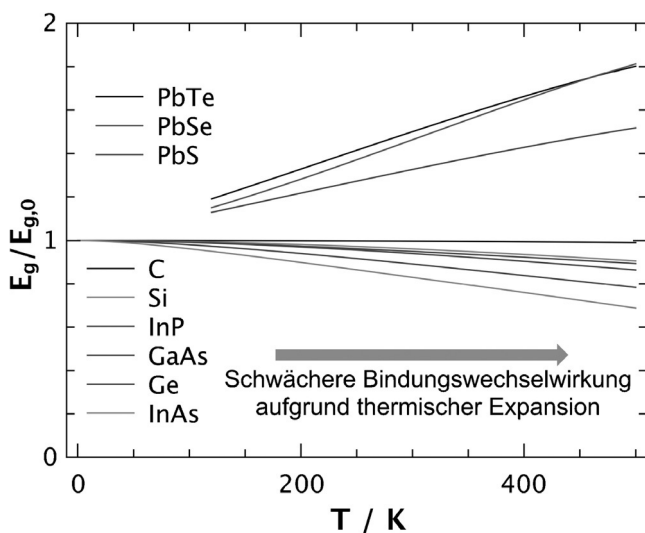


Abbildung 4. Temperaturabhängige normalisierte Bandlücke $E_g/E_{g,0}$ von tetraedrisch koordinierten Festkörpern und oktaedrischen Bleichalkogeniden.^[53,54] Mit steigender Temperatur vergrößern sich die Atomabstände aufgrund von thermischer Expansion. Während E_g in tetraedrisch sp^3 -gebundenen Festkörpern sinkt, erfolgt in PbQ ein Anstieg.

(und steigendem Druck)^[55] ein entgegengesetzter Trend. Dieser unerwartete Anstieg von E_g kann über eine kleiner werdende Bandbreite erklärt werden, da die Bandlücke durch Separation der Atomorbitale ($E_g \sim 2A$) festgelegt ist, während in einem ionischen Festkörper die kovalente Bindungsstärke wenig Einfluss ($B \sim 0$) hat.

In kovalenten tetraedrisch gebundenen Materialien ist die Bandbreite direkt mit der Energiedifferenz $\epsilon_s - \epsilon_p$ zwischen den s- und p-Orbitalen verknüpft (siehe Abbildung 3). Diese Energiedifferenz ist nahezu unabhängig von der Temperatur.^[39,40] Steigende Temperatur resultiert in einem Abfall der Bindungsstärke B (da $V \sim 1/d^2$) und führt somit zu einer Verkleinerung der Bandlücke, wie dies bei C, Si, Ge und α -Sn zu sehen ist. Auch in anderen tetraedrisch gebundenen Verbindungen, etwa in der MQ-Familie ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$; $Q = \text{S, Se, Te}$), kann dies beobachtet werden.

Im Fall von PbQ ($Q = \text{S, Se, Te}$) wird die Valenzbandbreite stark von den Überlappungen zwischen Pb- und Q-Zuständen beeinflusst (Abbildung 6). Eine steigende Bindungslänge führt zu einer geringeren Orbitalüberlappung, geringerer Dispersion in W_{VB} und damit auch zu einer Verschiebung der Valenzbandkante hin zu niedrigeren Energien und höherer Bandlücke. In diesen Materialien ist bei größerem A der Einfluss des Überlapps V auf die Bindungsstärke geringer [siehe Gl. (4)].^[44] Da die meisten Materialien mit steigender Temperatur expandieren, was zu einem sinkenden V führt, verringert sich die Bandlücke in kovalenten Halbleitern und steigt in ionischen Halbleitern mit steigender Temperatur.

Während theoretische Rechnungen^[54] bestätigen, dass die Elementarzelle die Bandlücke beeinflusst, ist dies bei PbQ nur die halbe Wahrheit. Das inerte Elektronenpaar s^2 von Pb^{2+} spielt hierbei eine große Rolle. Experiment und Theorie zeigen, dass Atombewegungen in PbQ den Anstieg der Bandlücke verstärken. Dieser Effekt kann für Elemente mit gefüllten s^2 -Orbitalen, die als inertes Elektronenpaar dienen, mit dem Konzept der „Emphasis“ nach Bozin beschrieben werden.^[56]

Emphasis beschreibt die steigende Strukturverzerrung von Pb^{2+} aus seinem hochsymmetrischen Grundzustand bei Erwärmung. Solch ein Phänomen ist ungewöhnlich, da eine Strukturänderung bei Erwärmung normalerweise aus einem Zustand niedriger Symmetrie in einen Zustand hoher Symmetrie führt. Das Gegenteil ist bei PbQ der Fall. Die Entfernung des Pb^{2+} vom Zentrum des Oktaeders ist eine dynamische lokale Symmetrierniedrigung (ähnlich einem ferroelektrischen Zustand), die in den binären Bleichalkogeniden bei steigender Temperatur auftritt.^[56,57] Ursprünglich wurde angenommen, dass diese Materialien eine ideale, nichtverzerzte Kochsalz-Struktur annehmen. Tatsächlich scheint jedoch eine lokale Verzerrung vorzuliegen. Basierend auf den folgenden intuitiven Argumenten senkt das Verhalten von Pb^{2+} in PbQ die Energie des s^2 -Zustandes an der Valenzbandkante und führt zusätzlich zu einem Anstieg der Bandlücke mit der Temperatur.

Inerte Elektronenpaare haben bei Elementen der Hauptgruppe 13, 14 und 15 einen dominanten Effekt und spielen bei den chemischen Eigenschaften dieser Elemente und ihren Verbindungen eine große Rolle. Das inerte Elek-

tronenpaar ist formal ein s-Valenzelektronenpaar (s^2), das immer schwerer zu entfernen (ionisieren) ist, wenn wir in der Gruppe im p-Block hinabgehen. Zum Beispiel wird dieses Elektronenpaar in Gruppe 13 stabiler wenn das Element schwerer wird. Daher ist In^+ stabiler als Ga^+ , und Tl^+ ist die stabilste Konfiguration. Dieselben Argumente gelten für die Gruppe 14 und 15, in denen Pb^{2+} und Bi^{3+} so stabile Elektronenpaare besitzen, dass es sehr schwer ist, Pb^{4+} - bzw. Bi^{5+} -Verbindungen zu bilden – dies ist nur in Kombination mit sehr elektronegativen Elementen (F, O) möglich. Die große Stabilität des s^2 -Paares der schweren Hauptgruppenelemente wird relativistischen Effekten zugeschrieben, welche die Größe des s-Orbitals verkleinern und es näher an den Atomkern bringen.

Das inerte s^2 -Elektronenpaar verhält sich in Abhängigkeit der lokalen Koordination unterschiedlich. Es kann entweder stereoaktiv sein, indem es einen eigenen Raum um das Metall herum einnimmt, oder es kann effektiv „verschwinden“ und inaktiv sein, wenn das Metall eine ausgeprägte oktaedrische Koordination einnimmt. Wenn es stereoaktiv ist, resultiert eine starke lokale Verzerrung am Metall, verbunden mit einer Erniedrigung der lokalen Symmetrie.^[58–61] Diese Verzerrung senkt die Energie des Orbitals signifikant.^[62,63] Einfache Betrachtungen der Ligandenfeldeffekte zeigen, dass die Abstoßung der umgebenden Liganden geringer ist als im Fall des inaktiven s^2 -Elektronenpaares, dem die Liganden keinerlei Raum zugestehen. Dies ist für ML_6 -Fragmente in Abbildung 5 gezeigt. In einem ML_6 -Fragment mit oktaedrischer

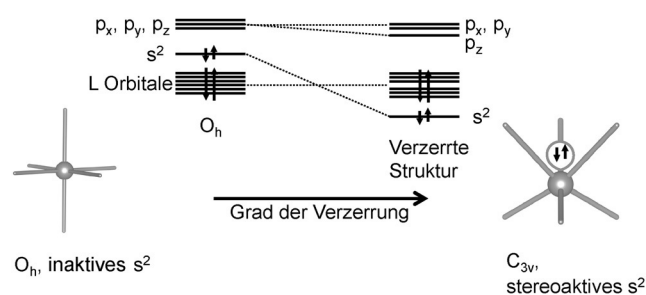


Abbildung 5. ML_6 -Fragmente mit s^2 -Elektronenpaar am Metall M. In der oktaedrischen Form (O_h) erfährt das s^2 -Orbital die größte Repulsion von den Liganden L und bildet den höchstbesetzten Zustand. Die p_x , p_y - und p_z -Orbitale von M sind die niedrigsten unbesetzten Zustände. Im verzerrten Zustand mit C_{3v} -Symmetrie müssen die Liganden Platz für das stereoaktive s^2 -Orbital machen. Dies führt zu einer Strukturverzerrung und vermindert die Abstoßung der Liganden, was gleichzeitig den s^2 -Zustand energetisch signifikant stabilisiert. Zwischen diesen Grenzfällen gibt es ein Kontinuum an Energien, und die Energie des s^2 -Orbitals sinkt mit steigendem Verzerrungsgrad.

Koordination (O_h) und inaktivem Elektronenpaar sind die M-L-Bindungen länger als in einem verzerrten Polyeder. Die Verzerrung unter Bildung einer [3+3]-Koordination entsteht durch das Vorliegen eines stereoaktiven Elektronenpaares. Wenn die Struktur sich langsam von idealer O_h -Symmetrie zu einem hier willkürlich gewählten Zustand mit C_{3v} -Symmetrie verzerrt, sinkt die Energie des s^2 -Orbitals. Während sich die tatsächliche Orbitalkonfiguration je nach Punktgruppe unterscheiden wird, ist die Absenkung der s^2 -Energie unabhängig von der Richtung der Verzerrung.

Es ist interessant, Trends verschiedener Verbindungen zu vergleichen, in denen das inerte s^2 -Elektronenpaar stereoaktiv oder inaktiv ist. Wenn die Liganden um M schwerer werden, entsteht die Tendenz, eine Struktur mit hoher lokaler Symmetrie und inaktivem Elektronenpaar zu bilden. Während Bi_2S_3 eine orthorhombische Struktur aufweist, zeigt Bi_2Se_3 rhomboedrische Symmetrie. SnSe ist orthorhombisch und SnTe demgegenüber kubisch. Rhomboedrisches GeTe steht kubischem SnTe entgegen, und PbO ist tetragonal verzerrt, wohingegen PbS kubische Symmetrie hat. In Bi_2S_3 , GeTe , SnSe und PbO ist das Metall verzerrt und nicht oktaedrisch koordiniert. Einfache Größenargumente nach Pauling^[64] können dieses Verhalten nicht erklären; die inerten Elektronenpaare sind eindeutig aktiv. In der hoch symmetrischen Koordination von Bi_2Se_3 , PbTe , SnTe und PbS ist die Energie des s^2 -Zustandes erhöht und entspricht nahezu oder komplett dem höchsten besetzten Zustand. In einem Halbleiter wird der s^2 -Zustand somit, analog zum höchsten besetzten Orbital des Beispiels in Abbildung 5, die Kante des Valenzbandes bilden (siehe Abbildung 6).

Die Frage, ob das Elektronenpaar von Tl, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi aktiv sein wird oder nicht, hat grundlegende Konsequenzen für die Struktur und die elektronischen Eigenschaften der Materialien. In Halbleitern mit diesen Elementen führt Stereoaktivität zu einer energetischen Stabilisierung von s^2 und zu einer größeren Bandlücke (Abbildung 5). Dies erklärt, warum in Bi_2S_3 eine Bandlücke von 1.3 eV vorliegt, während nur 0.5 bis 0.6 eV zu erwarten wären, wenn sich die höher symmetrische rhomboedrische Struktur von Bi_2Se_3 gebildet hätte. Wir können viele dieser Beispiele aufzählen: Die Bandlücke von orthorhombischem Sb_2Se_3 ist mit 1.1 eV ziemlich groß, während die Te-Verbindung Sb_2Te_3 nur 0.11 eV aufweist. Orthorhombisches SnSe hat eine Bandlücke von 0.8 eV und kubisches SnTe eine von 0.15 eV. In beiden Beispielen bilden Sb_2Se_3 und SnSe verzerrte Strukturen, und es liegen stereoaktive Elektronenpaare an Sb^{3+} und Sn^{2+} vor. Sb_2Te_3 und SnTe zeigen perfekt oktaedrische Koordination in den rhomboedrischen und kubischen Strukturen.

Diese außergewöhnlichen Trends der Bandlücken in PbTe , SnTe , Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 sind repräsentativ für eine andere Konsequenz des Einflusses des inerten Elektronenpaares. Generell lässt sich in ähnlichen Verbindungen der Trend ablesen, dass die Bandlücke verkleinert, wenn die Größe und das Gewicht des Metallatoms aufgrund steigender Orbitalwechselwirkungen V ansteigen. Dies zeigt sich in vielen Halbleitern, in denen keine inerten Elektronenpaare vorhanden sind. Die Bandlücken sind in SnTe und Sb_2Te_3 kleiner als in den schwereren Homologen PbTe und Bi_2Te_3 . Warum ist dies der Fall? Die Antwort liegt erneut in der Energetik des s^2 -Paares. In den kleineren Sn- oder Sb-Atomen liegt die Energie des s^2 -Orbitals höher als in Pb und Bi. Dies hebt die Energie des Valenzbandes an und verringert so die Bandlücke. Des Weiteren führt die steigende Temperatur in PbQ zu lokaler Stereoaktivität des Elektronenpaares^[56] und resultiert in einer niedrigeren Energie des s-Bandes und einem effektiven Anstieg von E_g .

Ein intuitives Verständnis der inerten s^2 -Elektronenpaare kann genutzt und mit anderen Trends aus diesem Artikel kombiniert werden, um Ideen für die Entwicklung neuer

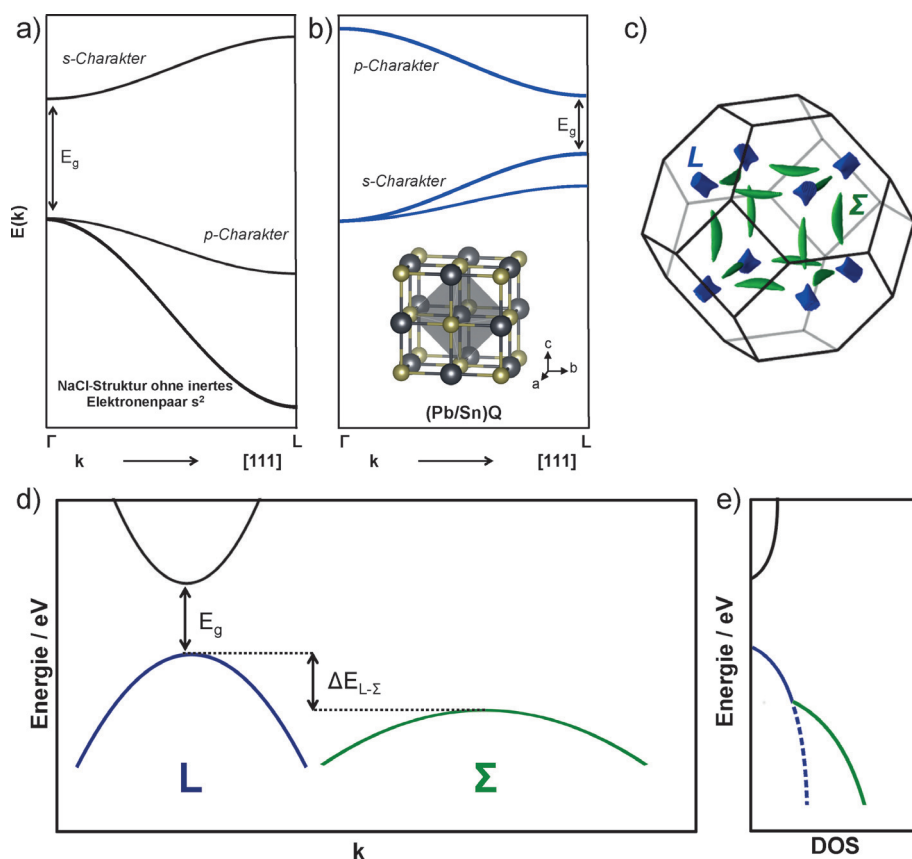


Abbildung 6. Bandkanten für a) Pb/Sn-freie Materialien in Kochsalz-Struktur und b) Pb/Sn-Chalkogenide. Während in (a) das Maximum des Valenzbandes am Γ -Punkt ist und ein p-Band in Richtung des L-Punktes bergab verläuft, führen die Elektronenpaare $5s^2$ und $6s^2$ dazu, dass das Valenzband s-Charakter hat und ein Maximum am L-Punkt aufweist. c) Brillouin-Zone für die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Fermi-Fläche für das L- und Σ -Valenzband. Energetische Bandkonfiguration (d) und Zustandsdichte DOS (e) des L- und Σ -Valenzbandes von SnTe und PbTe. Wenn die Energielücke $\Delta E_{L-\Sigma}$ kleiner wird (etwa $k_B T$ bis $2 k_B T$ um E_F), entsteht eine für thermoelektrische Eigenschaften nützliche Bandkonvergenz. In Sn-Verbindungen ist $\Delta E_{L-\Sigma}$ größer, da die $5s^2$ -Orbitale weniger kontrahiert sind und somit besser zu einem breiten Band überlappen.

Thermoelektrika zu entwickeln. In der Tat ist die steigende Bandlücke in Bleichalkogeniden (zum Teil aufgrund der Stereoaktivität von s^2) ein Hauptgrund, warum diese Materialien bei hohen Temperaturen so gute Thermoelektrika sind: aufgrund unterdrückter bipolarer Leitung und konvergierender Bänder (siehe Abbildung 6). Weitere Beispiele, um Bandlücken zu kontrollieren, beinhalten die Zintl-Phasen $\text{Ca}_5\text{M}_2\text{Sb}_6$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$),^[29] in denen Unterschiede in der Elektronegativität die Bandlücken und die Elektronenbeweglichkeit beeinflussen. Auch in AgBiSe_2 führt eine Dotierung mit eher ionischen Halogen-Anionen zu Veränderungen in E_g .^[65]

2.4. Komplexe Fermi-Flächen: Entartung, Anisotropie und Bandkonvergenz

Eine hohe Bandentartung N_v ist ein wichtiger Faktor für gute thermoelektrische Materialien aufgrund des Qualitätsfaktors in Gleichung (2). Für eine Fermi-Fläche mit vielen Energietälern (Minima oder Maxima eines Bandes) wird eine

hochleitende Fermi-Fläche benötigt, die Taschen in Positionen niedriger Symmetrie aufweist – vorzugsweise abseits des Γ -Punktes (Zentrum der Brillouin-Zone). Band-Extrema am Γ -Punkt haben den niedrigsten Entartungsgrad N_v und sind daher weniger vorteilhaft.^[66] Eine steigende Leitfähigkeit bei Vorliegen vieler Täler kann dadurch erklärt werden, dass bei konstantem Volumen der Fermi-Fläche eine größere Oberfläche vorhanden ist. Anisotrope Fermi-Flächen^[67] (sogar in kubischen Materialien) oder verbundene Pfade^[68–71] in der Fläche können denselben Effekt haben und den Qualitätsfaktor durch eine erhöhte Beweglichkeit steigern, bei gleichzeitiger Senkung der effektiven Masse der Ladungsträger m_l^* .^[72] Diese komplexen Fermi-Flächen können in anisotropen Materialien genutzt werden, da die Richtung mit erhöhter Mobilität (niedrige m_l^*) voraussichtlich die ideale Richtung für thermoelektrischen Transport darstellt.^[66]

Unglücklicherweise führt die typische ionische Konfiguration – Leitungsband mit kationischem s-Orbital-Charakter und Valenzband mit anionischem p-Orbital-Charakter – zu direkten Bandlücken am Γ -Punkt (Abbildung 6b). Wie in Abbildung 2 gezeigt, liegt dies am vom Γ -Punkt bergauf laufenden s-

Band, während die p-Zustände von Γ bergab verlaufen. In MgO (Kochsalz-Struktur) wird das Valenzband durch O-2p-Zustände gebildet, die aufgrund von V_{ppo} -Wechselwirkung zu einer abfallenden Energie des Bandes von Γ zu L führt, d. h. in [111]-Richtung. Das Leitungsband besteht hauptsächlich aus Mg-3s-Zuständen und verläuft bergauf (siehe Abbildung 2). Dies führt zu einer direkten Bandlücke am Γ -Punkt, die in den meisten Materialien mit NaCl-Struktur zu finden ist.

In Pb^{2+} - und Sn^{2+} -Verbindungen verändert das inerte s^2 -Elektronenpaar die energetische Situation beider Bänder und schiebt die Bandlücke weg vom Γ -Punkt. Das gefüllte s^2 -Orbital ist nun energetisch an der Kante des Valenzbandes und führt zu einer bindenden Wechselwirkung bei Γ und zu einer antibindenden Wechselwirkung bei L. In anderen Worten: Das inerte Elektronenpaar führt zu einem Valenzband am L-Punkt mit vorwiegend s-Orbital-Charakter (siehe Abbildung 5 und 6a). Dies weicht vom Σ -Band ab, das anionischen p-Charakter aufweist (siehe partielle DOS, Abbildung 7).^[73] Weiterhin erklärt dies, warum die Energielücke $\Delta E_{L-\Sigma}$ für SnTe im Vergleich zu PbTe größer ist, da der s-Zustand von Sn bei höheren Energien liegt.^[74–76] Die s-Zustände der Kat-

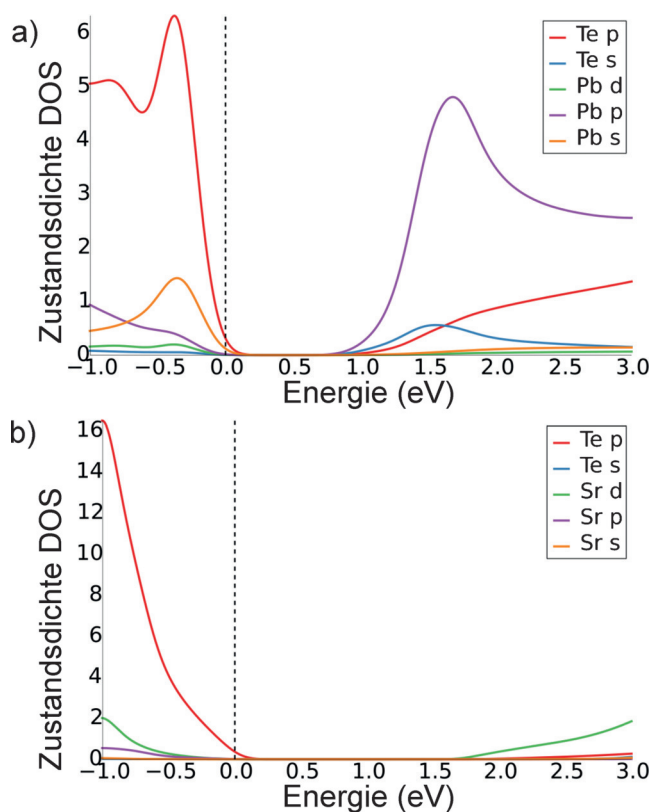


Abbildung 7. Berechnete orbitalprojizierte partielle Zustandsdichten von PbTe (a) und SrTe (b) an der Valenz- und Leitungsbandkante. Aufgrund der geringeren Elektronegativitätsdifferenz in PbTe sind Pb-s-Zustände im Valenzband zu sehen (Γ - zu L-Band). Die Wechselwirkungen zwischen Sr^{2+} und Te^{2-} sind weniger kovalent und das Valenzband besteht daher hauptsächlich aus Te-Zuständen. Die Berechnungen erfolgten mittels der „Materials Project Database“^[79] und Dichtefunktionaltheorie in der „Generalized Gradient Approximation“ (GGA) und Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)-Formulierung ohne Spin-Bahn-Kopplung (SOC).^[80] SOC kann wichtig sein bei schwereren Elementen wie Te und Pb, aber beeinflusst die hier angeführte qualitative Diskussion nicht.

ionen sind gefüllt und liegen daher energetisch von den p-Zuständen entfernt. Das Leitungsband hat nun vorwiegend den p-Orbital-Charakter der Kationen und fällt energetisch von Γ nach L ab, was in einer direkten Bandlücke bei L anstelle von Γ mit $N_V = 4$ führt. Dieses außergewöhnliche Verhalten aufgrund der inertten Elektronenpaare kann auch in transparenten, leitenden Oxiden gefunden werden, wo die besten Lochbeweglichkeiten in s^2 -basierten Materialien erreicht werden, welche nicht durch die niedrige Mobilität im O-2p-Band begrenzt sind.^[77]

Das Valenzband entlang der Σ -Line hat in PbQ einen Entartungsgrad von $N_V = 12$, was zu besonders guten thermoelektrischen Eigenschaften in hochdotierten lochleitenden Materialien führt.^[6] Die zwölf länglichen Σ -Taschen in der Fermi-Fläche bilden sich separat von vier L-Tälern aus (Abbildung 6c). Bei steigender Temperatur bewegt sich das Valenzband am L-Punkt (Abbildung 6) in die Nähe des Σ -Bandes und führt zu Bandkonvergenz (separate Bänder mit Minima/Maxima bei derselben Energie) und einem Anstieg des effektiven Bandentartungsgrades. Während es schwer ist, N_V eines Materials zu verändern (da dies eine Veränderung

der Symmetrie und Struktur mit sich bringt), ermöglicht die Konvergenz unterschiedlicher Bänder ein größeres kombiniertes N_V (siehe Abbildung 6d,e).^[6,17,78] Im Fall von PbTe konvergieren die beiden Valenzbänder bei ca. 700 K,^[54] was zu einem effektiven Bandentartungsgrad von 12 bis 16 mit hoher thermoelektrischer Gütezahl führt.^[6]

Bandkonvergenz kann durch Substitution mit Kationen wie Sr^{2+} und Mg^{2+} in PbTe^[3,81] und PbSe^[82,83] erzeugt werden. Substitution von Pb mit Sr erzeugt einen Anstieg der Bandlücke zwischen dem L-Band und dem Leitungsband, was gleichzeitig die Energielücke $\Delta E_{L,\Sigma}$ verkleinert. Dies kann mithilfe der berechneten Zustandsdichten für PbTe und SrTe (Abbildung 7) erklärt werden. Die geringere Elektronegativitätsdifferenz zwischen Pb und Te (kleineres A) und das Vorhandensein des inertten Elektronenpaares führt zu Pb-Zuständen im Valenzband. Dagegen verhält sich SrTe (A und E_g sind groß) eher wie ein komplett ionisches System, in dem das Valenzband ausschließlich aus Te-p-Zuständen besteht und ein Valenzbandmaximum bei Γ auftritt. Substitution von Pb mit Sr resultiert in einer größeren effektiven Polarität A , was zu einer Störung der Dispersion des s^2 -Bandes (W_{VB}) führt und somit die Bandlücke vergrößert (siehe Abbildung 2c,d). Damit nähert sich das L-Band dem Σ -Band an und erzeugt schon bei niedrigen Temperaturen eine effektivere Bandkonvergenz. Die Bänder am Σ -Punkt haben Te-p-Charakter, und eine Substitution der Kationen führt nicht zu signifikanten Veränderungen. Erhöhung der Bandkonvergenz durch Substitution von Pb mit elektropositiven Elementen ohne s^2 -Paar wurde für Mg-dotiertes PbTe^[84] und Hg/Cd-dotiertes SnTe^[75,76,85] erfolgreich demonstriert. Theoretisch konnte gezeigt werden,^[86] dass die in festen Lösungen von binären Chalkogeniden auftretenden Änderungen der Orbitalwechselwirkungen Auswirkungen auf die Bandkonvergenz haben. Neue Pfade zum Erlangen hoher thermoelektrischer Effizienz sind somit möglich. Diese Einflüsse der Zusammensetzung auf die Bandkonvergenz wurden bereits in Materialien wie Chalkopyriten^[87,88] und $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$ ^[89,90] experimentell nachgewiesen.

3. Chemische Bindung und Phononentransport

Niedrige Wärmeleitfähigkeiten des Gitters κ_L sind essentiell, um hohe thermoelektrische Gütezahlen zu erreichen. In den letzten Jahrzehnten lag besonders eine Reduktion von κ_L , die auf propagierenden Gitterschwingungen beruht, im Fokus der Forschung. Wir möchten den Leser hier gerne auf umfangreiche Übersichten zu Mikro- und Nanostrukturierung von Kanatzidis und Mitarbeitern verweisen.^[21,26] Die durch Elektronen transportierte Wärme kann einfach mithilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes ($\kappa_e = L \sigma T$) geschätzt werden, solange kein signifikanter Einfluss von Minoritätsladungen vorhanden ist. Die Lorenz-Zahl L kann mit einer Ungenauigkeit von 20 % durch den Seebeck-Koeffizienten bestimmt werden.^[91] Im vorliegenden Abschnitt werden wir uns um das Verständnis bemühen, wie chemische Bindungen den Phononentransport und somit κ_L beeinflussen können, um einfache und intuitive Strategien für thermoelektrische Materialien zu entwickeln.

3.1. Bindungsstärke

Es gibt viele Ansätze, um den Einfluss leicht messbarer intrinsischer Materialparameter (z. B. Kristallstruktur, Elastizitätskonstante) auf κ_L zu quantifizieren. In Erweiterung der ursprünglichen Arbeiten von Schlömann^[92] und, etwas neuer, von Slack,^[93] Klemens,^[94] Julian^[95] und Toberer^[96] zeigt ein Fokus auf akustische Phononen, dass die Wärmeleitfähigkeit κ_L durch die durchschnittliche Masse M , die Elastizitätskonstante über die mittlere Schallgeschwindigkeit v_m und den Grüneisen-Parameter γ , das mittlere Volumen pro Atom V und die Zahl an Atomen pro primitiver Elementarzelle N beeinflusst wird [Gleichung (6)].^[96]

$$\kappa_L \sim \frac{M v_m^3}{T V^{2/3} \gamma^2} \left(\frac{1}{N^{1/3}} \right) \quad (6)$$

Ein Anstieg von N in einem Festkörper kreiert ganz intuitiv eher vertrackte Transportpfade für Gitterschwingungen und führt zu einer Reduktion von κ_L , weil mehr Streumöglichkeiten vorhanden sind und somit Phononen mit kürzerer Wellenlänge verlangsamt werden. Wenn N sehr groß wird, liegt ein komplett amorphes Material vor, und die Schallgeschwindigkeit wird zur wichtigsten Eigenschaft. Damit erreicht die Wärmeleitfähigkeit ein konstantes Minimum; sie wird daher oft minimale thermische Leitfähigkeit genannt [Gleichung (7)].^[97]

$$\kappa_L \sim 1.2 \frac{k_B v_m}{V^{2/3}} \quad (7)$$

Über die Gleichungen (6) und (7) hinaus gibt es unterschiedliche empirische Ansätze, um ein intuitives Verständnis für κ_L zu erlangen. Zum einen zeigen die Beobachtungen von Ioffe et al.^[98] einen Abfall der Wärmeleitfähigkeit bei zunehmender Ionizität der Bindungen. Des Weiteren konnte Spitzer^[99] eine Korrelation zwischen der ansteigenden Koordinationszahl (CN) einer Kristallstruktur und einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit aufdecken. Diese eher qualitativen Beziehungen sind unglaublich wertvoll bei der Suche und Entwicklung thermoelektrischer Materialien mit niedrigen Gitterwärmeleitfähigkeiten. Auch wenn es auf den ersten Blick nicht so erscheinen mag, haben diese Beziehungen ein gemeinsames Motiv: Sie verbinden die Wärmeleitfähigkeit des Gitters mit der Stärke chemischer Bindungen eines Festkörpers. In den folgenden Abschnitten versuchen wir, ein intuitives Verständnis davon zu vermitteln, wie genau die Stärke einer Bindung – und darüber κ_L – durch den Charakter der chemischen Bindung beeinflusst wird. Hierfür werden wir die mittleren kristallographischen Bindungslängen als einfache Metrik verwenden.

Die Abhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit von der Schallgeschwindigkeit ist in Abbildung 8 für binäre Materialien in der Zinkblende-Struktur (T_d -Symmetrie, CN=4) und in der Kochsalz-Struktur (O_h -Symmetrie, CN=6) zu sehen. Der Einfluss von v_m auf κ_L kann verstanden werden, indem das vereinfachte Bild eines Gitters von Atomen (der Masse M), verbunden über Bindungen mit einer Federkonstante k , herangezogen wird. Die Geschwindigkeit der Git-

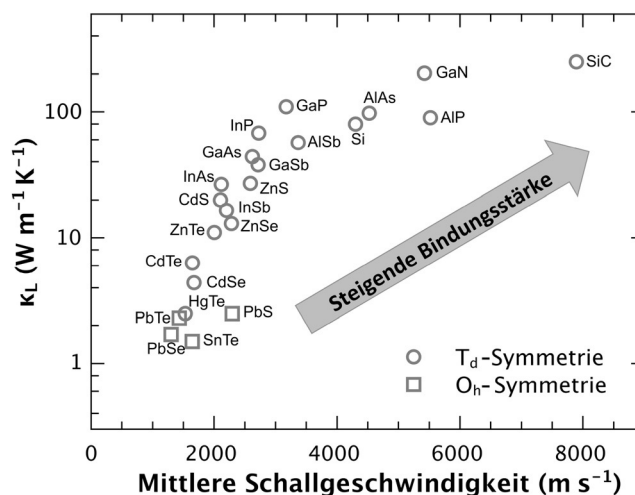


Abbildung 8. Abhängigkeit κ_L von der mittleren Schallgeschwindigkeit in typischen binären Materialien mit Zinkblende-Struktur (T_d -Symmetrie, CN=4) und Kochsalz-Struktur (O_h -Symmetrie, CN=6). Steigende Bindungsstärken führen zu höheren Schallgeschwindigkeiten und erhöhen die Wärmeleitfähigkeit des Gitters. Experimentelle Daten entnommen aus Lit. [78, 93, 96, 98, 99, 101–123].

terschwingungen in diesem Gitter ist über die Schallgeschwindigkeit messbar ($v_m \sim \sqrt{k/M}$).^[100] Intuitiv sollten Materialien mit geringerer Bindungsstärke (verknüpft mit k) und schwereren Atomen niedrigere Schallgeschwindigkeiten haben. Während die Atommasse leicht bestimmbar ist, ist die Stärke einer Bindung komplizierter zu quantifizieren, da sie sowohl von der Größe und Masse der Atome als auch von der Natur der chemischen Bindung abhängt.

Die Elastizitätskonstanten eines Materials – unter anderem der Kompressionsmodul – hängen von der Stärke der Bindungswechselwirkungen ab. Empirische Berechnungen zeigen, dass ein Anstieg der Bindungslänge aufgrund von chemisch weicheren Bindungen zu einem Abfall des Kompressionsmoduls in Materialien führt.^[105, 124] Des Weiteren konnten sowohl Downs et al.^[125] als auch Hoffmann und Ashcroft^[126] zeigen, dass eine Kompression von chemischen Bindungen durch äußeren Druck auf ein Material die vorhandenen Bindungen gleichzeitig kovalenter und auch stärker werden lässt. Daher ist es zulässig, Atomabstände zu nutzen, um die Stärke von Bindungswechselwirkungen in Halbleitern abzuschätzen. Dies konnte für Oxide qualitativ gezeigt werden.^[127] Stärkere Bindungen (d. h. kleinere Bindungslängen) erhöhen die Schallgeschwindigkeit und somit auch die Wärmeleitfähigkeit des Gitters. Abbildung 9 illustriert die Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlichen binären und ternären Materialien in der Zinkblende-, Kochsalz- und Cäsiumchlorid-Struktur als Funktion ihrer mittleren kristallographischen Bindungslängen.

Da die Bindungsstärke auch mit der Ionizität und der Koordinationszahl korreliert werden kann, sind die von Ioffe^[98] und Spitzer^[99] experimentell beobachteten Abhängigkeiten von κ_L erklärbar. Eine steigende Koordinationszahl führt normalerweise zu einem Anstieg der Atomabstände aufgrund von elektrostatischer Abstoßung im Gitter. Gene-

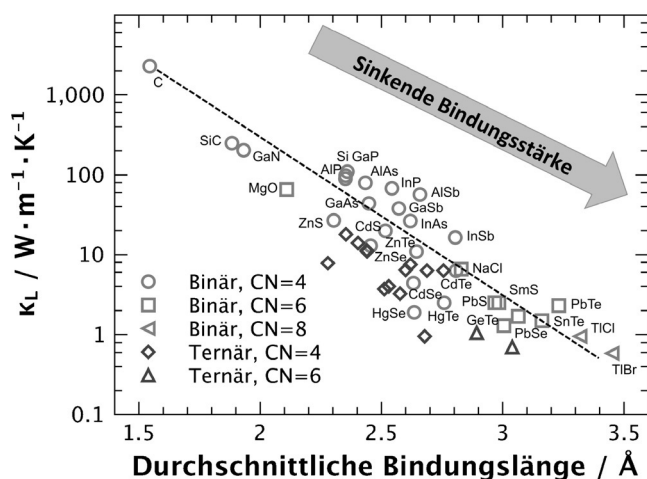


Abbildung 9. Die Gitterwärmeleitfähigkeit sinkt mit steigender mittlerer kristallographischer Bindungslänge in binären und ternären Materialien in der Zinkblende- (CN=4), Kochsalz- (CN=6) und Cäsiumchlorid-Struktur (CN=8). Die gestrichelte Linie dient als Anhaltspunkt. Eine sinkende Bindungslänge verringert die Bindungsstärke und somit auch die Schallgeschwindigkeit v_m . Die höheren Koordinationszahlen in NaCl- und CsCl-Strukturen führen zu größeren Atomabständen und somit zu niedrigeren κ_L . Lit. [98, 99, 108–110, 112–123, 128–135] wurden verwendet, um κ_L zu erhalten. Die mittleren Bindungslängen wurden der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) entnommen.

rell tendieren aufgrund der Madelung-Konstante eher ionische Festkörper dazu, in Materialien mit hoher Koordinationsasymmetrie zu kristallisieren,^[44] was zu längeren Bindungen und niedrigerer κ_L führt. Der Einfluss des Schmelzpunktes auf die Wärmeleitfähigkeit^[136] kann demnach ebenfalls auf die Stärke der Bindung zurückgeführt werden, da niedrige Bindungsstärken oft zu niedrigen Schmelzpunkten führt.

Kürzlich haben Lee et al.^[137] die Unterschiede von κ_L in unterschiedlichen thermoelektrischen Materialien mit Zinkblende- und Kochsalz-Struktur über die Bindungswechselwirkungen erklärt. Resonanz der Bindungswechselwirkungen scheint die Wärmeleitfähigkeit der Materialien in der Kochsalz- im Vergleich zur Zinkblende-Struktur zu verringern. Jedoch besagt die zweite Regel von Pauling, dass die Bindungsstärke mit der Koordinationszahl abnimmt^[138, 139] und der beobachtete Trend im Endeffekt auf die mittlere Bindungslänge zurückzuführen ist. Dies erscheint intuitiv nachvollziehbar, da für tetraedrische Koordination eine dichtere Packung von Atomen zu erwarten ist als für oktaedrische oder höhere Koordination. Die dichtere Packung impliziert ein steiferes Gitter und somit hohe Phononen-Geschwindigkeiten. Zusammenfassend sind „weiche Gitter“ durch hohe Atommassen und im Schnitt hohe Koordinationszahlen (sechs oder mehr) gekennzeichnet. In diesen Strukturen sind Phononen-Geschwindigkeiten sehr gering, was die Wärmeausbreitung behindert.

3.2. Anharmonizität

Während die mittlere Bindungslänge eines Materials eine geeignete intuitive Messgröße ist, um Wärmeleitfähigkeiten abzuschätzen, werden Anharmonizitäten der Gitterschwingungen hierdurch nicht ausreichend beschrieben. In einigen Materialien entsteht ein niedriges κ_L hauptsächlich durch hohe Grüneisen-Parameter [Gl. (6)], eine Größe der Anharmonizität der Schwingungen.^[140] Zum Beispiel führen Unterschiede im Grüneisen-Parameter γ in Abbildung 9 zu der beobachteten Streuung.^[141] Der Grüneisen-Parameter wird als Änderung der Phononenfrequenz beschrieben und ist eine Funktion des Volumens V , des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_T , der Wärmekapazität C_V und des Kompressionsmoduls G nach $\gamma = \frac{\alpha_T G V}{C_V}$.^[140]

Wie kann Anharmonizität chemisch verstanden werden? Sie ist eine Größe, welche die Asymmetrie einer harmonischen Schwingung eines Atoms um seine Position beschreibt. Vibratorische Asymmetrie impliziert die Möglichkeit, ein Atom entlang einer Richtung zu bewegen, ohne starke Repulsion durch die Umgebung zu erfahren und die Struktur dadurch zu destabilisieren. Solch eine Asymmetrie ist vorwiegend in weichen oder nicht sehr dicht gepackten Gittern vorzufinden, in denen Platz vorhanden ist, um den Atomen asymmetrische Schwingungen und Bewegungen zu ermöglichen. Abbildung 10 zeigt diese Entwicklung anhand asymmetrischer Bindungszustände. Je höher die Asymmetrie, desto größer der Grüneisen-Parameter.

Die Grüneisen-Parameter für ausgewählte binäre und ternäre Materialien sind in Abbildung 11 gezeigt und eine γ^{-2} -Abhängigkeit [Gl. (6)] ist eindeutig ersichtlich. Generell haben Festkörper mit höherer Koordinationszahl eine größere Anharmonizität. Dies erklärt die höheren Grüneisen-Parameter für Materialien mit Kochsalz- im Vergleich zu Zinkblende-Struktur.^[142] Die meisten Materialien mit tetraedrischer Umgebung haben aus diesem Grund ähnlich nied-

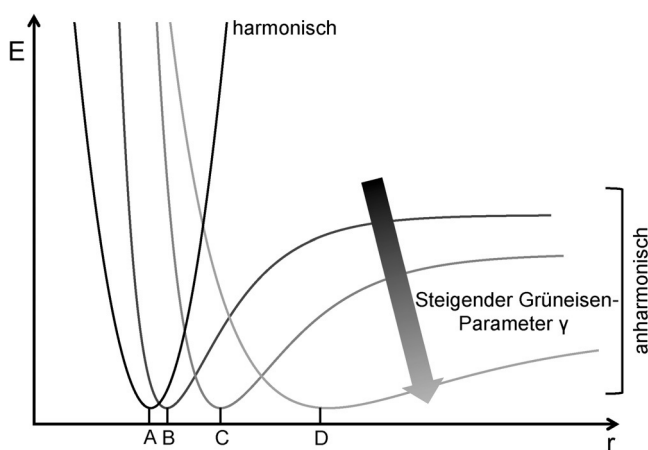


Abbildung 10. Auftragung der anharmonischen potentiellen Energie als Funktion einer atomaren Ortsvariablen r für vier Arten hypothetischer Atome. Kurve A repräsentiert ein leichtes Atom mit idealer harmonischer Oszillation. Die Kurven B, C und D geben ansteigende Radien und Massen von Atomen wieder. Hieraus resultiert ein stärker anharmonisches Verhalten. Bei ansonsten gleichen Parametern hat die Struktur mit Atom D die niedrigste Wärmeleitfähigkeit κ_L .

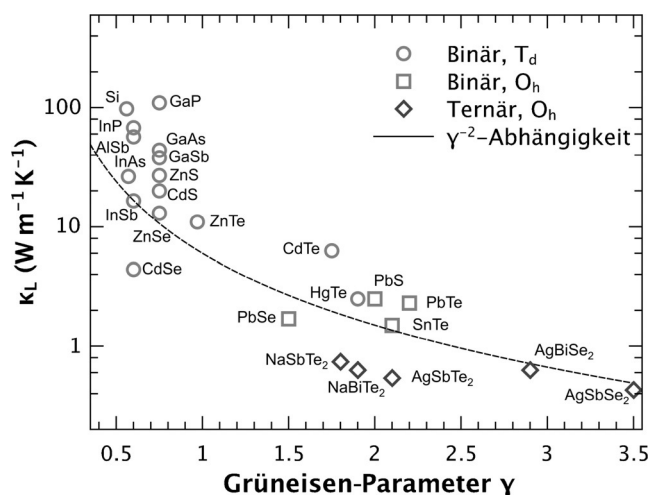


Abbildung 11. Einfluss von γ auf κ_L in Materialien mit Zinkblende- (T_d) und Kochsalz-Struktur (O_h). Die meisten Materialien in Tetraedersymmetrie haben niedrige γ . Materialien mit hoher Kernladungszahl Z und oktaedrisch koordinierten Strukturen haben höhere γ -Werte. Lit. [78, 93, 96, 99, 101–104, 106, 107, 143] wurden verwendet, um γ - und κ_L -Daten zu erhalten.

rige γ . Die hohen Anharmonizitäten in ABX_3 -Verbindungen mit „Kochsalz-Struktur“ wurden ausgiebig von Nielsen et al.^[143] theoretisch und experimentell untersucht (siehe Abbildung 11).

Auch Materialien mit hoher Kernladungszahl Z haben hohe Grüneisen-Parameter – möglicherweise aufgrund der kontrahierten s-Orbitale. Da Anharmonizität durch lokale Verzerrungen der Atomanordnung aufgrund des inerten Elektronenpaares die thermische Expansion und somit den Grüneisen-Parameter beeinflussen.^[143] Ein ähnliches Verhalten wurde schon von Skoug und Morelli in Materialien mit Elektronenpaaren am Antimon gefunden.^[144, 145] Wolverson und Mitarbeiter konnten theoretisch bestätigen, dass die Stereoaktivität eines Elektronenpaares die Anharmonizität in Cu_3SbSe_4 , $CuSbSe_2$ und Cu_3SbSe_3 beeinflusst und zu ungewöhnlich niedrigen Wärmeleitfähigkeiten in diesen ternären Cu-Sb-Se-Halbleitern führt.^[146] Die Strukturverzerrung aufgrund des Elektronenpaares ist ein wichtiger Faktor für den außergewöhnlich hohen Grüneisen-Parameter von SnSe.^[147]

3.3. Phononenstreuung durch Unordnung und chemische Verspannung

Alternativ kann zur Senkung der Wärmeleitfähigkeiten die mittlere freie Weglänge der Phononen durch das Einführen von zusätzlichen Streuzentren (d.h. Defekte und Änderungen am Gefüge) verringert werden. Die Verwendung von Streuung an Korngrenzen durch Nanostrukturierung und veränderte Grenzflächen ist effektiv, um die mittlere freie Weglänge langwelliger (niederfrequenter) Phononen zu verringern, und führt zu niedriger κ_L .^[4, 148–154] Weiterhin ist Punktdefektstreuung ein effektiver Ansatz, um hochfre-

quente Phononen, die meist nicht durch Phonon-Phonon-Wechselwirkungen beeinflusst werden, zu streuen.^[151, 155, 156] Die Punktdefektstreuung wurde sehr erfolgreich in vielen thermoelektrischen Materialklassen verwendet, einschließlich Heusler-Verbindungen,^[157] Skutterudite,^[158, 159] Bleitellurid^[160] und $Si_{1-x}Ge_x$.^[111, 161] Dieser Streumechanismus begründet sich in Feldfluktuationen durch unterschiedliche Massen oder Verspannungen.^[162, 163] Zum Beispiel spielt in Legierungen aus $Si_{1-x}Ge_x$ ^[111, 161] und in der Zintl-Phase $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ^[164, 165] der Massenkontrast eine zentrale Rolle und senkt die Wärmeleitfähigkeit. In anderen Materialien hingegen können die Strukturchemie und die lokale Bindungsumgebung einen viel stärkeren Einfluss einnehmen.

In der festen Lösung $Cu_2ZnGeS_{4-x}Se_x$ wird die Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch Verspannungen reduziert. Diese Verspannungen treten aufgrund lokaler Unordnung auf.^[166] Die Variation des Ionenradius und der Bindungsstärke zwischen Se und S führen zu Änderungen der Bindungslänge und -winkel (Abbildung 12). Es ist generell zu erwarten, dass Variationen in den Bindungswechselwirkungen aufgrund unterschiedlicher Bindungsstärken, Bindungslängen und -winkel immer zu Veränderungen des lokalen Kompressi-

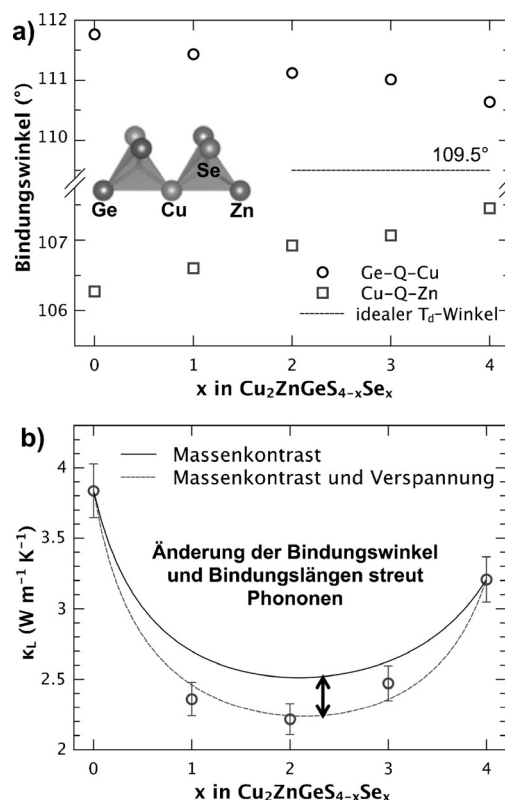


Abbildung 12. a) Ausgewählte Cu-Q-Zn- und Ge-Q-Cu-Bindungswinkel ($Q = S, Se$) in $Cu_2ZnGeS_{4-x}Se_x$. Das Motiv zeigt die tetraedrische Koordination dieser Chalkopyrit-Strukturen. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien und Wechselwirkungen verändern sich die Bindungswinkel und -längen bei Substitution von S durch Se. b) Der Massenkontrast und die entstehende Verspannung resultieren in erhöhter Phononenstreuung und verringern die Wärmeleitfähigkeit.^[166]

onsmoduls führen und schlussendlich durch größere Verspannungen zu Punktdefektstreuung führen.^[167]

Der Effekt der Bindungsstärke und -winkel auf κ_L wurde ursprünglich in der festen Lösungen $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeSe}_4$ ^[168] aufgezeigt und später auch in $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$.^[169] Die beiden Verbindungen haben eine Gemeinsamkeit: allgemeine kristallographische Positionen. Diese sind nötig, um lokale Verspannungen zu ermöglichen und Punktdefektstreuung zu erzeugen. Dagegen würde bei ausschließlich speziellen Lagen keine Veränderung der Bindungswinkel und somit kein signifikanter Einfluss von Verspannungen auftreten. Dieser Ansatz der Substitution eröffnet neue Wege, um thermische Transporteigenschaften zu verändern und kann weiterhin die elektronischen Eigenschaften verbessern, wenn die verwendeten Elemente mit Bedacht gewählt werden.

Schlussendlich kann eine Verspannung auch durch Nanostrukturierung mittels Fremdphasen erreicht werden. Eine „endotaxiale“ Anordnung von Nanokristallen in einer Matrix resultiert in verspannten Grenzflächen, weil beide Strukturen versuchen, ihre Gitter anzugleichen, um dadurch die freie Energie zu verringern. Die entstehenden Bindungen an der Grenzfläche können zusätzlich Scherstrukturen und somit weitere Verspannungen bilden. Diese Phänomene werden in Übersichtsartikeln^[23,24] ausführlich besprochen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ein vereinfachter Molekülorbital-Ansatz beschreibt, wie Wechselwirkungen im Festkörper die elektronischen Energien beeinflussen. Dies gibt einem ein intuitives Hilfsmittel an die Hand, um wichtige elektronische Parameter wie Bandlücke, effektive Masse und Bandentartungsgrad zu verstehen. Dieses vereinfachte Verständnis zeigt, wie Bindungslängen die elektronischen und thermischen Transporteigenschaften beeinflussen können. Beispielsweise implizieren längere Bindungen schwächere chemische Bindung, und ein weiches, eher anharmonisch schwingendes Gitter führt zu niedriger Wärmeleitfähigkeit. Trends physikalischer Eigenschaften in festen Lösungen können dadurch erklärt werden, dass sich Kovalenz, Bindungslänge und Bindungsstärke eines Materials verändern und zusätzlich eine lokale Verspannung und Unordnung auftreten kann. Ein Einblick in s- und p-artige Wechselwirkungen, speziell in Verbindungen mit s^2 -Elektronenpaaren, führt zu einem besseren Verständnis der elektronischen Struktur von Festkörpern und des Einflusses chemischer Effekte durch Substitution.

Dieser chemische Ansatz, lokale Bindungswechselwirkungen zu betrachten, zeigt neue Strategien auf, um Materialien für thermoelektrische oder andere Halbleiteranwendungen zu entwickeln oder zu verbessern.

Danksagung

W.G.Z. und G.J.S. bedanken sich beim Solid-State Solar-Thermal Energy Conversion Center (S3TEC), ein Energy Frontier Research Center, finanziert vom U.S. Department of Energy, Office of Science, Basic Energy Sciences (Award no.

DE-SC0001299). Theoretische und Zustandsdichterechnungen für dieses Projekt wurden durch das Materials Project getätigt, unterstützt vom Department of Energy Basic Energy Sciences Program (Grant No. EDCBEE, DOE Contract DE-AC02-05CH11231). G.H. dankt der Europäischen Union für die finanzielle Unterstützung (Marie Curie Career Integration (CIG) grant HTforTCOs PCIG11-GA-2012-321988). M.G.K. dankt dem Office of Science Basic Energy Sciences, Department of Energy für die finanzielle Unterstützung (Grant DE-SC0014520). Wir bedanken uns bei Dr. Gregor Kieslich (Cambridge University) und Riley Hanus (Northwestern University) für die hilfreichen Kommentare und Diskussionen. W.G.Z. bedankt sich bei Christian Schneider, Manuel Weiß, Kai Weldert und Kaija Schäpe für die Korrektur der deutschen Übersetzung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6826–6841
Angew. Chem. **2016**, 128, 6938–6954

- [1] C. B. Vining, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 83–85.
- [2] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook—Macro to Nano*, CRC, Boca Raton, **2006**.
- [3] 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.
- [4] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 466–479.
- [5] Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 6124–6135.
- [6] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, *Nature* **2011**, 473, 66–69.
- [7] K. S. Weldert, W. G. Zeier, T. W. Day, M. Panthöfer, G. J. Snyder, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12035–12040.
- [8] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, T. Day, G. J. Snyder, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 422–425.
- [9] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, *Dalton Trans.* **2007**, 2099–2107.
- [10] G. Nolas, J. Cohn, J. Dyck, C. Uher, J. Yang, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 1–6.
- [11] B. Sales, D. Mandrus, R. Williams, *Science* **1996**, 272, 1325–1328.
- [12] E. S. Toberer, M. Christensen, B. Iversen, G. Snyder, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 075203.
- [13] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 624–634.
- [14] D. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Science* **2000**, 287, 1024–1027.
- [15] F. J. DiSalvo, *Science* **1999**, 285, 703–706.
- [16] H. J. Goldsmid, *Applications of Thermoelectricity*, Butler & Tanner, London, **1960**.
- [17] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder, *Mater. Today* **2011**, 14, 526–532.
- [18] G. S. Nolas, J. Poon, M. G. Kanatzidis, *MRS Bull.* **2006**, 31, 199–205.
- [19] Y. Pei, A. D. LaLonde, H. Wang, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7963–7969.
- [20] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 105–114.
- [21] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8616–8639; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8768–8792.
- [22] C. Wood, *Rep. Prog. Phys.* **1988**, 51, 459–539.
- [23] J. He, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, *Mater. Today* **2013**, 16, 166–176.
- [24] L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 251–268.

- [25] H. Wang, Y. Pei, A. D. Lalonde, G. J. Snyder in *Thermoelectr. Nanomater. Springer Ser. Mater. Sci.* 182 (Hrsg.: K. Koumoto, T. Mori), Springer, Berlin, **2013**, S. 3–32.
- [26] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 648–659.
- [27] G. S. Pomrehn, A. Zevalkink, W. G. Zeier, A. van de Walle, G. J. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3422–3426; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3490–3494.
- [28] E. S. Toberer, S. R. Brown, T. Ikeda, S. M. Kauzlarich, G. J. Snyder, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 062110.
- [29] A. Zevalkink, G. S. Pomrehn, S. Johnson, J. Swallow, Z. M. Gibbs, G. Je, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2091–2098.
- [30] A. Zevalkink, E. S. Toberer, T. Bleith, E. Flage-Larsen, G. J. Snyder, *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 013721.
- [31] A. Zevalkink, E. S. Toberer, W. G. Zeier, E. Flage-Larsen, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 510–518.
- [32] A. Zevalkink, W. G. Zeier, G. Pomrehn, E. Schechtel, W. Tremel, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9121–9128.
- [33] A. Zevalkink, W. G. Zeier, E. Cheng, G. J. Snyder, J.-P. Fleurial, S. Bux, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5710–5717.
- [34] Y. Pei, Z. M. Gibbs, A. Gloskovskii, B. Balke, W. G. Zeier, G. J. Snyder, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400486.
- [35] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum, New York, **1964**.
- [36] K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* **1984**, *15*, 173–255.
- [37] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846–878; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871–906.
- [38] M.-H. Whangbo, E. Canadell, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 965–1034.
- [39] G. S. Rohrer, *Structure and Bonding in Crystalline Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **2001**.
- [40] W. A. Harrison, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 2161–2169.
- [41] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [42] W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 2121–2132.
- [43] K. Li, Y. Li, D. Xue, *Funct. Mater. Lett.* **2012**, *05*, 1260002.
- [44] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, New York, **1987**.
- [45] G. A. Slack in *Handb. Thermoelectr.* (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, **1995**, S. 407–440.
- [46] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Status Solidi* **1975**, *68*, 405–419.
- [47] H. Wang, J. Wang, X. Cao, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3169–3174.
- [48] R. J. Korkosz, T. C. Chasapis, S. Lo, J. W. Doak, Y. J. Kim, C. Wu, E. Hatzikraniotis, T. P. Hogan, D. N. Seidman, C. Wolverton, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3225–3237.
- [49] W. G. Zeier, C. P. Heinrich, T. Day, C. Panithipongwut, G. Kieslich, G. Brunklaus, G. J. Snyder, W. Tremel, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1790–1794.
- [50] H. Wang, X. Cao, Y. Takagiwa, G. J. Snyder, *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 323–329.
- [51] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 1882–1906.
- [52] W. G. Zeier, J. Schmitt, G. Hautier, U. Aydemir, Z. M. Gibbs, C. Felser, G. J. Snyder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [53] Y. P. Varshni, *Physica* **1967**, *34*, 149–154.
- [54] Z. M. Gibbs, H. Kim, H. Wang, R. L. White, F. Drymiotis, M. Kaviani, G. J. Snyder, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 262109.
- [55] K. Syassen, N. E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 4052–4059.
- [56] E. S. Bozin, C. D. Malliakas, P. Souvatzis, T. Proffen, N. A. Spaldin, M. G. Kanatzidis, S. J. L. Billinge, *Science* **2010**, *330*, 1660–1663.
- [57] S. Kastbjerg, N. Bindzus, M. Søndergaard, S. Johnsen, N. Lock, M. Christensen, M. Takata, M. A. Spackman, B. B. Iversen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5477–5483.
- [58] L. M. Schoop, L. Muehler, C. Felser, R. J. Cava, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5479–5483.
- [59] M. Miao, J. Brgoch, A. Krishnapriyan, A. Goldman, J. A. Kurzman, R. Seshadri, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8183–8189.
- [60] N. A. Spaldin, S. Cheong, R. Ramesh, *Phys. Today* **2010**, *63*, 38–34.
- [61] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 164–170.
- [62] A. Walsh, D. J. Payne, R. G. Egdell, G. W. Watson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4455–4463.
- [63] A. Walsh, G. W. Watson, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1422–1428.
- [64] U. Waghmare, N. Spaldin, H. Kandpal, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 125111.
- [65] S. N. Guin, V. Srihari, K. Biswas, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 648–655.
- [66] M. G. Kanatzidis in *Semicond. Semimetals. Recent Trends Thermoelectr. Mater. Res. I* (Hrsg.: T. M. Tritt), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 51–100.
- [67] D. Parker, A. F. May, D. J. Singh, *arXiv* **2015**, 37831, arXiv:1505.03379.
- [68] D. Parker, X. Chen, D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 146601.
- [69] Z. M. Gibbs, H. Zhu, G. Li, G. Hautier, A. Jain, K. Persson, G. Ceder, G. J. Snyder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [70] X. Chen, D. Parker, D. J. Singh, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3168.
- [71] N. A. Mecholsky, L. Resca, I. L. Pegg, M. Fornari, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 155131.
- [72] D. I. Bile, G. Hautier, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese, P. Ghosez, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 1–5.
- [73] U. Waghmare, N. Spaldin, H. Kandpal, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 164–170.
- [74] R. F. Brebrick, A. J. Strauss, *Phys. Rev.* **1963**, *131*, 104–110.
- [75] G. Tan, F. Shi, W. Doak, H. Sun, L. Zhao, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 267–277.
- [76] G. Tan, L. D. Zhao, F. Shi, J. W. Doak, S. H. Lo, H. Sun, C. Wolverton, V. P. Dravid, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7006–7017.
- [77] G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese, X. Gonze, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2292.
- [78] Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2085–2089.
- [79] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, et al., *APL Mater.* **2013**, *1*, 011002.
- [80] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [81] Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, X. Shi, S. Iwanaga, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5674–5678.
- [82] H. Wang, Z. M. Gibbs, Y. Takagiwa, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 804–811.
- [83] Y. Lee, S.-H. Lo, J. Androulakis, C.-I. Wu, L.-D. Zhao, D.-Y. Chung, T. P. Hogan, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5152–5160.
- [84] L. D. Zhao, H. J. Wu, S. Q. Hao, C. I. Wu, X. Y. Zhou, K. Biswas, J. Q. He, T. P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, et al., *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3346–3355.
- [85] M. Zhou, Z. M. Gibbs, H. Wang, Y. Han, C. Xin, L. Li, G. J. Snyder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20741–20748.
- [86] H. Zhu, W. Sun, R. Armiento, P. Lazic, G. Ceder, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 082107.
- [87] J. Zhang, R. Liu, N. Cheng, Y. Zhang, J. Yang, C. Uher, X. Shi, L. Chen, W. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3848–3853.
- [88] W. G. Zeier, H. Zhu, Z. M. Gibbs, G. Ceder, W. Tremel, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 10189–10194.
- [89] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 166601.
- [90] V. K. Zaitsev, E. N. Tkalenko, E. N. Nikitin, *Sov. Phys. Solid State* **1969**, *11*, 221–224.
- [91] H.-S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G. J. Snyder, *APL Mater.* **2015**, *3*, 041506.

- [92] G. Liebfried, E. Schlömann, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.* **1954**, 4, 71.
- [93] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, 34, 321–335.
- [94] P. G. Klemens in *Thermal Conductivity* (Hrsg.: R. P. Tye), Academic Press, London, **1969**.
- [95] C. L. Julian, *Phys. Rev.* **1965**, 137, A128–A137.
- [96] E. S. Toberer, A. Zevalkink, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15843–15852.
- [97] A. F. May, G. J. Snyder in *Thermoelectrics Handbook: Thermoelectrics and its Energy Harvesting* (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, **2012**.
- [98] A. V. Ioffe, *Sov. Phys. Solid State* **1963**, 5, 2446–2447.
- [99] D. P. Spitzer, *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, 31, 19–40.
- [100] J. Yang in *Therm. Conduct. Prop. Appl.* (Hrsg.: T. M. Tritt), Kluwer/Plenum, New York, **2004**, S. 1–20.
- [101] L. Garbato, A. Rucci, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 61, 542–544.
- [102] „High lattice thermal conductivity“: D. T. Morelli, G. A. Slack in *High Thermal Conductivity in Materials*, Springer, New York, **2005**, S. 37–64.
- [103] G. D. Khattak, H. Akbarzadeh, P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 2911–2915.
- [104] G. A. Slack, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, **1979**.
- [105] L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 7988–7991.
- [106] D. H. Parkinson, J. E. Quarrington, *Proc. Phys. Soc.* **1954**, 67, 569–579.
- [107] H. Wang, Y. Pei, A. D. Lalonde, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1366–1370.
- [108] P. D. Maycock, *Solid-State Electron.* **1967**, 10, 161.
- [109] E. F. Steigmeier, I. Kudman, *Phys. Rev.* **1963**, 132, 508–512.
- [110] E. Steigmeier, I. Kudman, *Phys. Rev.* **1966**, 141, 767–774.
- [111] E. F. Steigmeier, B. Abeles, *Phys. Rev.* **1964**, 136, 1149–1155.
- [112] M. G. Holland, *Phys. Rev.* **1964**, 134, A471–A480.
- [113] A. V. Ioffe, A. F. Ioffe, *Sov. Phys. Solid State* **1960**, 2, 719–728.
- [114] A. I. Zaslavskii, V. M. Sergeeva, I. A. Smirnov, *Sov. Phys. Semicond.* **1961**, 2, 2565.
- [115] H. Weiss, *Ann. Phys.* **1959**, 4, 121–124.
- [116] A. Amith, I. Kudman, E. F. Steigmeier, *Phys. Rev.* **1965**, 138, A1270–A1276.
- [117] E. I. Gavrilitsa, S. I. Radautsan, *Phys. Status Solidi* **1967**, 19, 609–611.
- [118] R. O. Carlson, *Phys. Rev.* **1958**, 111, 476–478.
- [119] I. Kudman, E. F. Steigmeier, *Phys. Rev.* **1964**, 122, A1665–A1667.
- [120] G. Busch, E. F. Steigmeier, *Helv. Phys. Acta* **1961**, 34, 1–28.
- [121] F. D. Rosi, E. F. Hockings, N. E. Lindenbald, *RCA Rev.* **1961**, 22, 82–121.
- [122] E. D. Devyatkov, V. P. Zhuze, A. V. Golubkov, V. M. Sergeeva, I. A. Smirnov, *Sov. Phys. Solid State* **1964**, 6, 343–346.
- [123] R. A. H. Hamilton, J. E. Parrott, *Phys. Lett.* **1969**, 29, 29–31.
- [124] B. Xu, Q. Wang, Y. Tian, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 3068.
- [125] G. V. Gibbs, F. C. Hill, M. B. Boisen, R. T. Downs, *Phys. Chem. Miner.* **1998**, 25, 585–590.
- [126] W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3620–3642; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3694–3717.
- [127] I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1973**, 29, 266–282.
- [128] L. D. Dudkin, A. P. Ostranitz, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1959**, 124, 94.
- [129] D. B. Gasson, P. J. Holmes, I. C. Jennings, B. R. Marathe, J. E. Parrott, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, 23, 1291.
- [130] E. F. Hockings, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 10, 341.
- [131] K. Masumoto, S. Isomura, W. Goto, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 1939.
- [132] A. V. Petrov, E. L. Shtrum, *Sov. Phys. Solid State* **1962**, 4, 1061.
- [133] F. D. Rosi, J. P. Dismukes, E. F. Hockings, *Electr. Eng.* **1960**, 79, 450.
- [134] S. M. Zalar, I. B. Cadoff, *Trans. AIME* **1962**, 224, 436.
- [135] R. J. Gummow, I. Sigalas, *Int. J. Thermophys.* **1987**, 8, 607–620.
- [136] R. W. Keyes, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 564–567.
- [137] S. Lee, K. Esfarjani, T. Luo, J. Zhou, Z. Tian, G. Chen, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3525.
- [138] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010–1026.
- [139] F. C. Hawthorne, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, 50, 481–510.
- [140] D. K. C. MacDonald, S. K. Roy, *Phys. Rev.* **1955**, 97, 673–676.
- [141] J. Yan, P. Gorai, B. Ortiz, S. Miller, S. A. Barnett, T. Mason, E. S. Toberer, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 983–994.
- [142] D. T. Morelli, V. Jovovic, J. P. Heremans, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 16–19.
- [143] M. D. Nielsen, V. Ozolins, J. P. Heremans, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 570–578.
- [144] E. Skoug, D. Morelli, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 235901.
- [145] W. Lai, Y. Wang, D. T. Morelli, X. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 3648–3657.
- [146] Y. Zhang, E. Skoug, J. Cain, V. Ozoliņš, D. Morelli, C. Wolverton, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 054306.
- [147] a) 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; b) L.-D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, *Science*, **2016**, 351, 141–144.
- [148] S. Johnsen, J. He, J. Androulakis, V. P. Dravid, I. Todorov, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3460–3470.
- [149] Y. Pei, N. A. Heinz, A. LaLonde, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3640–3645.
- [150] P. F. P. Poudeu, J. D’Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3835–3839; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3919–3923.
- [151] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5147–5162.
- [152] W. G. Zeier, A. LaLonde, Z. M. Gibbs, C. P. Heinrich, M. Panthöfer, G. J. Snyder, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7147–7154.
- [153] W. G. Zeier, A. Zevalkink, E. Schechtel, W. Tremel, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9826–9830.
- [154] G. Kieslich, I. Veremchuk, I. Antonyshyn, W. G. Zeier, C. S. Birkel, K. Weldert, C. P. Heinrich, E. Visnow, M. Panthöfer, U. Burkhardt, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 15399–15403.
- [155] J. Callaway, H. C. Baeyer, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 1149–1154.
- [156] J. Callaway, *Phys. Rev.* **1959**, 113, 1046–1051.
- [157] J. Yang, G. P. Meisner, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 1140–1142.
- [158] Z. Zhou, C. Uher, A. Jewell, T. Caillat, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 235209.
- [159] G. Meisner, D. Morelli, S. Hu, J. Yang, C. Uher, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 3551–3554.
- [160] G. T. Alekseeva, B. A. Efimova, L. M. Ostrovskaya, O. S. Se-rebryannikova, M. I. Tsypin, *Sov. Phys. Semicond.* **1971**, 4, 1122–1125.
- [161] B. Abeles, *Phys. Rev.* **1963**, 131, 1906–1911.
- [162] B. R. Ortiz, H. Peng, A. Lopez, P. A. Parilla, S. Lany, E. S. Toberer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 19410–19423.
- [163] P. G. Klemens, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **1955**, 68, 1113–1128.
- [164] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S. M. Haile, G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1860–1864.
- [165] E. S. Toberer, A. F. May, B. C. Melot, E. Flage-Larsen, G. J. Snyder, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1046–1054.
- [166] C. P. Heinrich, T. W. Day, W. G. Zeier, G. J. Snyder, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 442–448.

- [167] H. Wang, J. Wang, X. Cao, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 3169–3174.
- [168] W. G. Zeier, Y. Pei, G. Pomrehn, T. Day, N. A. Heinz, C. P. Heinrich, G. J. Snyder, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 726–732.
- [169] Y. Li, T. Zhang, Y. Qin, T. Day, G. J. Snyder, X. Shi, L. Chen, *J. Appl. Phys.* **2014**, 116, 203705.
- [170] P. K. de Boer, *Am. J. Phys.* **1999**, 67, 443–445.
- Eingegangen am 7. September 2015
Online veröffentlicht am 25. April 2016



2016. 282 Seiten, ca. 150 Abbildungen.
Gebunden. € 79,00
ISBN: 978-3-527-33441-4

CARSTEN SUNTROP

Chemiestandorte

Markt, Herausforderungen
und Geschäftsmodelle

**Ein Muss für jedermann aus dieser
Branche!**

Das Buch nimmt mit seinen Autoren aus Wissenschaft, Beratung und Praxis die Herausforderung an, das Thema Chemiestandorte aus verschiedenen Perspektiven transparent zu machen und gibt dem Leser die Möglichkeit, aus bereits gemachten Erfahrungen zu lernen und über aktuelle Erkenntnisse aus Marktstudien und Einzelfallstudien neue Ideen zu gewinnen.

Es beinhaltet eine systematische Aufarbeitung der Entwicklung neuer Konzepte für Chemiestandorte und präsentiert unter anderem folgende Thematiken:

Strukturierung der Chemiestandorte, Marktanalyse, Betreibermodelle und Herausforderungen des Standortbetriebes, Unternehmensentwicklungsprozesse, Management und Vermarktung eines Chemiestandortes, Kaufen und Verkaufen von Chemiestandorten und Besonderheiten und erfolgskritische Eigenschaften von Chemiestandorten.

Visit www.wiley-vch.de

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim
Tel. +49 (0) 62 01-60 64 00 • Fax +49 (0) 62 01-60 61 84
E-mail: service@wiley-vch.de

WILEY-VCH